

2/104

CATEDRA DE TERMOLOGIA

**Estudio sobre los potenciales de flujo
y sedimentación. Aplicación a las
propiedades electrocinéticas del
cuarzo y la fluorita de
Sierra Albarrana (Córdoba).**

FERNANDO GONZALEZ CABALLERO

R = 24.806

UNIVERSIDAD DE GRANADA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO SOBRE LOS POTENCIALES DE FLUJO Y SEDIMENTACION.
APLICACION A LAS PROPIEDADES ELECTROKINETICAS DEL
CUARZO Y LA FLUORITA DE SIERRA ALBARRANA (CORDOBA).

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA	
GRANADA	
N.º Documento	<u>615374245</u>
N.º Copia	<u>615374245</u>

UNIVERSIDAD DE GRANADA

Facultad de Ciencias

Fecha -1 JUN. 1974

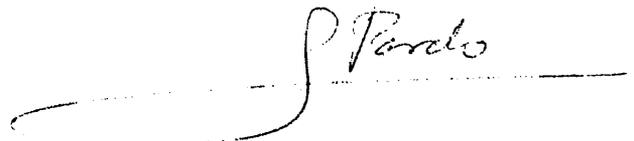
Nº de expediente 2.244

Memoria presentada por:
FERNANDO GONZALEZ CABALLERO
para optar al Grado de
Doctor en Ciencias
Sección de Físicas

GERARDO PARDO SANCHEZ, CATEDRÁTICO DE TERMOLOGÍA Y DIRECTOR
DEL DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS DE
LA UNIVERSIDAD DE GRANADA,

CERTIFICO: Que la presente Memoria "Estudio sobre los potenciales de flujo y sedimentación. Aplicación a las propiedades electrocinéticas del cuarzo y la fluorita de Sierra Albarrana (Córdoba)", ha sido realizada bajo mi dirección en el Departamento de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, por el Licenciado D. Fernando González Caballero y constituye su Tesis para optar al Grado de Doctor en Ciencias, Sección de Físicas.

Y para que conste, en cumplimiento de la Legislación vigente, presento ante la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada la referida Tesis Doctoral, firmando el presente certificado en Granada a treinta de Mayo de mil novecientos setenta y cuatro.

A handwritten signature in cursive script, reading "Gerardo Pardo", is written over a horizontal line. The signature is positioned in the lower right quadrant of the page.

La presente Memoria ha sido realizada en los laboratorios de la Cátedra de Termología del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias.

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento al Prof. Pardo Sanchez por su apoyo incondicional desde los primeros días en que planeamos esta investigación, así como por su amistosa dirección, que ha sido factor decisivo en esta etapa de mi formación universitaria.

A mi compañero del Departamento, José Morales Bruque, debo el reconocimiento de mi admiración y gratitud por su labor durante la realización de esta Memoria. El sólo ha sabido comunicar en todo momento eso que es tan necesario en toda investigación que es el "espíritu de equipo".

Doy las gracias al Dr. Román Roldán, del Departamento de Física, y al Dr. García-Cervigón, del Departamento de Mineralogía y Cristalografía por su colaboración, el primero, en el diseño de los circuitos de disparo del cronómetro digital y el segundo por la realización de los diagramas espectrográficos de los minerales. Así mismo, a D. Eladio Liñán, del Departamento de Paleontología, que nos proporcionó las muestras mineralógicas que hemos utilizado.

Estoy muy agradecido a todo el equipo de la "Estación de Ensayo y Valoración de Minerales" de Nancy (Francia), por ha-

berme permitido pasar una temporada en sus laboratorios. Los Drs. Houot, Casesé y Smani me prestaron una ayuda que para mí ha sido muy valiosa.

Finalmente quiero poner de manifiesto mi grati tud a D. Miguel Cabrerizo y D. Arturo Molina por su colaboración en la construcción de las células de medida que hemos uti lizado y a mi hermano Javier Gonzalez Caballero por su valiosa ayuda en la realización de los dibujos de esta Memoria.

A MIS PADRES Y A MI ESPOSA,
QUE TANTO ME HAN ALENTADO
DURANTE LA REALIZACION DE
ESTA MEMORIA.

I N D I C E

I N D I C E

I.	INTRODUCCION	
I.1	Justificación	2
I.2	Objeto	4
I.3	Orientación del trabajo	5
II.	FENOMENOS ELECTROKINETICOS. CONSIDERACIONES TEORICAS.	
II.1	Introducción	9
II.2	La doble capa eléctrica	9
II.2.1.	Introducción	9
II.2.2.	Métodos de investigación de los fenómenos electroquímicos en las interfases	19
II.2.3.	Potenciales de interfase	24
II.2.4.	Teoría cinética de la doble capa iónica	29
II.3	Efecto de las condiciones de experimentación sobre la estructura de la doble capa eléctrica. Clasificación de los electrolitos.	47
II.4	Determinación del punto de carga nula	52
II.5	Aplicación a los fenómenos electrocinéticos	55
II.5.1.	Introducción	55
II.5.2.	Potenciales de flujo	58

II.5.3	Potencial de sedimentación	62
II.6	Termodinámica de los fenómenos electrocinéticos	65
III.	MÉTODOS EXPERIMENTALES	
III.1	Materiales	73
III.1.1	Minerales	73
III.1.2	Reactivos químicos	77
III.2	Métodos experimentales	78
III.2.1	Método de medida de potencial de flujo	78
III.2.1.1	Descripción de los aparatos	78
III.2.1.2	Método operativo	83
III.2.2	Método de medida de potencial de sedimentación	89
III.2.2.1	Dispositivo para medida de potencial de sedimentación	89
III.2.2.2	Dispositivo para el estudio de la densidad de partículas en el tubo de sedimentación	94
III.2.2.3	Dispositivo para la medida de tiempos	102
III.2.2.3.1	Descripción y funcionamiento de los circuitos de disparo del cronómetro digital	104
III.2.2.4	Método operativo	107

IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES

IV.1	Resultados obtenidos con el método de medida de potencial de sedimentación	113
IV.1.1	Introducción	113
IV.1.2	Relación entre la densidad de partículas y el potencial de sedimentación	114
IV.1.3	Relación entre el potencial de sedimentación y tamaño de las partículas	121
IV.1.4	Potencial zeta del vidrio Pirex	123
IV.2	Resultados obtenidos con el método de medida de potencial de flujo	
IV.2.1	Introducción	125
IV.2.2	Vidrio Pirex	126
IV.2.2.1	Efecto de la concentración de electrolitos sobre ζ	126
IV.2.2.2	Determinación del punto de carga nula	133
IV.2.3	Cuarzo	136
IV.2.3.1	Efecto de los electrolitos sobre ζ	136
IV.2.3.2	Determinación del punto de carga nula	154
IV.2.4	Fluorita	
IV.2.4.1	Efecto de los electrolitos sobre ζ	161
IV.2.4.2	Determinación del punto de carga nula	182

V. DISCUSION

V.1	Crítica de los resultados obtenidos con el método de potencial de sedimentación	186
V.1.1	Factores que afectan la reproducibilidad de las medidas	186
V.1.2	Densidad de partículas y potencial de sedimentación	200
V.1.3	Potencial zeta del vidrio Pyrex. Discusión de los resultados	202
V.2	Discusión de los resultados obtenidos con el método de potencial de flujo	
V.2.1	Precisión de las medidas. Conductividad superficial	208
V.2.2	Discusión de los resultados obtenidos con vidrio Pyrex	214
V.2.3	Cuarzo	220
V.2.3.1	Origen de la carga superficial. Iones determinantes del potencial	220
V.2.3.2	Influencia de los electrolitos sobre la doble capa eléctrica del cuarzo	225
V.2.3.3	Estructura de la interfase en ausencia de adsorción específica	233
V.2.4	Fluorita	240

V.2.4.1	Influencia de los electrolitos sobre la doble capa eléctrica de la fluorita	244
V.2.4.2	Mecanismo de generación de la carga su- perficial	250
VI.	CONCLUSIONES	257
VII.	BIBLIOGRAFIA	

I. INTRODUCCION

I. INTRODUCCION

I.1.- JUSTIFICACION

El trabajo que presentamos en esta Memoria inicia en el Departamento de Física una línea de investigación en Termodinámica de superficies. En ella nos preocupa fundamentalmente la base científica de la tecnología de los procesos de tratamiento de minerales, cuya finalidad es su beneficio y explotación. En concreto, pretendemos analizar los aspectos fundamentales de la flotación de distintas especies mineralógicas, que están íntimamente conectados con las propiedades físicas y la conducta físico-química de las especies que se vayan a ensayar.

Durante muchos años, las investigaciones llevadas a cabo para una mejor comprensión de los procesos de flotación se han realizado con mucho empirismo. En la actualidad, la metodología empleada ha cambiado fundamentalmente y las investigaciones que se realizan en este sentido utilizan, en la medida de lo posible, los resultados de la física del estado sólido y de la fisicoquímica de superficies ya que, como han indicado investigadores de tan amplia experiencia y autoridad como Aplan y Fuerstenau (1), De Bruyn y Agar (2), Sutherland, WarK (3), Gaudin (4), etc, éste es el único cami

no que no conduce a interpretaciones fantásticas de un fenómeno tan importante desde el punto de vista económico.

En el estudio del mecanismo fundamental de la adsorción de un colector sobre la superficie de un mineral que está en disolución acuosa, y mediante la cual se hace hidrófoba dicha superficie, hay que tener en cuenta una gran cantidad de factores físico - químicos que dan cuenta de dicho proceso y justifican la adsorción. En este sentido, está suficientemente demostrado (Cases(5)) que el conocimiento del signo y del valor de la carga superficial es primordial, es decir, que la interacción normal entre la cabeza polar del ión colector y la superficie del mineral es, en parte, de origen electrostático. Esto, sin embargo, no es general y hay casos en que la contribución electrostática es despreciable frente al término que representa la afinidad de la cabeza polar del colector por la superficie del mineral.

Los minerales cuya carga superficial influye mucho en las condiciones de su flotación son, a pesar de ello, numerosos y ésta es la razón del por qué hemos elegido como primera etapa de nuestra investigación un estudio completo, tanto desde el punto de vista fundamental como aplicado, de unos métodos que nos permitan el control de la evolución de la

carga superficial en función de las condiciones impuestas a nuestro sistema.

Este trabajo, naturalmente, se complementa con otro que se realiza actualmente en el Departamento y que aborda los problemas relacionados con la afinidad de los colectores hacia la superficie del mineral y su repercusión en las experiencias de flotación, realizadas en células del tipo Hallimond.

La importancia del control de la carga superficial no se debe sólo a su utilidad en los procesos de flotación de minerales, sino a otras muchas operaciones industriales, tales como la clarificación de aguas efluentes, filtración, separación de medios densos, etc., en los cuales la eficiencia del proceso está muy influida por la aglomeración o dispersión de las partículas; todos estos procesos son, desde luego, extraordinariamente importantes en relación a la descontaminación de aguas.

I.2.- OBJETO

El presente trabajo tiene por objeto la realización de métodos de medida de potencial electrocinético y el análisis de las propiedades electrocinéticas de superficies mineralógicas inmersas en disoluciones acuosas. Concretamente, he

mos realizado dos métodos de medida y, después de normalizar los resultados experimentales, hemos hecho un estudio de las propiedades electrocinéticas de unas muestras cristalinas de cuarzo y fluorita de la Sierra Albarrana (Córdoba).

I.3.- ORIENTACION DEL TRABAJO

La primera parte de nuestro trabajo está dedicada a exponer de modo breve, pero lo más completo posible, todos los fundamentos teóricos que nos sirven, tanto para la mejor comprensión del fenómeno electrocinético en sí, como para disponer de una base en la que fundamentar la justificación y posterior interpretación de los resultados experimentales obtenidos. En este sentido, hemos de indicar que existe buena bibliografía sobre el tema, dada la importancia que, desde un punto de vista tecnológico, tienen todas estas cuestiones.

El tercer Capítulo de la presente Memoria está dedicado a la descripción de los dos métodos experimentales que hemos puesto a punto y con los cuales hemos obtenido los resultados que presentamos en el Capítulo cuarto. Creemos necesario justificar también la elección de la esencia de ambos métodos para nuestro trabajo.

Como se indica en el apartado II.6, existe una equivalencia

en cuanto a la información que se puede obtener de los cuatro métodos electrocinéticos. Cada uno de ellos, sin embargo, tiene sus características particulares que lo hacen apto para problemas específicos. En un principio, la sencillez aparente del montaje y la belleza de un fenómeno físico tan básico nos inclinaron a iniciar el estudio de los potenciales de sedimentación. Posteriormente la experiencia nos confirmó las grandes dificultades que éste método lleva inherentes y justificó la escasez de datos experimentales que existe sobre este tema, lo cual justifica ampliamente el que hagamos su análisis. Paralelamente, nuestra revisión de la bibliografía existente sobre el tema nos llevó a la conclusión de que la base del método idóneo para realizar las medidas necesarias a nuestros fines es la que utiliza la medida de potenciales de flujo, y por ello fué éste el método diseñado y utilizado con preferencia.

Con ambos métodos de medida hemos abordado el estudio de las propiedades electrocinéticas del vidrio Pirex y de unas muestras seleccionadas de cuarzo y fluorita. Respecto del vidrio Pirex hemos de decir que la interfase vidrio-agua es una de las más y mejor estudiadas desde hace muchos años Wijga (6) y sin embargo, sorprendentemente, todavía hoy seguimos recibiendo publicaciones que nos dan cuenta de investigaciones realizadas sobre las características electrocinéticas del vidrio Pirex (7), (8). Como dice Overbeek (9), hemos de pensar que, debido a las diferencias quí-

micas existentes en los vidrios, no pueden compararse cuantitativamente dos investigaciones realizadas en este campo aunque, como regla general, exista una buena concordancia desde el punto de vista cualitativo.

Por ello, debido a la facilidad de obtener y preparar suficiente cantidad de vidrio Pyrex, abordamos nosotros también su estudio y, de paso, ensayamos la validez relativa de nuestros resultados, puesto que era necesario hacer ante todo una normalización de los dispositivos experimentales realizados.

A continuación hacemos el estudio de las características electrocinéticas de unas muestras cristalinas de cuarzo y fluorita seleccionadas en la Sierra Albarrana (Córdoba). Con ello completamos el diseño, realización, puesta a punto y análisis de resultados de dos procesos de medida de potenciales electrocinéticos que llamaremos a partir de ahora, método del potencial de flujo y método del potencial de sedimentación. Repetimos, que sus resultados constituyen una herramienta de trabajo muy útil para la investigación en multitud de procesos industriales, especialmente en el aprovechamiento de minerales mediante flotación.

II. FENOMENOS ELECTROKINETICOS. CONSIDERACIONES TEORICAS

II. FENOMENOS ELECTROKINETICOS. CONSIDERACIONES TEORICAS

II.1.- INTRODUCCION

Los fenómenos electrocinéticos son típicos de las superficies eléctricamente cargadas. Su interpretación está basada en la estructura de la llamada "doble capa eléctrica" y por ello hemos creído conveniente comenzar el tratamiento teórico de los fenómenos electrocinéticos exponiendo algunas ideas básicas sobre la doble capa. Estas se refieren fundamentalmente a su origen, métodos para su investigación, estructura y, en definitiva, a lo que constituye la teoría cinética de la doble capa.

Todo análisis teórico exige no hacer referencia a sistemas específicos y por ello, siempre que esto ha sido posible, así lo hemos realizado.

II.2.- LA DOBLE CAPA ELECTRICA

II.2.1.- INTRODUCCION

Los sistemas que son objeto de nuestro estudio son sistemas químicos abiertos, gobernados, por tanto, por el potencial químico de las distintas especies; sin embargo estas especies es

tán eléctricamente cargadas y el tratamiento termodinámico de la conducta de estos sistemas requiere el considerar no sólo su comportamiento químico, sino también los efectos eléctricos producidos por las partículas cargadas. Por ello a estos sistemas se les llama "electroquímicos". Este es el caso de muchos sistemas coloidales en los que, para hacer un estudio de su estabilidad se requiere conocer las fuerzas que se ponen en juego cuando interacciona el sistema de sus dobles capas eléctricas; o de una pulpa de flotación, que representa un sistema electroquímico, debido a que muchos de los reactivos utilizados en la flotación son electrolitos orgánicos e inorgánicos.

Cuando dos fases conductoras se ponen en contacto, se establece entre ellas, generalmente, una diferencia de potencial eléctrico. La creación de un potencial de interfase está íntimamente asociada con la formación de una "doble capa eléctrica" en la superficie, es decir, una distribución asimétrica de partículas cargadas en la interfase, con un exceso de cargas positivas hacia la fase de potencial positivo y de cargas negativas hacia la de potencial negativo.

Con palabras de Grahame (10), la doble capa eléctrica (d.c.e.) es "el conjunto de partículas cargadas y dipolos orientados que se supone existen en cada interfase".

Muy a menudo este concepto se utiliza en sentido más estricto

como "conjunto de cargas y dipolos entre dos medios inmiscibles cuando uno de ellos es una disolución de un electrolito". En este sentido es como lo emplearemos en esta Memoria.

El concepto de d.c.e. se debe a Quincke (11), aunque él no usó el término. En su interpretación, la doble capa estaba formada por dos planos o capas de carga, uno positivo y otro negativo, situados en la interfase. Hoy día el concepto que se admite es mucho más complicado, aunque el nombre persiste, incluso en los casos en que es totalmente inadecuado.

Esquemáticamente, la d.c.e. puede estar formada por una capa de electrones (si una fase es metálica, es decir, buen conductor), una capa de iones adsorbidos y una doble capa difusa formada por una atmósfera iónica en la cual los iones de un signo están en exceso respecto de su concentración en el seno del líquido, mientras que los del otro signo están en defecto. Esta atmósfera de iones de concentración anormal disminuye rápidamente a medida que la distancia a la superficie es mayor. Finalmente, puede existir en la interfase una delgada capa (frecuentemente monomolecular) de moléculas neutras que, tanto si están orientadas como si no, ejercen influencia sobre las propiedades termodinámicas de la interfase. Los diagramas de la d.c.e. se presentan más adelante (Figs. 3-8), después de que haya sido presentada la teoría sobre la que están basados.

La mayoría de los artículos publicados con anterioridad a la década de los años 60 sobre la doble capa eléctrica se referían casi exclusivamente a las interfases metal/disolución (Grahame, 1947, Parsons, 1954, etc). Más recientemente, este tema ha sido profusamente estudiado por numerosos autores (Frumkin (12); Damaskin (13); Parsons (14); Mott y Watts-Tobin (15); Austin y Parsons (16); Rybalka y Leikis (17); Pickering (18), etc).

ORIGEN DE LOS POTENCIALES DE INTERFASE.-

El origen de los potenciales de interfase fué, durante muchos años, materia de considerable controversia. Así, Beutner y Baur (19), en los primeros años de nuestro siglo, iniciaron una serie de experimentos tendentes a dilucidar el origen de los potenciales existentes en las interfases aceite-disoluciones acuó-sas. Sus teorías implicaban, en todo caso, la existencia de una d.c.e. debida, en la versión de Beutner, a una distribución desigual de los iones a ambos lados de la interfase, como consecuencia de una distinta afinidad sobre ambas fases y, en la interpretación de Baur, a la existencia de una adsorción selectiva de iones sobre una de las fases.

Como quiera que no vamos a entrar en detalle sobre cada caso experimental concreto, sino que pretendemos dar, esquemáticamente

te ,el estado actual del problema,vamos a exponer las tres formas distintas en las que se pueden englobar las diferentes causas de formación de dobles capas eléctricas cuando dos fases se ponen en contacto y con ello, las diferentes causas que pueden dar lugar a la existencia de los potenciales de interfase.

La primera es una diferencia en la velocidad de escape de las partículas cargadas positiva o negativamente, desde una fase a la otra. El caso más simple es el escape de electrones desde un metal, calentado a una temperatura tal que tenga lugar la emisión termoiónica pero a la que el metal sea muy poco volátil. Así, por ejemplo, entre 1500 y 2000°C, según el estado de la superficie, el wolframio emite electrones con facilidad, pero los iones positivos del W, que forman la estructura del metal, no se evaporan apreciablemente. Si el metal estuviese en un recinto en el que se ha hecho el vacío, es claro que los electrones, que al principio saldrían con toda libertad del metal, se acumularían en el espacio que lo rodea, cargándolo negativamente; el metal, simultáneamente, se cargaría positivamente debido a la pérdida de electrones. El resultado es que se establece un gradiente de potencial entre el metal y el espacio exterior y esto tiende a retardar la emisión de electrones y posteriormente a detenerla. Cuando se establece el equilibrio, la distribución de partículas cargadas en las dos fases no es uni-

forme y el resultado es una concentración de partículas cargadas eléctricamente, de signo opuesto, sobre los dos lados de la interfase, constituyendo la doble capa eléctrica.

Los potenciales de electrodo obtenidos cuando se introducen metales en disoluciones acuosas o no acuosas; las diferencias de potencial entre dos electrolitos en contacto; los potenciales "de membrana" a través de membranas que permiten el paso selectivo de iones, etc, son todos ellos casos en los que, tanto las diferencias de potencial como las dobles capas, son el resultado de "tendencias de escape" diferentes entre los componentes cargados positiva y negativamente, es decir, diferencias de potencial electroquímico.

En todos los casos las dobles capas eléctricas son generalmente difusas, la densidad de carga decrece gradualmente con la distancia a la superficie y los lados positivo y negativo están sobre los lados opuestos de una interfase material.

Hay, además, otras dos formas de las que se puede derivar la formación de una d.c.e. y, por tanto, de una diferencia de potencial interfacial; en estos dos casos la d.c.e. se encuentra sólo sobre un lado, que es el de la interfase sólida. Uno de estos casos es cuando los componentes cargados no pueden abandonar una fase en cantidad apreciable, pero las partículas de un signo

tienden a adsorberse más que las del otro sobre la superficie. Los potenciales de interfase que se originan de esta manera se suelen llamar "potenciales de adsorción". Aún así, se pueden interpretar como debidos a una diferencia de potencial químico entre los componentes con carga opuesta; el componente con mayor potencial será más fuertemente adsorbido y la mitad exterior de la doble capa tendrá su misma carga.

El tercer posible origen de la formación de dobles capas es la existencia de moléculas dipolares que, al adsorberse en la interfase, le comunican una polarización superficial. Una cadena de dipolos orientados en una superficie es una doble capa que, aunque no es difusa, puede sin embargo inducir la existencia o provocar la formación de dobles capas difusas secundarias, mediante la atracción de partículas móviles cargadas. A estos potenciales Freundlich los llamó "lioelectrónicos" y se pueden determinar indirectamente, midiendo la variación de potencial interfacial originada por la introducción de una lámina de moléculas con los dipolos orientados.

TERMODINAMICA DE LA ADSORCION.-

Hemos indicado que una de las formas más frecuentes de formación de una doble capa eléctrica es la debida a la adsorción preferente de una de las especies iónicas de la disolución sobre la fase sólida. Como indicaremos más adelante (Apartado II.2.3), este mecanismo juega un papel muy importante, no sólo en la configuración de la estructura de la doble capa eléctrica, sino también en la explicación de la evolución de la carga superficial cuando se añaden al sistema determinados electrolitos. Es por ello que, antes de continuar con la exposición de la estructura molecular de la d.c.e., creemos conveniente citar las dos relaciones termodinámicas más importantes para el estudio de los fenómenos de superficie.

Cuando se hace el estudio termodinámico de un sistema, lo primero que hay que asegurar es el equilibrio termodinámico, pues es condición para definir el sistema mediante las variables termodinámicas. Una vez conseguido el equilibrio, hay que definir cuales son las variables que nos van a permitir describir completamente el sistema. Si consideramos un sistema químico abierto, formado por dos fases, con una interfase plana de $A \text{ cm}^2$, en conjunto el sistema consta de n_1 moléculas de la especie 1, n_2 moléculas de la especie 2, ... etc, pero es imposible decir exactamente cuantas moléculas de cada clase pertenecen

a una fase y cuántas a la otra. Entonces, para describir uno de estos sistemas con r especies químicas independientes son necesarias $r+3$ variables. Si utilizamos, como es usual en Termodinámica Química, la representación energética en función de las variables T, P y n_i , la ecuación de proceso viene dada por la ecuación:

$$dG = - SdT + VdP + \gamma dA + \sum_{i=0}^{i=r} \mu_i dn_i \quad (1)$$

donde

$$\gamma = \left[\frac{\partial G}{\partial A} \right]_{T, P, n_i} \quad (2)$$

es la "energía libre de superficie", o tensión superficial y representa el trabajo necesario para aumentar de forma reversible la unidad de superficie. Sin embargo, es conveniente utilizar como variables independientes para estos sistemas un conjunto de r variables intensivas (T, P, γ, μ_i) y tres extensivas que den cuenta de la cantidad de alguna especie (generalmente el constituyente principal de la fase) en cada una de las fases y la extensión de la interfase (A). De esta manera, la ecuación (1) se puede transformar en:

$$d(G - \sum_3^r \mu_i n_i) = -SdT + VdP + \gamma dA + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 - \sum_3^r n_i d\mu_i \quad (3)$$

La ecuación (3) es la expresión de una diferencial exacta y por

ello se puede escribir la relación de Maxwell:

$$-\left[\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i}\right]_{T,P,\mu_3,\dots,\mu_r} = \left[\frac{\partial n_i}{\partial A}\right]_{T,P,n_1,n_2,\mu_1,\dots,\mu_r} \quad (4)$$

Esta ecuación es la isoterma de adsorción de Gibbs, que se puede escribir en la forma:

$$d\gamma = - \sum_{i=3}^r \Gamma_i d\mu_i \quad (5)$$

sin más que considerar que

$$d\mu_i = RT d \ln a_i$$

siendo

$$\Gamma_i = - \frac{a_i}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial a_i} \quad (6)$$

que relaciona la cantidad de componente i adsorbida sobre una fase (expresada en moles/cm²), es decir,

$$\Gamma_i = \left(\frac{\partial n_i}{\partial A}\right)$$

con la actividad a_i de dicho componente en la otra fase, a P y T constantes.

De las consideraciones antes expuestas se deduce que cuando una fase está formada por r componentes, la cantidad adsorbida

no puede calcularse más que para $r-2$ componentes.

Se deduce de (4) que todo soluto que disminuya la energía libre de superficie se adsorberá sobre ella.

II.2.2. METODOS DE INVESTIGACION DE LOS FENOMENOS ELECTROQUIMICOS EN LAS INTERFASES.

La ecuación fundamental sobre la que se basan los métodos de investigación de los sistemas electroquímicos es en esencia la misma que citábamos anteriormente (ec.(1)) para los sistemas químicos abiertos, pero además habrá de incluir las variables termodinámicas típicas de un sistema eléctrico, es decir, el potencial E y la carga Q , o bien la densidad superficial de carga σ .

Los dos modelos de sistema que se han propuesto para tratar los aspectos electroquímicos más importantes de los fenómenos superficiales son: el electrodo completamente polarizable y el electrodo reversible. En el primer modelo se estudian los llamados fenómenos electrocapilares y el segundo es el prototipo de sistema cuyas propiedades superficiales se estudian analíticamente con ayuda de los fenómenos electrocinéticos.

- En los fenómenos electrocapilares se aplica una diferencia de po

tencial externa a un sistema que contiene una interfase completamente polarizable y se estudia la evolución de la tensión superficial en función del valor de la diferencia de potencial aplicada. El electrodo polarizable ideal es aquel cuya densidad superficial de carga (o bien, según la ecuación de Lipmann, su tensión superficial) puede variar de forma continua como resultado de la variación de la carga que, desde el exterior, se le suministra al electrodo, pero sin que exista en él ningún proceso electroquímico. Naturalmente, esta propiedad es válida sólo para un determinado intervalo de valores del potencial. La polarizabilidad de la superficie implica que la diferencia de potencial E y la carga sobre ella Q sean las variables termodinámicas a considerar para el estudio de este sistema. Experimentalmente, el electrodo polarizable ideal se comporta como un condensador sin fugas, cuya capacidad existe debido al hecho de que las cargas pueden aproximarse o alejarse de la interfase sin atravesarla jamás. Este electrodo es, naturalmente, un modelo ideal, pero se pueden conseguir aproximaciones bastante aceptables, si se utiliza como metal el mercurio (Fig.1).

Los fenómenos electrocapilares han sido estudiados ampliamente por Grahame (10), Frumkin (20), Craxford (21) y Barclay (22), entre otros.

- Otra técnica de estudio de los fenómenos electroquímicos de superficies es la que utiliza como modelo una célula perfectamente reversible, es decir, un sistema formado por dos fases cuya fuerza electromotriz varía cuando lo hace la composición de una o las dos fases que componen la interfase.

Como ejemplo aproximado de este tipo de célula se puede citar el electrodo Ag/IAg (Verwey (23), Kruyt y Overbeek (24))

Si se considera una célula galvánica reversible (Fig.2), Ag/IAg [disolución salina] Pt saturado de H₂ a 1 atm, la f.e.m. no puede considerarse como una variable del sistema (como ocurre en el caso del electrodo polarizable) ya que está perfectamente definida por la composición de las diferentes fases. Así pues, la variación de energía libre de la interfase Ag/IAg [disolución] viene dada, a P y T constantes, por la ecuación (5), aplicada a los componentes neutros e iónicos del sistema, por separado:

$$d\gamma = - \sum_3^r \Gamma_i d\mu_i - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (7)$$

componentes	componentes
neutros	iónicos

Es conveniente elegir el agua como componente 1 y dejar libre la elección del segundo componente. Por otra parte, la diferencial de la f.e.m. de la pila es:

$$dE = - \frac{1}{e} (dn_{Ag^+} - dn_{I^-}) \quad (8)$$

η_i = potencial electroquímico del ión i , e = carga del electrón

Combinando (7) y (8) y aplicando la condición de electroneutralidad del sistema, se puede dar a la expresión que relaciona γ , E y la composición de la disolución, una forma termodinámica exacta. En lugar de esto, vamos a expresar la variación del potencial dE_S , a través de la interfase IAg/disolución:

$$dE_S = - \frac{d\mu_{I^-}}{e} = \frac{d\mu_{Ag^+}}{e} \quad (9)$$

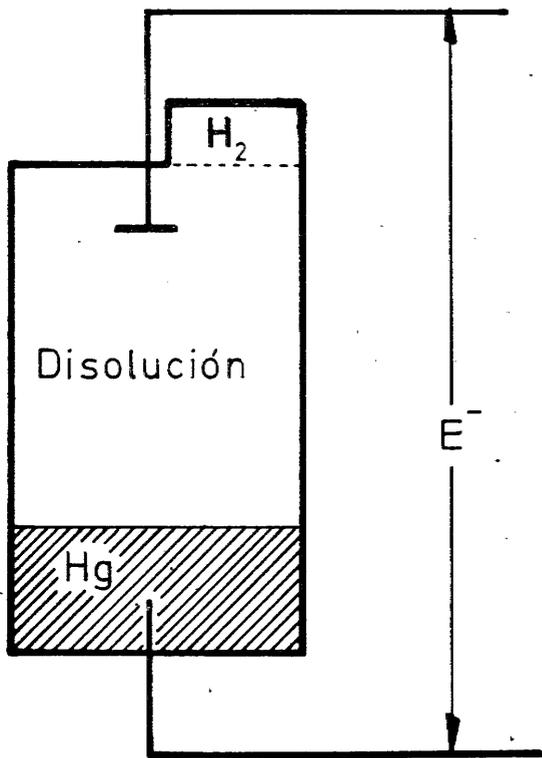
Introduciendo esta relación en (7) se tiene:

$$d\gamma = - \sum_{\substack{r \\ 3 \\ \text{componentes} \\ \text{neutros}}} \Gamma_i d\mu_i - e(\Gamma_{Ag^+} - \Gamma_{I^-})dE_S - \sum_{\substack{i \\ i \neq Ag^+ \text{ Y } I^-}} \Gamma_i d\mu_i \quad (10)$$

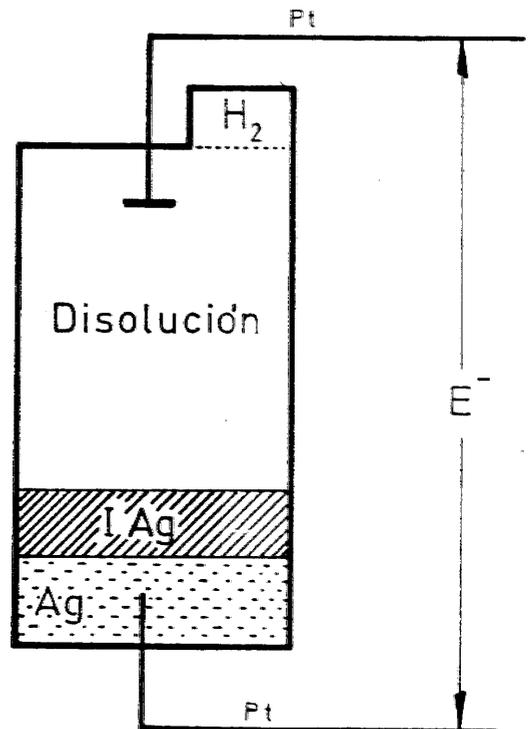
Si hacemos la hipótesis de que los iones Ag^+ y I^- adsorbidos son incorporados en el retículo de los cristales de IAg, mientras que los otros iones adsorbidos pertenecen siempre a la fase líquida, la cantidad $e(\Gamma_{Ag^+} - \Gamma_{I^-})$ puede identificarse con la densidad de carga σ de la superficie y se puede escribir:

$$dy = - \sum_3^r \Gamma_i d\mu_i - \sigma dE_S \quad (11)$$

siendo i todos los componentes, cargados y neutros, excepto Ag^+ y I^- .



- FIGURA 1 -



- FIGURA 2 -

II.2.3. POTENCIALES DE INTERFASE

Los términos usados en la literatura para describir los diferentes potenciales de interfase son numerosos y su utilización no es siempre correcta. Nosotros emplearemos la nomenclatura debida a E. Lange.

Cuando dos fases (en nuestro estudio, un sólido en el seno de una disolución acuosa) se ponen en contacto, la superficie de separación entre ellas se denomina "interfase"; esta es complicada en el caso de que el sistema sea del tipo electrodo reversible y perfectamente delimitada en el caso de que sea del tipo electrodo polarizable ideal.

- La diferencia de potencial observada, debida a una distribución desigual en la interfase de las partículas libres cargadas que da lugar a la formación de una d.c.e., se representa por $\Delta\psi$. En la notación de Lange, a ψ se le llama "potencial de distribución interfacial", externo, o de Volta.

En ausencia de adsorción específica, $\Delta\psi$ es el potencial de la d.c.e. de las cargas libres. En disoluciones acuosas, el símbolo $\Delta\psi$ se reemplaza por ψ_0 puesto que, en el seno de la disolución, $\psi = 0$.

- Se designa con el símbolo χ , o $\delta\chi$ (su variación) a la parte de potencial interfacial debida a los efectos de polarización

superficial, así como a la orientación de los dipolos de las moléculas de agua, en el seno de interfases cristal-disolución salina (Yerwey, (25))

En otras interfases este potencial puede deberse a la existencia de monocapas de dipolos permanentes que han sido adsorbidas selectivamente en la interfase. A veces se le suele llamar "potencial de superficie" o de contacto, aunque se suele reservar el primero para ψ_0 .

- La caída de potencial total a través de la interfase se representa por $\Delta\phi$ y se llama potencial "interno", o de Galvani. En el equilibrio, se verifica:

$$\phi = \psi + \chi \quad (12)$$

Es evidente que, en ausencia de adsorción específica, $\Delta\phi = \Delta\psi$.

Por otra parte, sabemos que la variación del potencial electroquímico del componente iónico i , entre las dos fases, es igual a:

$$\Delta\eta_i = z_i e \Delta\phi + \Delta\mu_i \quad (13)$$

En la práctica lo importante no es conocer el valor de $\Delta\phi$, valor que, por otra parte, no es posible determinar experimentalmente, sino sobre todo el sentido de su variación en función de la composición de las fases. En el apartado anterior, este cam-

bio de $\Delta\phi$ lo hemos utilizado con el nombre de "cambio de potencial interfacial dE_s ":

$$d E_s \equiv d (\Delta\phi) \quad (14)$$

En los electrodos reversibles, $\Delta\phi$ se modifica usualmente cambiando la composición de la disolución. Las especies iónicas que determinan el valor de la d.d.p. de interfase se llaman "iones determinantes del potencial" (terminología de Lange y Koenig) y suelen ser los que constituyen el retículo de la red cristalina, así como, en la mayoría de los casos, los H^+ y OH^- , ya que suelen controlar los procesos de disociación de los grupos ionogénicos.

Consideremos la ecuación (13) y apliquémosla a la interfase cristal - disolución salina; en el estado de equilibrio, $\Delta\eta_i = 0$, y por ello:

$$\Delta\phi \equiv (\phi_i^{liq} - \phi_i^{crist}) = \frac{\mu_i^{liq} - \mu_i^{crist}}{z_i e} \quad (15)$$

Por otra parte,

$$d (\Delta\mu_i) = RT d \ln a_i$$

y por ello

$$d (\Delta\phi) = - \frac{RT}{z_i F} d \ln a_i \quad (16)$$

Si se admite que el potencial χ es independiente de la composición de la disolución, las modificaciones de la d.d.p. $\Delta\phi$, o sea,

$d(\Delta\phi)$ son las mismas que las del potencial $\Delta\psi$, y se puede escribir:

$$d(\Delta\phi) = - \frac{RT}{z_i F} d \ln a_i \approx d(\Delta\psi) \quad (17)$$

Es decir, la d.d.p. a través de la doble capa iónica no depende más que de la actividad, a_i , en la fase líquida, de los iones que determinan el potencial.

Existe un valor crítico de a_i para el cual no hay transferencia neta de cargas. Para este valor no hay formación de doble capa iónica y la superficie del sólido no posee exceso de cargas positivas o negativas, siendo, por tanto, su densidad superficial de carga igual a cero. Esta situación en la interfase se conoce como "punto de carga nula" (P.C.N.) y para su determinación existen varios métodos, como se indica en el apartado (II.2.4)

El que $\sigma = 0$ implica que $\Delta\psi = 0$, y, de la ecuación (16) se deduce, integrando entre a_i y a_i° (actividad del ión i en el P.C.N.) y llamando:

$$\Delta\phi(a_i) - \Delta\phi(a_i = a_i^\circ) \equiv \psi_0 \quad (18)$$

$$\Delta\psi \equiv \psi_0 = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i}{a_i^\circ} \quad (19)$$

o bien, como $a_i = \lambda_i c_i$, siendo λ_i el coeficiente de actividad,

$$\psi_0 = \frac{RT}{z_i F} \left[\ln \frac{c_i}{c_i^0} + \ln \frac{\lambda_i}{\lambda_i^0} \right] \quad (20)$$

ψ_0 representa la d.d.p. a través de la d.c.e. formada por la transferencia reversible de iones determinantes del potencial en disolución acuosa.

El valor del coeficiente de actividad de los iones viene determinado por la fuerza iónica de la disolución I:

$$I = \frac{1}{2} \sum_j c_j z_j^2 \quad (21)$$

donde la suma se extiende a todas las especies iónicas en la disolución.

Manteniendo la fuerza iónica constante, es decir, utilizando un electrolito indiferente o de soporte, es decir, cuyos iones no son determinantes del potencial, a una concentración mucho mayor que la del electrolito de iones determinantes del potencial la (20) se reduce a:

$$\psi_0 = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{c_i}{c_i^0} \quad (I = \text{Cte}) \quad (22)$$

es decir, el potencial ψ_0 depende, en estas condiciones, sólo de los iones que determinan el potencial. Aunque ψ_0 es cero en el P.C.N., no podemos afirmar que la d.d.p. total entre las dos fases sea cero; sólo que esto es cierto para la parte de d.d.p. entre las dos fases que es debida a la presencia de cargas libres.

II. 2.4. TEORÍA CINÉTICA DE LA DOBLE CAPA IÓNICA

INTRODUCCION

La estructura general de la teoría, mediante la cual explicamos la conducta de las dobles capas eléctricas de distintos sistemas, no ha variado apreciablemente durante los últimos años. En la actualidad, el modelo más aceptable considera dividida a la doble capa eléctrica en dos partes o regiones: la llamada interna y la externa, o difusa.

El estudio cinético de la doble capa iónica consiste en determinar la cantidad de iones adsorbidos sobre un electrodo inmerso en una disolución acuosa, obtener su distribución, así como la estructura de la capa adsorbida. En nuestro estudio nos interesaremos por las interfases planas sólido - líquido, aunque el estudio de otras interfases no es muy diferente.

Los primeros estudios sobre el reparto de cargas en las proximidades de la interfase sólido - líquido fueron hechos por Helmholtz (26) y posteriormente por Gouy (27) y Chapman (28), que no tuvieron en cuenta más que las fuerzas eléctricas que se ejercen sobre las partículas cargadas, sometidas a un campo eléctrico. Stern (29) reformó los cálculos precedentes, teniendo en cuenta las fuerzas de adsorción de origen químico y Grahame (10)

definió, de forma rigurosa, los diferentes planos de adsorción. Hagamos constar, por otra parte, que la teoría de Debye y Huckel (30) sobre las disoluciones iónicas es de gran parecido con la de Gouy y Chapman.

TEORIA DE HELMHOLTZ O DE LOS CONDENSADORES MOLECULARES

Helmholtz consideró que la diferencia de potencial entre el sólido y la disolución debería estudiarse como la de un condensador molecular. Asimiló el sistema a una doble capa de espesor d , aproximadamente igual al diámetro del ión. Si designamos por ψ_0 la d.d.p. y por σ_0 la densidad de carga eléctrica de una de las armaduras:

$$\sigma_0 = \frac{\epsilon}{4\pi d} \psi_0 \quad (23)$$

siendo ϵ la constante dieléctrica absoluta del medio. La capacidad de la doble capa es:

$$C = \frac{\epsilon}{4\pi d} \quad (24)$$

Las medidas de electrocapilaridad inducen a pensar que el valor de la capacidad es, aproximadamente de 25 a 30 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, lo que da un valor

$$\frac{d}{\epsilon} \approx 0,3 \cdot 10^{-8}$$

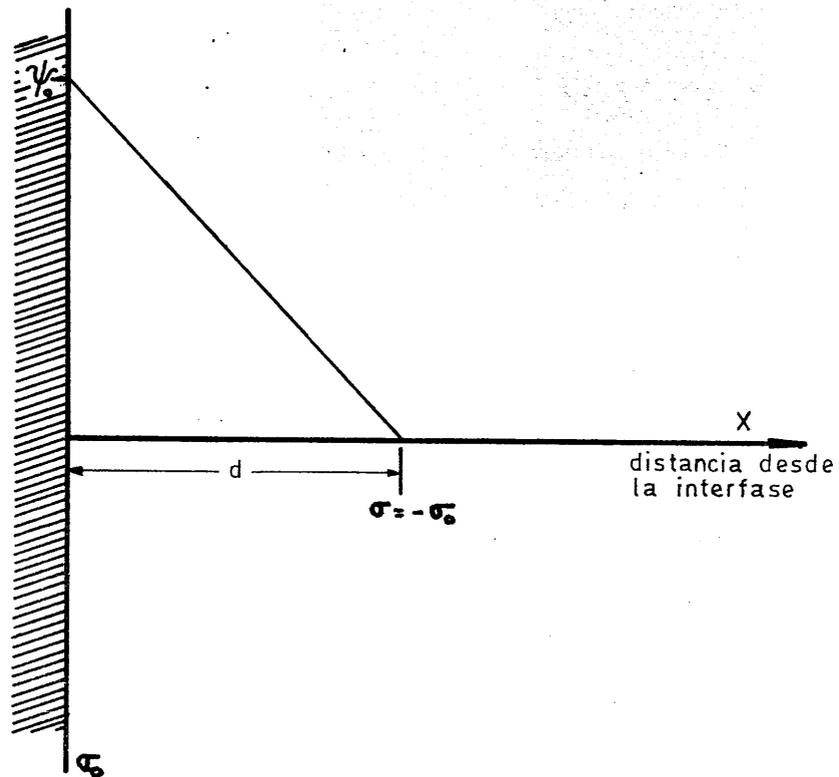


FIGURA 3.- La doble capa, según Helmholtz.

La carga total de la disolución es igual, pero de signo opuesto, a la carga de la superficie y repartida en un plano situado a una distancia d de la superficie (fig.3)

TEORIA DE GOUY Y CHAPMAN DE LA CAPA DIFUSA

Gouy y Chapman pensaron que, debido a la agitación térmica, la segunda armadura del condensador molecular no podía asimilarse

a un plano, sino a una capa difusa, donde los iones positivos y negativos están en equilibrio bajo la acción del campo eléctrico por una parte y de la agitación térmica por otra. Así se forma alrededor del electrodo una atmósfera donde predominan los iones de signo opuesto a la carga del electrodo, disminuyendo la densidad de carga con la distancia a la superficie (Fig.4).

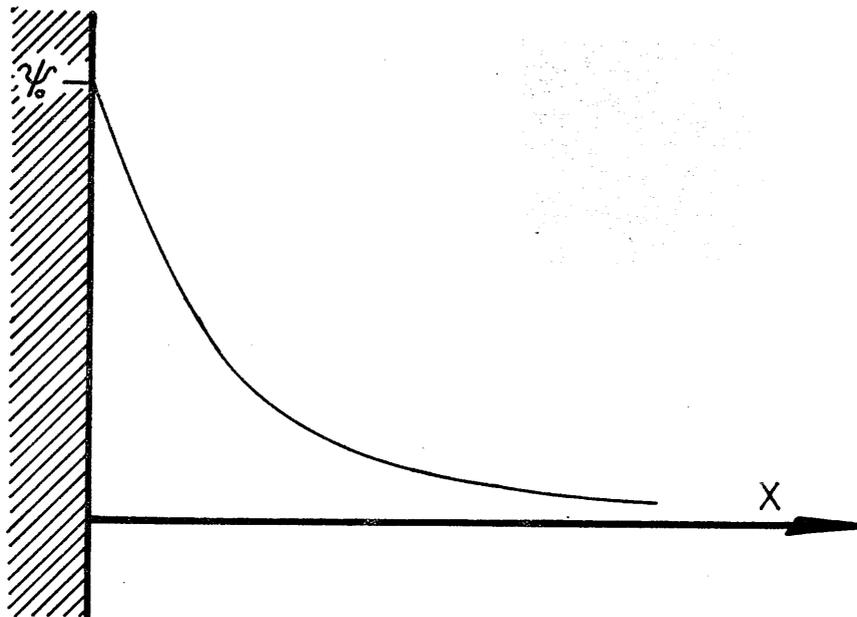


FIGURA 4.- La doble capa, según el modelo de Gouy y Chapman

Esta teoría se basa en tres ecuaciones fundamentales:

- La ecuación de Poisson,

$$\Delta\psi = -\frac{4\pi\rho}{\epsilon} \quad (25)$$

que describe la interacción de Coulomb entre las cargas presentes en el sistema, siendo ψ el potencial, que varía desde un cierto valor ψ_0 en la superficie, hasta cero en el seno de la disolución; ρ es la densidad cúbica de carga; ϵ es la constante dieléctrica que se supone constante.

- La ecuación de Boltzmann:

$$n_i = n_{i0} e^{-\omega_i/kT} \quad (26)$$

que gobierna la distribución de iones en la disolución.

- La ecuación que expresa el trabajo, ω_i , necesario para transportar un ión i desde el seno de la disolución a un punto de potencial ψ :

$$\omega_i = z_i e\psi \quad (27)$$

Así pues,

$$n_i = n_{i0} e^{-z_i e\psi/kT} \quad (28)$$

esta ecuación relaciona la concentración n_i de un ión de valencia z_i en un punto de potencial ψ con la concentración n_{i0} del mismo ión en el líquido, en equilibrio.

La densidad cúbica de carga en un punto es igual a la suma de las densidades de carga de cada tipo de iones:

$$\rho = \sum_i z_i e n_i = \sum_i n_{i0} z_i e e^{-z_i e \psi / kT} \quad (29)$$

La ecuación fundamental puede, por tanto, escribirse así:

$$\Delta \psi = - \frac{4\pi}{\epsilon} \sum_i z_i e n_{i0} e^{-z_i e \psi / kT} \quad (30)$$

Si consideramos, para simplificar los cálculos, el caso monodimensional, sería:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = - \frac{4\pi}{\epsilon} \sum_i n_{i0} e z_i \exp(-z_i e \psi / kT) \quad (31)$$

e integrando resulta:

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \frac{8\pi kT}{\epsilon} \sum_i n_{i0} \left[\exp(-z_i e \psi / kT) - 1 \right] \quad (32)$$

en donde se ha supuesto que para

$$x \rightarrow \infty, \psi = 0 \quad \text{y} \quad \frac{d\psi}{dx} \rightarrow 0$$

Vamos a establecer ahora una relación entre la densidad superficial de carga y el potencial ψ en un punto considerado. La

condición de electroneutralidad del conjunto partícula-capacita difusa es

$$\sigma_0 = - \int_0^{\infty} \rho \, dx \quad (33)$$

donde σ_0 es la densidad superficial de carga, en culomb/cm^2 .

La integral (33) es la carga total contenida en una columna de liquido de 1 cm^2 de sección que se extiende desde la superficie, de potencial ψ_0 , hasta el seno de la disolución, de potencial $\psi = 0$. La constante dieléctrica del disolvente se supone constante desde $x = 0$ hasta $x = \infty$; por ello,

$$\sigma_0 = - \int_0^{\infty} \frac{\epsilon}{4\pi} \frac{d^2\psi}{dx^2} \, dx = - \frac{\epsilon}{4\pi} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x=0} \quad (34)$$

Combinando (34) con (32) resulta:

$$\sigma_0 = \pm \sqrt{\frac{\epsilon kT}{2\pi} \sum n_{i0} [\exp(-z_i e\psi_0/kT) - 1]} \quad (35)$$

Esta ecuación es muy importante ya que es la primera expresión que relaciona el potencial de superficie ψ_0 con magnitudes, en principio, medibles: n_0 puede conocerse fácilmente y σ puede evaluarse por el cociente entre carga por unidad de masa y superficie específica.

Si se considera un electrolito binario de valencia z , se puede

se puede simplificar la anterior expresión:

$$\sigma_o = -A \sqrt{e^{ze\psi_o/kT} + e^{-ze\psi_o/kT} - 2}$$

con

$$A^2 = \frac{\epsilon kT}{2\pi} \cdot n_o$$

o bien:

$$\sigma_o = -2A \operatorname{sen} h \left[(ze\psi_o/2kT) \right] \quad (36)$$

La capacidad diferencial

$$- \frac{d\sigma_o}{d\psi_o}$$

será igual a:

$$- \frac{d\sigma_o}{d\psi_o} = \frac{zeA}{kT} \cos h \left[(ze\psi_o/2kT) \right] \quad (37)$$

y la capacidad integral es:

$$- \frac{\sigma_o}{\psi_o} = \frac{2A}{\psi_o} \operatorname{sen} h \left[(ze\psi_o/2kT) \right] \quad (38)$$

Para valores bajos de ψ_o se puede reemplazar la exponencial

(35) por su desarrollo en serie y se encuentra que, para

$\psi_o < 0,03$ volt:

$$\sigma_o = \pm \sqrt{\frac{\epsilon n_o kT}{2\pi}} \cdot \frac{ze\psi_o}{kT} = \pm \frac{\epsilon}{4\pi} \sqrt{\frac{8\pi n_o z^2 e^2}{\epsilon kT}} \psi_o \quad (39)$$

$$\sigma_0 = \pm \frac{\epsilon}{4\pi} \chi \psi_0 \quad (40)$$

siendo:

$$\chi = \sqrt{\frac{8\pi n_0 z^2 e^2}{\epsilon kT}} \quad (41)$$

La proporcionalidad entre carga y potencial permite interpretar la doble capa como un condensador plano cuya distancia entre armaduras sea $1/\chi$. Desde un punto de vista formal, el factor χ es idéntico al χ de la teoría de los electrolitos fuertes de Debye y Huckel y, como se recordará, en esta teoría $1/\chi$ es el "espesor" de la atmósfera iónica. Se puede demostrar (integrando de nuevo la ecuación 32) que, si ψ es pequeño:

$$\psi = \psi_0 e^{-\chi x} \quad (42)$$

donde x es la distancia a la interfase. Es decir, en la capa difusa el potencial varía de forma exponencial en función de la distancia x a la superficie (Fig. 4). Su valor es ψ_0 para $x=0$ y cero para $x = 1/\chi$.

Todas estas ecuaciones han sido sometidas a numerosas comprobaciones para examinar su intervalo de validez. Así, Fowler (31) y posteriormente Kirkwood (32) hicieron críticas sobre el uso de la ecuación (28), indicando que el término $z_i e \psi(x)$ es el trabajo requerido para traer el ión desde el infinito hasta la posición x , pero que a la llegada el ión causaría una redistribución de

los iones en sus proximidades. Por ello el potencial $\psi(x)$ no permanecería constante durante el proceso. Aunque ésta crítica es válida, en la teoría de los electrolitos fuertes, Casimir (33) ha demostrado que para una superficie extensa con suficiente densidad de carga, los efectos pierden importancia. Hay, sin embargo, otras hipótesis que se hacen en el uso de las ecuaciones de Poisson - Boltzman y que no son correctas.

CORRECCIONES A LA ECUACION DE POISSON-BOLTZMANN

Las principales correcciones que hay que introducir en las ecuaciones de partida de la teoría de Gouy-Chapman para hacerla compatible con los resultados experimentales, se refieren principalmente al volumen iónico, a la saturación dieléctrica en la doble capa y a los fenómenos de polarización iónica.

En efecto, la teoría de Gouy-Chapman supone cargas puntuales en lugar de iones de volumen finito. Esto da lugar a que cuando la disolución de electrolito no es muy diluida (del orden de 0,1 N) y el potencial en un punto es elevado, como pueden ser 200 mV, la ecuación (28) nos indica una concentración de electrolito en dicho punto del orden de 300 N, valor claramente desorbitado. Las principales aproximaciones que se han hecho para resolver ésta dificultad se deben a Prigogine y col. (34) y a Bikerman (35). Ambos introducen correcciones que tienen en cuenta tanto el vo

lumen iónico como los términos de repulsión iónica, que son proporcionales a la concentración. Existen otras correcciones más refinadas (36), (37), (38), (39), (40), (41), cuya descripción no tiene interés en nuestro trabajo.

Otra corrección importante que hay que considerar es la debida al hecho de que se suele hacer la simplificación de que el valor de ϵ es el que tiene en el seno de la disolución, siendo así que, según demostró Malsch (42), campos eléctricos de sólo $2,5 \cdot 10^5$ V/cm pueden afectar significativamente la constante dieléctrica del agua pura y la intensidad del campo eléctrico de la capa difusa puede ser del orden de $3 \cdot 10^6$ V/cm. Las principales correcciones propuestas se deben a Grahame (43), Booth (44), Buckingham (45) y Hasted y col. (46).

Digamos, finalmente, que Bikerman y Prigogine han demostrado que la polarización iónica debida al paso de los iones hacia zonas en las que E es muy grande contribuye a la ecuación de Boltzman con un término extra debido a esta energía. Posteriormente, Bolt (47), Sparnaay (48) y Levine y Bell (49) han incluido éste término en sus integraciones de la ecuación de Poisson-Boltzman.

TEORIA DE STERN, MODIFICADA POR GRAHAME

Como ya hemos indicado, una de las hipótesis de la teoría de Gouy consistía en tratar los iones como cargas puntuales. Cuando se calculan las concentraciones iónicas según la fórmula de Maxwell, para valores absolutos elevados de potencial en las proximidades de la superficie, se obtienen concentraciones incompatibles con las posibilidades estéricas reales. Además, los cálculos desprecian algunos aspectos específicos de la interacción iones-superficie los cuales, si son reversibles, deben aparecer en la teoría. Se han propuesto numerosas modificaciones para paliar estas imperfecciones de la teoría de la capa difusa, siendo la más antigua la propuesta por Stern, en 1924.

En esta teoría se considera que la más pequeña distancia a la que un ión puede acercarse a la superficie está fijada por el radio iónico. Hay, por tanto, en la superficie, una capa de espesor d en la que el potencial eléctrico varía linealmente desde ψ_0 hasta un valor ψ_d llamado "potencial de Stern". En el interior de esta capa la constante dieléctrica disminuye como consecuencia de un efecto de saturación eléctrica. A partir de la distancia d se establece de nuevo una distribución estadística del tipo Gouy.

Para tener en cuenta las interacciones específicas, se introduce un "potencial de adsorción específico", que se añade al tér

mino $e\psi$ en la ecuación de Boltzmann. Esta teoría, aunque mejor elaborada que la de Gouy, no es, sin embargo, totalmente satisfactoria y hay un gran número de trabajos, entre los que sobresalen los de Grahame y Bolt, que han contribuido a mejorar el aspecto teórico de la cuestión. Es necesario hacer constar, además, que estos perfeccionamientos sucesivos complican, en general, la teoría inicial e introducen parámetros cuya accesibilidad experimental es cada vez más difícil.

Según la teoría de Stern, si la temperatura fuese suficientemente baja, la agitación térmica podría despreciarse, la teoría de Helmholtz sería exacta y el exceso de iones de signo contrario a la superficie se encontraría en un plano situado a una distancia d de la superficie. Cuando la temperatura aumenta, una parte de estos se desorben de la interfase y, de acuerdo con la teoría de la capa difusa, se reparten en la disolución. Se hacen entonces las siguientes hipótesis:

1) La carga de la superficie, cuya densidad superficial es σ_0 , se reparte homogéneamente sobre la superficie.

2) La carga de la disolución se reparte:

a) En un plano paralelo a la superficie, situado a una distancia r de ésta: es el plano interior de Helmholtz, lugar geométrico de los iones químicamente adsorbidos, bien por enlaces covalentes o de van der Waals, y desolvatados, de den-

sidad de carga σ_s .

b) En la capa difusa, cuyo plano interno, o plano exterior de Helmholtz es el lugar geométrico de los iones hidratados en contacto con la superficie, siendo el potencial de este plano ψ_d y la densidad de carga σ_d .

c) En el seno de la disolución, $\sigma=0$ y se puede escribir:

$$\sigma_o = \sigma_s + \sigma_d \quad (43)$$

Esta ecuación contiene a la vez el hecho de que las medidas directas de la capacidad son favorables a la teoría de Helmholtz y, por otra parte, la explicación de los fenómenos electrocinéticos, que serían debidos a que una parte de las cargas situadas en la disolución puede ser desplazada.

Según el estado de equilibrio del electrodo, se pueden considerar entonces dos distribuciones posibles (Figura 5), representadas por (a) y (b).

La capacidad total de la doble capa, C_t , se calcula a partir de la capacidad de la capa difusa, C_d y la del condensador molecular C_m , colocados en serie:

$$C_t = \frac{C_m C_d}{C_m + C_d}$$

Como C_m es casi constante y C_d depende de la concentración de

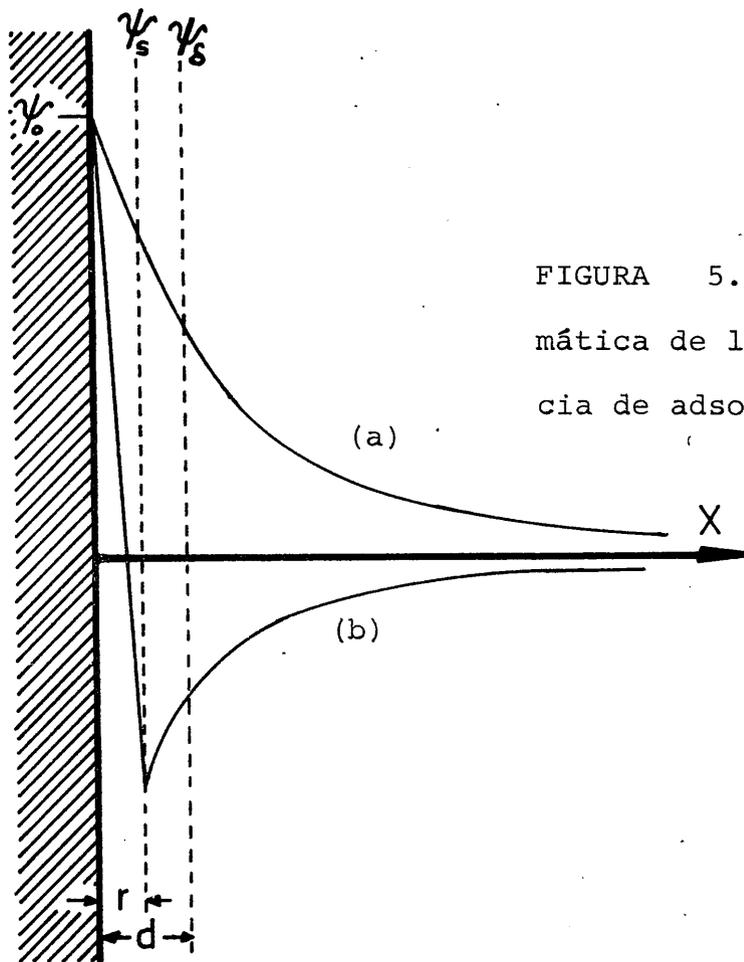


FIGURA 5.- Representación esquemática de la doble capa, en presencia de adsorción específica.

electrolito ($C_d \propto \chi$) la caída de potencial total a través de ambas partes depende también de la cantidad de electrolito presente. Por ello, incluso cuando ψ_0 es constante, ψ_d , que gobierna la doble capa difusa, decrece con el aumento de χ , hecho que es de gran importancia en electrocinética. En los casos extremos, cuando una de las capacidades, por separado, es mucho mayor que la otra, la capacidad total es prácticamente igual a la más pe-

queña de las dos componentes. En disoluciones diluidas, $C_t \simeq C_d$ y en las concentradas $C_t \simeq C_m$.

Es necesario precisar ahora los valores de σ_s , ψ_s , σ_d y ψ_d .

Si σ_0 representa la densidad de carga de la superficie, se tiene, según la ecuación (40):

$$\sigma_0 = \frac{\epsilon}{4 \pi r} (\psi_0 - \psi_s) \quad (44)$$

Para calcular la densidad de carga σ_s de la segunda armadura del condensador de Helmholtz, Stern consideró la existencia de un proceso de adsorción iónica sobre esta cara y aplicó la teoría de Langmuir, basada en la ley de distribución de Boltzmann. Según esta teoría, se tiene:

$$\sigma_s = ze(n_{i-} - n_{i+}) \quad (45)$$

$$= 2rzen_{i0} \exp(-w_{is}/kT) \quad (46)$$

En la ecuación (46), r es el radio del ión desolvatado y w_{is} representa el trabajo necesario para llevar un ión del tipo i desde el seno de la disolución hasta un plano de potencial ψ_s . Como w_{is} tiene en cuenta a la vez el trabajo de origen eléctrico ω y la energía química de adsorción, se tiene:

$$W_{is} = \phi_{\text{quim.}} + ze\psi_s \quad (47)$$

siendo $\phi_{\text{quim.}}$ la energía de origen químico. La deducción de la ecuación (46) supone, además, una adsorción débil o, lo que es lo mismo, un grado de recubrimiento $\theta \ll 1$.

El plano exterior de Helmholtz, o plano de la capa difusa de Gouy, de potencial ψ_d , tiene una densidad de carga σ_d que viene dada por la ecuación (35).

Stern admitía en su trabajo original que en la mayor parte de los casos, $\psi_s = \psi_d$ pero, teniendo en cuenta las hipótesis dadas por Grahame, no es posible cometer una confusión como esa, ya que para pasar del plano de potencial ψ_d al plano de potencial ψ_s los iones se desolvatan. Es necesario notar, además, que en ausencia de adsorción específica la zona comprendida entre el plano exterior de Helmholtz y la interfase está prácticamente vacía de iones.

POTENCIAL ζ DE FREUNDLICH O POTENCIAL ELECTROKINETICO

Si por un proceso cualquiera se desplaza la fase líquida con relación a la fase sólida, o al revés, la capa molecular directamente en contacto con la superficie se mantendrá unida a ella. El potencial del plano que separa la (o las) capas fijas con relación a la capa móvil se llama potencial de Freundlich.

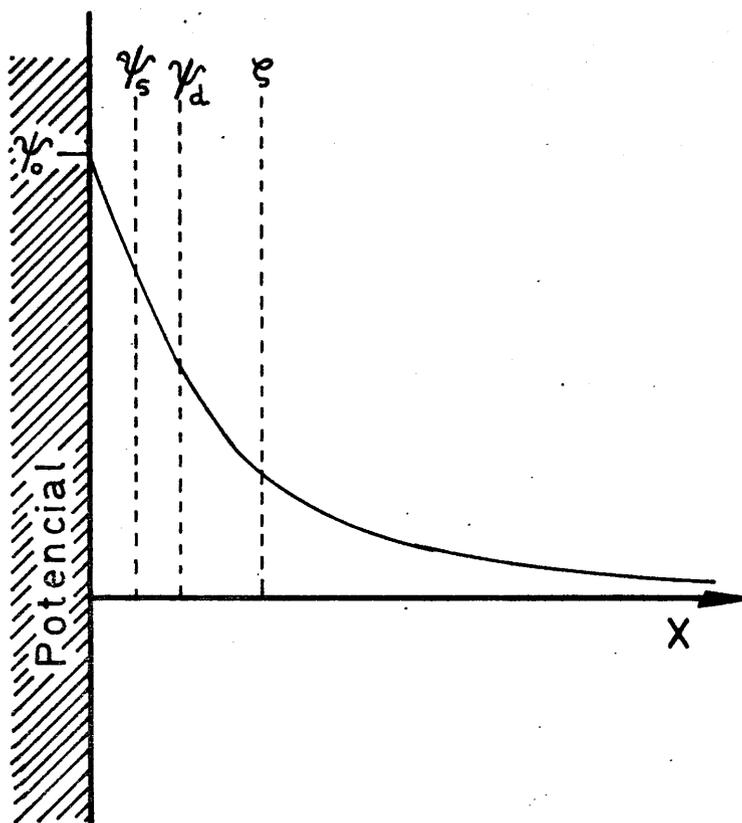


FIGURA 6.- Potencial electrocinético, o potencial ζ

Este es el potencial que se mide mediante los diversos métodos electrocinéticos. (Figura 6). En disolución diluida se pueden identificar, en general, ψ_d y ζ . Para disoluciones de fuerza iónica superior o igual a 10^{-2} N, $\psi_d > \zeta$.

II.2.2.3 EFECTO DE LAS CONDICIONES DE EXPERIMENTACION SOBRE LA ESTRUCTURA DE LA DOBLE CAPA ELECTRICA. CLASIFICACION DE LOS ELECTROLITOS.

La utilidad del modelo de Stern depende, naturalmente, de la naturaleza del sistema. Para paredes planas cargadas, del tipo de las estudiadas en las interfases metal/disolución ya hemos visto que es sólo aproximado. La mayoría de las superficies de partículas no metálicas colocadas en disolución acuosa adquieren su carga mediante adsorción de iones y, puesto que estos son el origen de la diferencia de potencial a través de la d.c.e., el lugar geométrico de sus centros debe de considerarse como el plano de ψ_0 . En este mismo plano es donde pueden adsorberse también otros iones que no son determinantes del potencial y por ello la distinción entre carga superficial y carga debida a los iones específicamente adsorbidos es, en estos casos, bastante arbitraria. Más allá de esta capa de iones se extiende la capa difusa, cuyo potencial ψ_d se identifica, en primera aproximación, al potencial ζ de Freundlich y representa el potencial del plano interno de la capa difusa. (Figuras 7 y 8).

Según las condiciones de experimentación, la estructura de la capa iónica será la siguiente:

- Si varía la concentración de iones determinantes del potencial, cuando no hay adsorción específica, las sucesi-

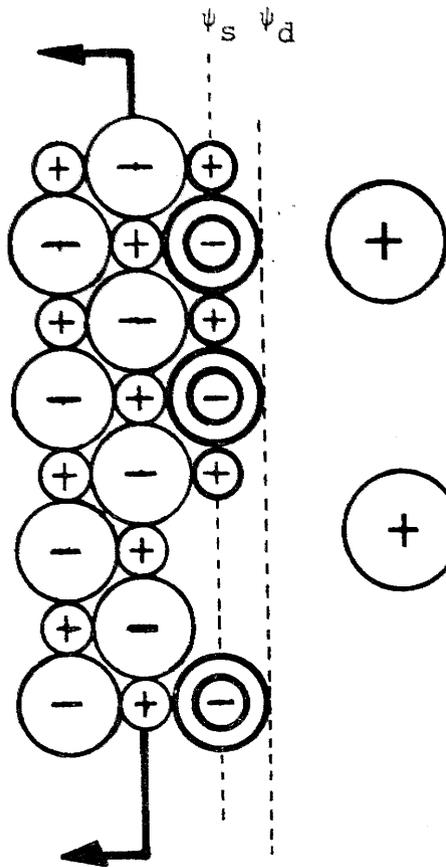


FIGURA 7.- ADSORCION ESPECIFICA.

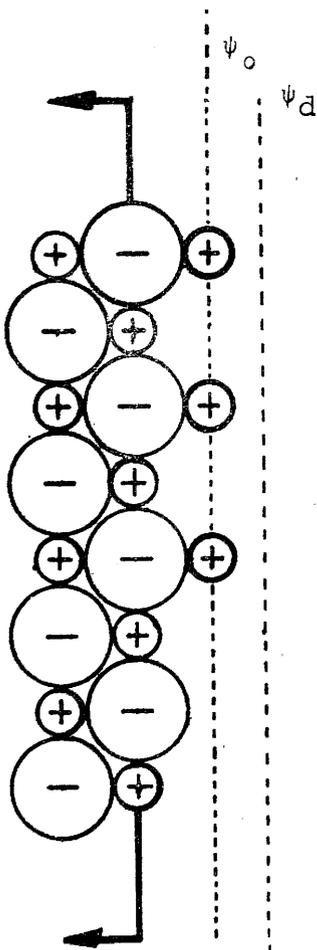
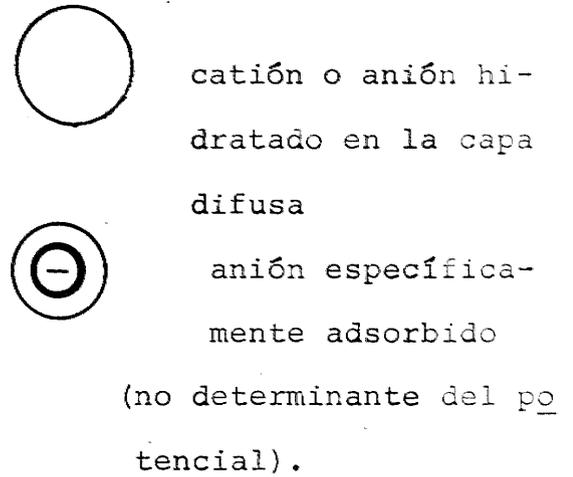
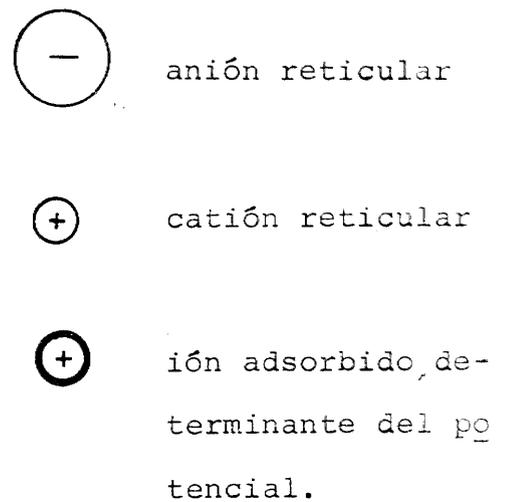


FIGURA 8.- ADSORCION NO ESPECIFICA.-



Las estructuras de la doble capa serán las que se muestran en la Fig. 9. El potencial ψ_0 varía con la concentración de los iones determinantes del potencial, según vimos en la ecuación (22), siendo el valor de σ_0

$$-\sigma_0 = \sigma_d = +2A \operatorname{senh}(ze\psi_0/2kT)$$

$$\sigma_0 = (\psi_0 - \psi_d) C_d$$

siendo C_d la capacidad del condensador molecular que constituye la doble capa.

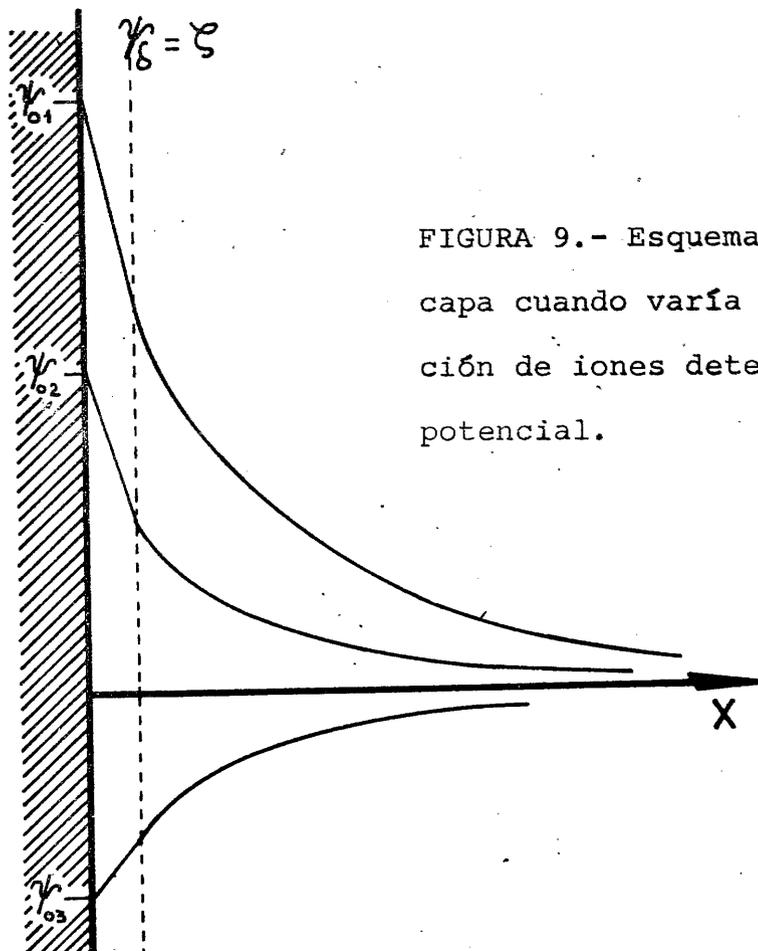


FIGURA 9.- Esquema de la doble capa cuando varía la concentración de iones determinantes del potencial.

- Si la concentración en iones determinantes del potencial es constante, pero la fuerza iónica de la disolución, controlada mediante un electrolito indiferente (ClK, p.ej.) varía, la doble capa estará tanto más comprimida cuanto más elevada sea la concentración. (Figura 10). En este caso, ψ_0 es constante y:

$$\sigma_o = -\sigma_d = (\psi_o - \psi_d) C_d = -2A \sinh(ze\psi_o/2kT)$$

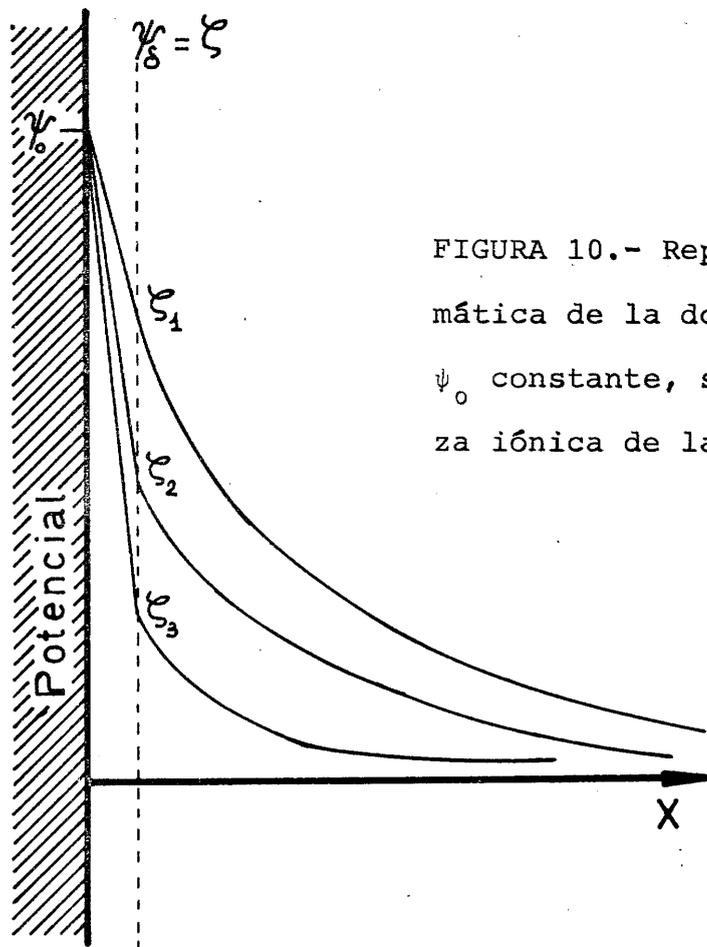


FIGURA 10.- Representación esquemática de la doble capa cuando, a ψ_0 constante, se modifica la fuerza iónica de la disolución.

- En presencia de adsorción específica, si la concentración en iones determinantes del potencial permanece constante, también lo será ψ_0 . En la Fig. 5 la curva superior representa la caída de potencial debida a los contraiones hidratados, que determinan el plano ψ_d . La inferior representa la caída de potencial debida a los iones específicamente adsorbidos, de signo opuesto a los determinantes del potencial y que pueden llegar a invertir el signo de ζ si la concentración es suficiente.

CLASIFICACION DE LOS ELECTROLITOS

En función del estudio de los fenómenos electrocinéticos y para un cuerpo de estructura dada, podemos clasificar los iones en tres categorías:

1) Los iones que determinan el potencial: son, en general, los iones que constituyen el retículo cristalino de la especie mineral considerada y los iones H^+ y OH^- que, según su actividad controlan el equilibrio de disociación de los ácidos o bases débiles que provienen de la hidratación de la superficie (la que tiene lugar al sumergirla en la fase acuosa).

2) Los electrolitos indiferentes: estos electrolitos, cualquiera que sea su concentración, no modifican el signo del potencial zeta. Son, en general, los formados por iones monovalentes, tales como K^+ , Na^+ , Cl^- , etc.

3) Los iones que se adsorben en la capa de Stern: para una concentración dada en iones determinantes del potencial, modifican el signo de ζ , incluso a débiles concentraciones. Son, en general, iones pequeños y de valencia elevada. Este criterio es, sin embargo, suficiente pero no necesario para admitir la existencia de adsorción específica, ya que pudiera ocurrir que el potencial de adsorción específica de un ión fuese positivo, aunque no lo suficiente como para invertir el signo de ζ .

II.2.4 DETERMINACION DEL PUNTO DE CARGA NULA

Una vez que ya se conoce la naturaleza de los iones determinantes del potencial, la determinación del punto de carga nula se realiza utilizando algunas leyes o las propiedades de la doble capa, con ayuda de los siguientes métodos:

METODO 1.- Mediante valoraciones potenciométricas, se construyen las isothermas de adsorción de los iones que determinan el po-

tencial en función de su actividad en la disolución en presencia de un electrolito indiferente, de forma que se conserve constante la fuerza iónica de la disolución. A cada valor de ésta corresponde una isoterma de adsorción. En el punto de carga nula, las diferentes isotermas se cortan, puesto que la carga de la superficie es nula (Parks y De Bruyn (50)).

Muy a menudo es interesante relacionar la isoterma de adsorción y las curvas de variación del potencial ψ_0 de la superficie. Para el IAg, por ejemplo, (véase Overbeek, ref. 9, en pg. 159 de su artículo), esta isoterma es de la forma:

$$\Gamma_{I^-} = K \ln a_{I^-} + Cte \quad o:$$

$$\psi_0 = - \frac{RT}{F} \ln a_{I^-} / a_{I_0^-}$$

En este caso se puede deducir que la capacidad de la doble capa es constante, puesto que la relación de la carga al potencial es constante. En general, esta aproximación no puede hacerse; la función que representa la isoterma de adsorción es más complicada.

METODO II.- Este método es parecido al anterior pero en lugar de determinar la carga de la superficie en función de la acti

vidad de los iones en la disolución, se mide la variación del potencial zeta en función de la actividad en la disolución de los iones que determinan el potencial. En el punto de carga nula y en ausencia de adsorción específica, $\psi_0 = 0 = \zeta$ y las curvas construidas a diferentes fuerzas iónicas de la disolución se cortan. Este ha sido el método que nosotros hemos utilizado en nuestras experiencias.

Hay que hacer mención del hecho de que, en presencia de adsorción específica, el que $\zeta = 0$ no implica que $\psi_0 = 0$ y por ello algunos autores prefieren utilizar sistemáticamente, para la circunstancia en la que $\zeta = 0$ otra denominación, como "punto isoeléctrico". Creemos, sin embargo, que esta última debería de aplicarse, en todo caso, a las circunstancias en las que la densidad superficial de carga en una interfase sólido-disolución es cero. No obstante, mantenemos, por tradición, la denominación "punto de carga nula" cuyo origen está ligado con las primeras experiencias de electrocapilaridad, en las que se denominó de esta manera al punto de máxima electrocapilaridad.

II.2.5.- APLICACION A LOS FENOMENOS ELECTROKINETICOS

II.2.5.1.- INTRODUCCION

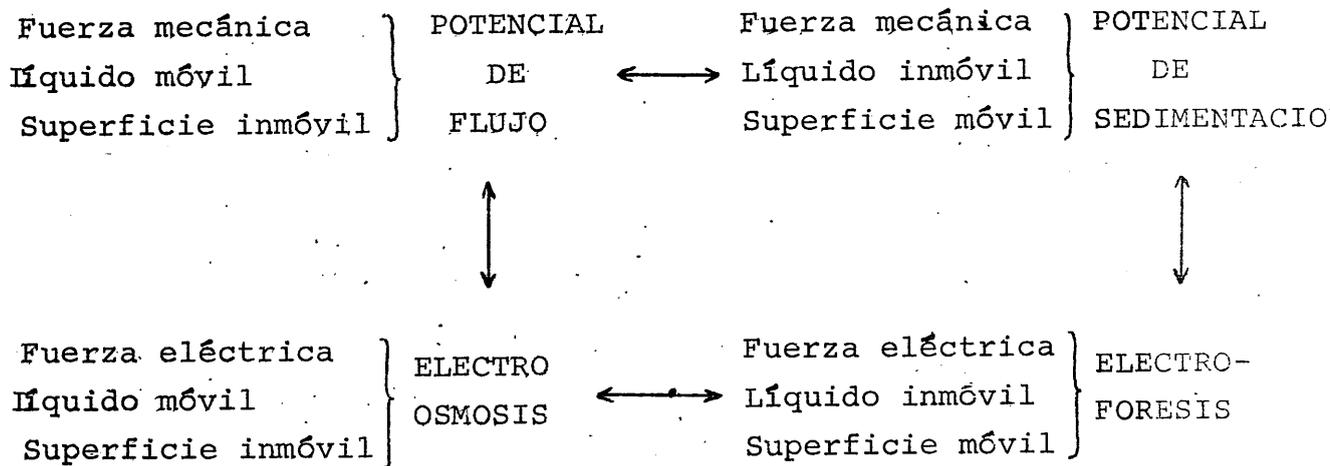
La noción de doble capa fué introducida por Helmholtz (26) para explicar cuatro efectos, el más antiguo de los cuales se conocía desde hacía unos 70 años (Reuss, 1809). Estos efectos, llamados por Freundlich "electrocinéticos" se pueden observar cuando se modifican las condiciones de equilibrio estático de una superficie cargada en el seno de una disolución. Se deducen, desde el punto de vista fundamental, de la teoría de los procesos irreversibles y se distinguen entre ellos según que la fuerza aplicada sea una fuerza mecánica o eléctrica.

En el caso de una fuerza perturbadora mecánica, por ejemplo una diferencia de presión en las extremidades de una columna líquida capilar limitada por superficies cargadas, se desarrolla un potencial eléctrico llamada potencial de flujo. El efecto inverso, obtenido cuando las partículas cargadas se desplazan, por ejemplo, por sedimentación en un líquido en reposo, implica la aparición de un potencial de sedimentación: es el efecto Dorn.

Cuando la fuerza perturbadora es de origen eléctrico, la aplicación de un campo en las extremidades de una columna líquida ca

pilar limitada por superficies cargadas, implica el flujo del líquido: es la electro-osmosis. Si se aplica el campo a un medio que contiene partículas sólidas cargadas, estas últimas se ponen en movimiento en una dirección tal que las partículas de un signo dado se desplazan hacia el electrodo de signo opuesto. Este efecto es la conocida electroforesis.

El siguiente cuadro resume las relaciones funcionales entre estos diferentes fenómenos:



La teoría de los diferentes efectos electrocinéticos reposa sobre el concepto de potencial electrocinético. La noción de base es, pues, que existe en la proximidad inmediata de la partícula, una capa líquida que se desplaza con ella. Una conse-

cuencia de esta definición es que no podemos incluirla en el marco teórico que proporciona la descripción de la capa difusa de Gouy - Chapman. En esta teoría, en efecto, el potencial es una función monótona de la distancia y no es posible introducir explícitamente una especificidad de interacción entre la superficie y la disolución.

El esquema de Stern parecería, en un primer análisis, proporcionar una base teórica más de acuerdo con la definición de potencial ζ debido a la singularidad de la curva potencial a la distancia d . Esta convergencia en la descripción cualitativa no es, sin embargo, la prueba de que el potencial ψ_d deba asimilarse al potencial ζ . En el estado actual de nuestros conocimientos no se puede más que hacer la aproximación y admitir que el potencial ζ es evidentemente más representativo de ψ_d que de ψ_0 .

No es fácil tratar de utilizar una medida electrocinética para estudiar la capa difusa a partir del potencial ζ . A pesar de ello la verdad es que el potencial ζ refleja ciertas propiedades eléctricas de la superficie y que puede servir de criterio para estimar interacciones entre disolvente y partículas. En consecuencia, es posible caracterizar el comportamiento de algunos minerales mediante la aplicación de los métodos electrocinéti-

cos rigurosamente normalizados.

Los dispositivos experimentales concebidos para medir ζ son numerosos. En todos los casos, su realización y puesta a punto es un problema de investigación extremadamente delicado.

II. 5.2.- POTENCIALES DE FLUJO

Si en lugar de aplicar un gradiente de potencial, como se hace en las experiencias de electroosmosis, se fuerza el líquido a través de un capilar, se origina una diferencia de potencial entre los electrodos colocados en los extremos del tubo. Este potencial se llama "potencial de flujo" y su origen es debido a la corriente líquida que transporta con ella la parte móvil de la d.c.e. que existe junto a las paredes del capilar. Cuando se alcanza el régimen estacionario, la corriente eléctrica, que es proporcional a la diferencia de presión, P , es equilibrada exactamente por una corriente de retorno de conducción a través del líquido. Esta última es, por tanto, proporcional al potencial de flujo.

Si el flujo de líquido es laminar, el radio del capilar grande, comparado con el término $1/\chi$, y la conductancia superficial despreciable, entonces el potencial de flujo E es proporcional a ζ .

En efecto, sea η_0 la viscosidad del líquido que fluye en el interior del capilar de radio a y de longitud l , bajo una diferencia de presión P . La velocidad, v , de una lámina líquida que se encuentre en el tubo a una distancia r del eje del cilindro, viene dada por la teoría de Poiseuille,

$$v = \frac{P}{4 \eta_0 l} (a^2 - r^2) \quad (48)$$

El gradiente de velocidad junto a la pared sería:

$$\left(\frac{dv}{dr} \right)_{r=a} = \frac{-Pa}{2\eta_0 l} \quad (49)$$

Si, como es usual, la atmósfera iónica en la pared es extremadamente delgada en comparación con el diámetro del tubo, la velocidad v a cualquier distancia x ($x=a-r$) de la pared es:

$$v = \int_0^x \left(\frac{dv}{dx} \right)_{x=0} dx = \frac{Pax}{2\eta_0 l} \quad (50)$$

donde, de nuevo, suponemos que η_0 es constante dentro de la doble capa.

Esta ecuación es válida siempre que la doble capa iónica esté dentro de una capa líquida que tenga un flujo laminar, aunque en otra adyacente no lo sea.

Puesto que, por definición, la carga i_1 transportada por segundo

por el líquido (corriente de flujo) es:

$$2\pi a \int_0^a \rho v \, dx \quad (51)$$

la sustitución del valor de ρ , dado en la ecuación de Poisson, y de v , dado por (50) da:

$$i_1 = \frac{Pa^2}{4\eta_0 l} \int_0^a \epsilon \frac{d^2\psi}{dx^2} \, dx \quad (52)$$

Si ϵ es también independiente de x (independiente de la presencia de una doble capa eléctrica), la integración por partes da:

$$i_1 = \frac{-P \epsilon a^2}{4 \eta_0 l} \left[\left. \frac{xdx}{dx} \right]_{x=0}^{x=a} - \left. \psi \right]_{x=0}^{x=a} \right] \quad (53)$$

y, puesto que $\frac{d\psi}{dx} = 0$ y $\psi = 0$, cuando $x=a$ (el radio del tubo es \gg que el grosor de la atmósfera iónica) y puesto que $\psi = \zeta$ cuando $x=0$, la (53) se reduce a:

$$i_1 = - \frac{P \epsilon a^2 \zeta}{4 \eta_0 l} \quad (54)$$

o como ha demostrado Fox (51), si ϵ y η varían con la intensidad del campo en la doble capa:

$$i_1 = - \frac{P a^2}{4 l} \int_0^{\psi_0} \frac{\epsilon}{\eta} \, d\psi \quad (55)$$

Esta corriente i_1 es la responsable del potencial de flujo E . En el estado estacionario se equilibra con i_2 , corriente de conducción a través del líquido y de la superficie:

$$i_2 = \frac{E \pi a^2 \lambda}{l} + \frac{E 2 \pi a \lambda_s}{l} \quad (56)$$

siendo λ la conductividad de la disolución y λ_s la conductividad específica a través de la superficie del capilar.

En el equilibrio, $i_1 + i_2 = 0$ y:

$$E = \frac{P \epsilon \zeta}{4 \pi \eta_0 \left(\lambda + \frac{2\lambda_s}{a} \right)} \quad (57)$$

Las condiciones que justifican, por tanto, la validez de la ecuación(57) son:

- El radio del capilar debe ser grande, comparado con el espesor de la doble capa ($\chi a \gg 1$).

-El flujo del líquido en el capilar es laminar

Generalmente se trabaja con un tabique poroso, en vez de con un único capilar. Se debe a Von Smoluchowski (52) el mérito de haber demostrado que la ecuación deducida para un capilar permanece válida si en las experiencias se reemplaza éste por un

tabique poroso .Por ello, la ecuación (57) se puede escribir:

$$\frac{E}{P} = \frac{\epsilon \zeta}{4\pi\eta \lambda} \quad (58)$$

en donde no se tiene en cuenta la corrección hecha, en el caso del capilar, para la conductancia superficial. Esta corrección, cuya necesidad se hace evidente cuando se utilizan disoluciones de baja concentración de electrolito, es mucho más difícil que la realizada para un capilar y, desde luego imposible de realizar en forma tan rigurosa (Cases (5)).

La (58) es la clásica ecuación de Helmholtz-Smoluchowski y es válida incluso, si el radio de los capilares no es constante. Es la ecuación que utilizamos en nuestro trabajo experimental.

II .5.3.- POTENCIALES DE SEDIMENTACION

En 1878 Dorn descubrió que cuando un sólido pulverizado se deja caer en un tubo lleno de líquido, se establece, entre unos electrodos colocados en los extremos superior e inferior del tubo, una diferencia de potencial llamada de "sedimentación". Desde esa época hasta 1940 (Quist y Washburn, (53)),

ningún investigador obtuvo resultados cuantitativos válidos usando agua y disoluciones acuosas. Sólo J. Stok (54), usando líquidos orgánicos, fué capaz de armonizar sus resultados con la clásica ecuación electrocinética de Smoluchowski,

$$E = \frac{P \epsilon \zeta}{4 \pi \eta \lambda} \quad (59)$$

donde los símbolos son los ya especificados anteriormente.

Con posterioridad, muy pocos investigadores se han ocupado del estudio de estos potenciales, mereciendo especial interés los estudios realizados por Dulin (55), Elton (56) (57) (58), Pearce y col. (59), Bhusan Roy (60), y los debidos a Rastogi y Misra (61) (62).

Todos los factores de la ecuación (59) son medibles experimentalmente, excepto ζ , que se calcula indirectamente. Para una combinación dada de sólido y líquido todos los factores son constantes, excepto E y P. La diferencia de presión hidrostática, P, en este caso, es igual al peso aparente del material sedimentando en el seno del líquido, entre los electrodos. Este factor puede expresarse en función de magnitudes experimentales medibles, de la siguiente forma:

$$P = \frac{W (\rho - \rho_0)}{A \rho} \quad (60)$$

en donde W es el peso de material entre los electrodos; ρ y ρ_0

son, respectivamente, las densidades del sólido y del líquido y A el área de una sección recta del tubo de sedimentación. Todos los factores, excepto W son constantes para un sistema dado; las variaciones de W serán las responsables, por tanto, de los correspondientes cambios en el valor del potencial de sedimentación, E.

Así pues, el fundamento teórico de la aparición de un potencial de sedimentación es el mismo que el de otros fenómenos electrocinéticos y por ello la ecuación que lo explica, con sus correspondientes limitaciones, es la de Smoluchowski que, en su forma utilizable en este caso es:

$$E = \frac{\zeta \epsilon W (\rho - \rho_0) g}{4 \pi \eta \lambda A \rho \cdot 9.10^{11}} \quad (61)$$

en donde se utilizan las siguientes unidades: ρ y ρ_0 en gr/cc; A (cm^2); λ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$); $\epsilon = \epsilon_r$ (adimensional); η (poises); g (cm/sg^2); W (gr).

El método de medidas de potencial de sedimentación es, a pesar de la sencillez aparente de su montaje experimental, el menos utilizado por los investigadores que emplean los distintos efec

tos electrocinéticos y esto se debe, como discutiremos más adelante, a la dificultad de obtener resultados reproducibles debido a la gran cantidad de parámetros de todo tipo (electromagnéticos, mecánicos, térmicos,...) que influyen en la medida de E.

Una modificación de este método es la debida a Rutgers (63) (64) y Jacobs (65), que consiste en usar un campo centrífugo en lugar de un campo gravitacional. Un efecto análogo puede medirse, si una suspensión o sol se somete a vibraciones ultrasónicas: como consecuencia de la diferencia en el movimiento entre las partículas y el medio disperso, se generan unas diferencias de potencial entre los nodos y vientres de las ondas ultrasónicas, asociadas con las variaciones de presión en toda onda sonora.

II.2.6.- TERMODINAMICA DE LOS FENOMENOS ELECTROKINETICOS

Los experimentos en electrocinética se interpretan generalmente en términos de potencial ζ . Sin embargo, como ya hemos indicado, esto supone una gran simplificación de la realidad del

problema. Excepto cuando el grosor de la D.C.E. es muy pequeño, comparado con el tamaño de las partículas, se han de hacer correcciones a la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski. El problema se plantea seriamente cuando se trabaja con sistemas coloidales y más concretamente, mediante electroforesis. Estos casos presentarían unos problemas más específicos que a nosotros, por trabajar con superficies más que con macromoléculas coloidales, no nos afectan. De todas maneras, es interesante el preguntarnos si, en situaciones más complicadas, algunas técnicas electrocinéticas pueden tener ventajas sobre otras o si todas dan esencialmente la misma información.

Como todos los procesos electrocinéticos son irreversibles, a este tipo de problema se le puede aplicar la Termodinámica de procesos irreversibles. Con ayuda de ella ha sido posible obtener un cierto número de relaciones generales entre los diferentes procesos electrocinéticos y demostrar que para un sistema dado existe sólo un coeficiente electrocinético que puede determinarse por cualquiera de los experimentos electrocinéticos existentes.

Si consideramos la relación entre electroosmosis y potencial de flujo, las ecuaciones fenomenológicas lineales de Onsager serían:

$$\begin{aligned} i &= L_{11}E + L_{12}P \\ u &= L_{21}E + L_{22}P \end{aligned} \tag{62}$$

siendo i la corriente eléctrica a través del diafragma poroso, y u la corriente hidrodinámica (volumen que pasa a través del diafragma por unidad de tiempo).

E y P son las correspondientes "fuerzas", es decir, las diferencias de potencial eléctrico y de presión a ambos lados del tabique poroso. L_{ij} son los coeficientes de acoplamiento y debido a la simetría existente en este caso, verifican $L_{12}=L_{21}$, lo cual se podría demostrar siguiendo, p.ej., el método de las fluctuaciones.

Para un sistema dado, bajo estas circunstancias, podrían realizarse cuatro experimentos diferentes en electrocinética (además de otras combinaciones posibles) que son los llamados: "potencial de flujo" (a intensidad de corriente cero); "corriente de flujo" (a $E=0$); "razón de electroosmosis a presión cero" y "presión electroosmótica a flujo cero", respectivamente, :

$$\begin{aligned} (E/P)_{i=0} &= - \frac{L_{12}}{L_{11}} \\ (i/P)_{E=0} &= L_{12} \\ (u/i)_{P=0} &= L_{21}/L_{11} \\ (P/E)_{u=0} &= - L_{21}/L_{22} \end{aligned} \quad (63)$$

Otras relaciones serían:

$$(E/u)_{i=0} = \frac{-L_{12}}{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}}$$

$$(i/u)_{E=0} = L_{12}/L_{22} \quad (64)$$

$$(u/E)_{P=0} = L_{21}$$

$$(P/i)_{u=0} = \frac{-L_{21}}{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}}$$

de todas estas relaciones se deduce que:

$$(E/P)_{i=0} = - (u/i)_{P=0}$$

$$(i/P)_{E=0} = (u/E)_{P=0} \quad (65)$$

Independientemente de los experimentos que se hagan o de la combinación que se escoja, el sistema está descrito completamente por tres constantes: L_{11} , L_{22} y $L_{12}=L_{21}$. De estas, L_{11} representa la conductancia eléctrica, L_{22} la conductancia hidrodinámica y los coeficientes cruzados representan el efecto electrocinético. El coeficiente L_{12} interpretado mediante la teoría cinética, en términos de potencial ζ , viene dado por:

$$L_{12} = \frac{\epsilon \zeta}{f \pi \eta}$$

donde f vale entre 4 y 6.

Por todo esto, es lícito afirmar que no hay razón para hacer más de un experimento con un sistema dado y que su elección

viene impuesta por conveniencia o por razones de exactitud del método, más que por principio. Así, a alta conductividad del líquido (L_{11} grande), el potencial de flujo será extremadamente bajo y difícil de determinar, mientras que la corriente de flujo tendrá un valor normal y por ello, aunque ambos experimentos conduzcan al mismo valor L_{12} , se preferirá el segundo.

En el caso de que el sistema esté formado por partículas móviles en el seno de un líquido, las "corrientes" y "fuerzas" que se manejan son la densidad de corriente eléctrica, i , y la intensidad de campo eléctrico, E , por una parte y la velocidad v del centro de gravedad del sistema (con respecto al del recipiente en el que está contenido) y la aceleración de la gravedad g multiplicada por la densidad, por otra parte. Las ecuaciones fenomenológicas son ahora:

$$\begin{aligned} i &= L_{11}E + L_{12}gd \\ v &= L_{21}E + L_{22}gd \end{aligned} \tag{66}$$

y se puede probar (De Groot, Mazur, Overbeek (66), (67)) que, en este caso particular, $L_{12}=L_{21}$.

Para poder aplicar estas ecuaciones correctamente, la velocidad del centro de gravedad, que no se mide directamente, ha de ser transformada en otras magnitudes. Para sistemas coloidales la

velocidad de las partículas, despreciando el movimiento de los demás iones, puede ser esta magnitud adecuada. Si designamos por U a la velocidad de estas partículas se tiene, en primera aproximación, :

$$v_d = U C_p (1 - V_p d_{dis}) \quad (67)$$

donde C_p es la concentración de las partículas en gr/cc; V_p el volumen específico de las partículas y d_{dis} la densidad de la disolución. Combinando (67) y (66) y usando la relación de Onsager, se deducen fácilmente las siguientes relaciones entre electroforesis y potencial de sedimentación (o centrifugación), o bien corriente de sedimentación:

$$(U/E)_{g=0} = \left[\frac{i}{C_p (1 - V_p d_{dis}) g} \right]_{E=0} \quad (68)$$

velocidad electroforética corriente de sedimentación

$$(U/i)_{g=0} = \left[\frac{-E}{C_p (1 - V_p d_{dis}) g} \right]_{i=0} \quad (69)$$

velocidad electroforética potencial de sedimentación

Estas relaciones muestran también que la medida del potencial (o corriente) de sedimentación da la misma información que la

de la velocidad electroforética y que la elección entre los me
 todos deberá hacerse en función de lo que sea más conveniente
 para el sistema que se utilice y no por principio. Las ecuacione
 nes (68) y (69) muestran que su validez no presupone la existencia
 de modelo teórico alguno y es independiente de la posibilidad
 de expresar los coeficientes electrocinéticos mediante una
 fórmula explícita obtenida por otros medios, como p.ej., $(U/E)_{g=0}$

$$= \frac{\epsilon \zeta}{4\pi\eta} .$$

El aspecto de proceso irreversible de los fenómenos electrocin
 éticos ha sido tratado extensamente por numerosos autores (Casi
 mir (68), Prigogine (69), Mazur y Overbeek (70), Miller (71),
 etc. Sin embargo, quien más extensamente ha aplicado, tanto desde
 de el punto de vista teórico como experimental, los métodos de
 la termodinámica irreversible al cálculo de los coeficientes
 de Onsager para los distintos fenómenos electrocinéticos ha sido
 R.P. Rastogi y colaboradores en la Universidad de Gorakhpur,
 India. (Ver ref. n° (61), (62), (72), (73), (74), (75), (76) y (77).

III. M E T O D O S E X P E R I M E N T A L E S

III. METODOS EXPERIMENTALES

III.1.- MATERIALES

III.1.1.-MINERALES

En esta investigación se han utilizado como materias primas el vidrio Pirex y unos cristales seleccionados de cuarzo y fluorita de Sierra Albarrana (Córdoba).

- El vidrio Pirex es el fabricado por Sovirel con el número de marca S 732-01. Su composición química es la siguiente:

80%	Sílice
13%	Anhídrido bórico, B_2O_3
2,25%	Alúmina, Al_2O_3
0,05%	Oxido férrico, Fe_2O_3
3,5%	Oxido de sodio, Na_2O
1,15%	Oxido de potasio, K_2O

Su densidad es de 2,23 gr/cc. Este vidrio, recibido en barras huecas de pequeño diámetro, fué molido a mano en un mortero de hierro y luego en otro de ágata hasta la obtención de un tamaño apropiado . Luego fué tamizado con ayuda de un vibrador "Ci

sa" y un equipo de tamices y se recogió la fracción contenida en el tamiz con luz de malla entre 150 y 200 μ . Este tamaño es el que se ha utilizado a lo largo de toda la investigación. Una vez tamizado, el vidrio Pirex se pasó repetidas veces ante los polos de un electroimán de gran intensidad de campo magnético con objeto de separar las briznas de hierro que se originaron como consecuencia de la molturación. Posteriormente se lavó repetidas veces con agua desionizada hasta comprobar que el agua de lavado tenía la misma conductividad que la utilizada para ello. Por último, el vidrio se guardó en un recipiente en agua de conductividades hervida y al abrigo del aire, quedando listo para utilizarlo en los ensayos.

- El cuarzo utilizado en las experiencias procede de muestras seleccionadas con un alto contenido en este mineral. Su origen geológico es una formación pegmatítica y a simple vista se observan inclusiones de otras especies, como turmalina, gran cantidad de micas (muscovita,biotita),etc. El tratamiento con ácido clorhídrico no produjo efervescencia y por ello se eliminó la posibilidad de presencia de calcita.

Después de un proceso de trituración se seleccionaron a mano los cristales más puros de cuarzo y se guardaron para otros usos unas muestras de biotita de un grado de cristalización perfecto. Los cristales de cuarzo se molieron a mano en un mortero-

ro de hierro y se tamizaron convenientemente, recogiendo la fracción contenida en el tamiz con luz de malla entre 150 y 200 μ . Debido a la dureza del cuarzo se originaron una cantidad elevada de briznas de hierro procedentes del mortero y por ello tuvimos que separarlas mediante un electróimán. Posteriormente se lavó el mineral con agua desionizada repetidas veces hasta comprobar que las aguas de lavado tenían conductividad constante; de esta manera quedó el mineral listo para su uso. Como siempre, el cuarzo se guardó en agua desionizada y hervida. Una pequeña cantidad de muestra representativa de este mineral fué triturada y tamizada hasta un tamaño menor de 50 μ y sirvió para los análisis de difracción y fluorescencia de rayos X que se le hicieron.

El resultado de estos análisis muestra que el cuarzo utilizado es de una pureza altísima ya que sólo se han obtenido los picos correspondientes a las distintas caras del cuarzo y no se observa la presencia de ninguna otra especie mineralógica.

En el diagrama de fluorescencia de rayos X se han observado unos picos, para ángulos de recorrido 57,8° y 42° que

representan trazas de Fe y Zn. Estas impurezas pudieran deberse a una contaminación en el proceso de molturación, ya que aparecen también en el diagrama de la fluorita.

- La fluorita utilizada en esta investigación también procede de la Sierra Albarrana y ha sido sometida a un tratamiento (molturación y lavado con agua) análogo al de los casos anteriores. Los cristales de fluorita han sido escogidos a mano y separados del cuarzo que la acompañaba, con el fin de trabajar con la especie mineral pura. Los análisis de difracción y fluorescencia de rayos X muestran, en el primer caso, la ausencia total de cualquier otra especie que no sea la fluorita. La sílice ha sido prácticamente eliminada ya que sólo se observa un pequeñísimo pico en el diagrama para $\alpha = 26,75^\circ$. Del diagrama de fluorescencia de rayos X se ha deducido la existencia de trazas, en p.p.m., de Ytrio y Estroncio (picos situados en $\alpha = 21,3^\circ$ ($k_\beta - I$), $23,8^\circ$ ($k_\alpha - I$), y $25,2^\circ$ respectivamente), además de los antes mencionados correspondientes al Zn y Fe. Todas estas impurezas, repetimos, son insignificantes, por lo que podemos considerar nues-

tras muestras mineralógicas como de una pureza prácticamente del 100 %.

III.1.2. REACTIVOS QUÍMICOS

Todas las disoluciones se han preparado utilizando el agua obtenida con un desionizador Seta y cuya conductividad específica era siempre menor de $1 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, con un pH natural próximo a 5,5.

Todos los reactivos químicos usados en esta investigación son reactivos de análisis de alto grado de pureza, suministrados por las casas Probus, Merck y Carlo Erba.

Para el ajuste del pH se utilizaron disoluciones de ClH o NO_3H y de NaOH o KOH , dependiendo del electrolito que se utilizó. De la misma manera, para el control de la fuerza iónica se han utilizado disoluciones de ClK o ClNa .

En todo momento los aparatos de vidrio que constituyen las células de medida han estado escrupulosamente limpias, utilizando para ello mezcla crómica y multitud de lavados con agua de conductividades hasta comprobar, como siempre, que el agua resultan

te del lavado tenía igual conductividad específica que la utilizada para ello.

III.2.- METODOS EXPERIMENTALES

III.2.1. METODO DE MEDIDA DE POTENCIAL DE FLUJO

2.1.1. DESCRIPCION DE LOS APARATOS

Cuando se comenzaron a realizar las primeras experiencias de medida de potencial de flujo se empleaban capilares a través de los cuales se hacía fluir la disolución (78). Esto limitaba, naturalmente, el campo de aplicabilidad del método, ya que únicamente el vidrio y, todo lo más, la sílice, eran materiales que permitían este tipo de trabajo. Se debe a D.W. Fuers-tenau (79) el mérito de haber ideado un dispositivo que permite determinar las propiedades electrocinéticas de cualquier especie mineral. El dispositivo, en esencia, consiste en una célula constituida por un tabique o diafragma poroso, formado por partículas de mineral trituradas a un tamaño conveniente. Cerrando los extremos de este diafragma hay dos electrodos agujerea-

dos que permiten el paso de líquido a su través y que detectan la d.d.p. que se establece entre ellos.

Con esta idea como base se citan en la bibliografía diferentes dispositivos que nosotros, en una primera etapa de nuestra investigación, hemos tenido que ensayar para determinar la validez de cada uno de ellos. Las características diferenciales radican, en unos casos, en la colocación horizontal o vertical de la célula (Gaudin y Fuerstenau (80), Graham y Madeley (81)) y en otros en el dispositivo de compresión de la disolución (Rastogi (75)). Incluso, en un principio ensayamos con electrodos de Ag-Ag Cl y también de Ag metálica, aunque finalmente optamos por emplear electrodos de Pt que son los más inalterables; el único inconveniente que presentan en este tipo de experiencias es que se polarizan demasiado cuando la fuerza iónica de la disolución es alta (superior a 10^{-2} N aproximadamente). Citamos, por último que ^{la} más reciente innovación en células para medida de potenciales de flujo se debe a P. Somasundaran y R.D. Kulkarni (82), los cuales manteniendo como base el principio propuesto por Fuerstenau, utilizan una célula de una sola pieza, sin uniones esmeriladas, apta para ser introducida en un baño termostático, así como un sistema de electroválvulas, que hace automático el control del flujo de líquido en ambas direcciones.

La célula que nosotros hemos diseñado y construido es esencialmente la que describen Yopps, Fuerstenau (83) y Cases (5).

El conjunto de nuestro dispositivo se ilustra en las figuras 11 y 12 y se compone de las siguientes partes:

- La parte central del aparato, o célula de medida propia mente dicha, que contiene las partículas de mineral (A). Está formada por un tubo pirex de 60 mm de largo y 12 mm de diámetro interior cuyos extremos están soldados a dos uniones cónicas esmeriladas 24/32. En los extremos de estas dos uniones existen sendos discos de platino de 0,2 mm de espesor en los que se han hecho agujeros de 0,15 mm de diámetro. Estos discos, que constituyen los electrodos de la célula de medida, están permanentemente fijos en las uniones cónicas y unidos con el medio exterior por medio de hilos de platino de 0,5 mm de diámetro.

- Dos recipientes de 500 cc (B), construidos también en vidrio Pirex y unidos a la célula de medida mediante juntas semiesféricas 29/15. Estos recipientes poseen unas tubuladuras laterales (N) para facilitar la comparación de los niveles de líquido en ambos matraces; además, están conectados mediante una serie de llaves (C e I) a una botella que contiene nitrógeno N47 a presión y que se usa como elemento impulsor de la disolución desde un recipiente hasta otro a través de la célula de me

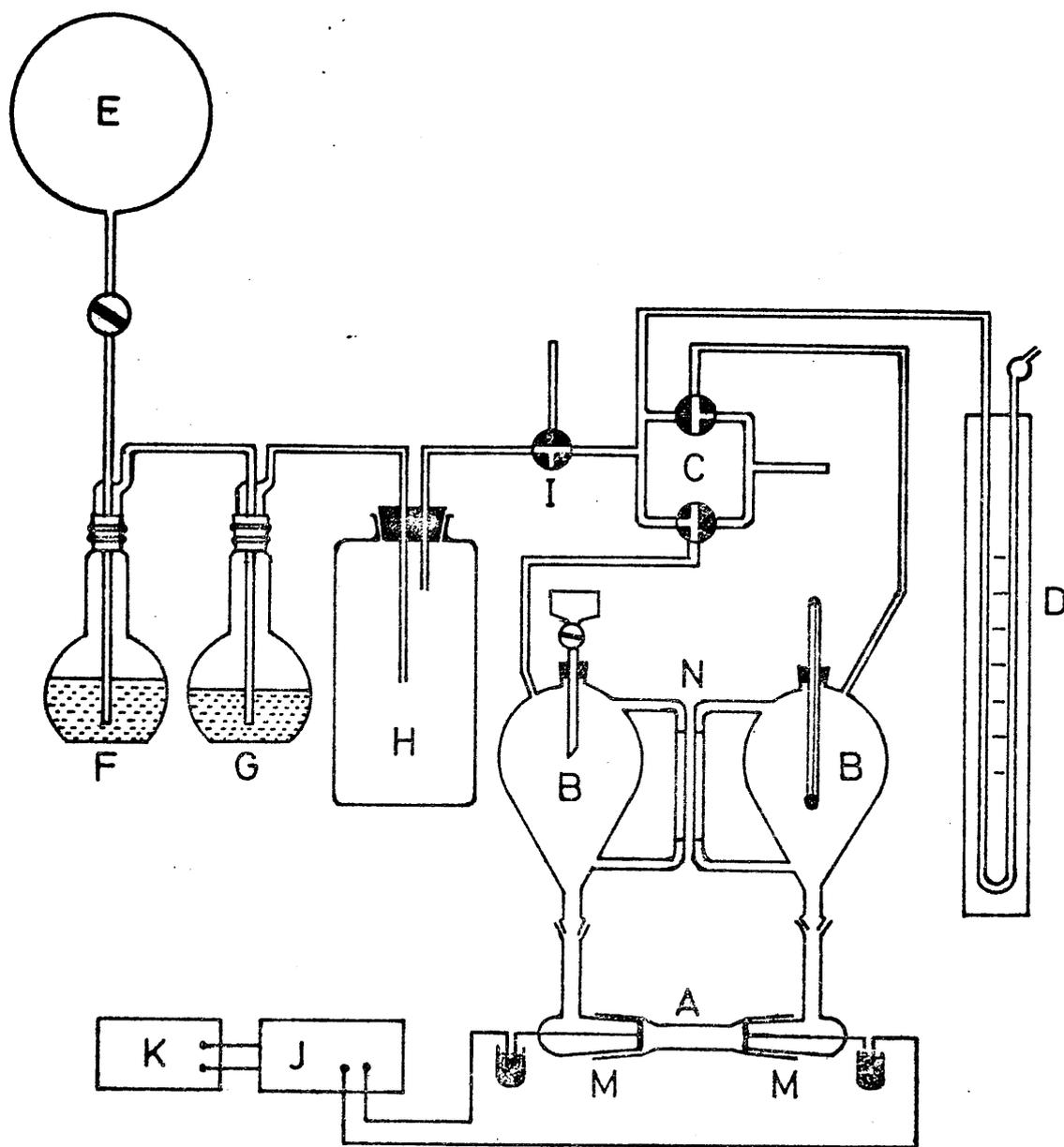


FIGURA 11.- Esquema del dispositivo para la medida de potenciales de flujo.

dida. Las llaves también comunican con un manómetro de Hg y una de ellas (I) puede conectar con el exterior todo el sistema que constituye la célula de medida, manteniendo la presión existente en un gran recipiente de 10 litros (H). Las llaves (C) permiten el cambio de dirección del fluido a través de la célula (A). Los recipientes, por último, poseen una unión roscada que sirve para colocar un termómetro en uno de ellos y un embudo cilíndrico para adicionar las disoluciones en el otro.

- El nitrógeno de la botella (E) se limpió haciéndolo pasar por matraces que contienen una disolución diluida de KOH (F) y agua destilada y hervida (G), respectivamente, almacenándose en el recipiente (H) para su posterior uso.

La diferencia de potencial que se establece cuando la disolución fluye a través del tabique poroso contenido en la célula de medida es detectada mediante un multímetro Tekelec, Microdigit Te 923,3 1/2, con una impedancia de entrada $> 10^{10}$ ohm en las escalas de 0,1; 1 y 10 voltios.

La conductancia específica de la disolución se mide con un conductímetro Radiometer tipo CDM 2e (J) que, cuando es necesario, puede conectarse a un registrador gráfico Bryans mod. 27000 (K).

El pH de las disoluciones se midió con un pHmetro Polymetron tipo 55B y la lectura de la presión se realizó sobre un manómetro diferencial de Hg con ayuda de un catetómetro.

III,2,1,2. METODO OPERATIVO

Todos los datos obtenidos y las incidencias de cada determinación experimental se han anotado en estadillos cuyo modelo presentamos en la página 84.

Antes de realizar la experiencia de medida de potencial electrocinético se procede a equilibrar convenientemente el mineral con la disolución que se vaya a utilizar. Para ello se tiene al mineral en el seno de la disolución agitando continuamente durante un cierto tiempo, que ha sido calculado previamente mediante experiencias de cinética. Este tiempo era en todos los casos superior a 60 minutos, transcurridos los cuales admitimos que se ha alcanzado un equilibrio que para nosotros es significativo.

Hemos de tener en cuenta, sin embargo, que en el caso del cuarzo, al igual que en el de otros minerales, el equilibrio sólido-disolución es un proceso que, en su último estadio, es muy

lento, pudiendo durar incluso hasta meses, según la solubilidad del mineral (P. Somasundaran (84))

El efecto del "envejecimiento" de los sistemas cuarzo-disolución, y su influencia sobre las propiedades electrocinéticas ha sido objeto de unos estudios recientes de Kulkarni, Somasundaran (85) y Smith y Trivedi (86)

Nosotros consideramos que, desde el punto de vista de las aplicaciones en flotación, es más que suficiente considerar el estado al que se llega después de una o dos horas de acondicionamiento del mineral con la disolución. Es por ello que así lo hemos hecho en todos los casos en nuestro trabajo.

El primer paso de la experiencia propiamente dicha consiste en la preparación del tabique poroso (Fig. 11-A) con las partículas del mineral. Esta operación es una de las más importantes para el éxito del experimento ya que hay que asegurarse una compacidad tal que sea prácticamente nulo el movimiento de las partículas entre los electrodos durante el flujo del líquido a su través. Por otra parte, para trabajar con tabiques porosos de una compacidad parecida, lo que hacemos es medir el tiempo que tarda la disolución en pasar fluyendo de izquierda a derecha, o al contrario, desde la marca superior de la tubuladura lateral (Fig. 11-N) a la inferior; este tiempo en todos los casos estaba comprendido entre 165 y 195 segundos cuando

la presión es igual a 30 cm de Hg, rechazando todos los que no cumplieran con este requisito.

Una vez colocado correctamente entre los electrodos el mineral, se fija la célula horizontal a los recipientes (B) y se añade a estos la disolución en la que tuvimos agitando el mineral. Gracias a la botella de nitrógeno (E) y a la adecuada posición del circuito (C) se establece una presión P en uno de los recipientes; esta presión, que se mantiene constante y se detecta en el manómetro (D), hace circular el líquido de izquierda a derecha y luego de derecha a izquierda. Cuando los niveles de líquido en los dos recipientes son iguales se anota la presión P, la diferencia de potencial E entre los dos electrodos y, mediante un giro de la llave (I) se descomprime rápidamente el sistema y se anota, en el equilibrio, la diferencia de potencial E_0 que existe entre los dos electrodos cuando la disolución no circula a través del tabique poroso. Se determina entonces el valor del potencial zeta utilizando la ecuación de Smoluchowski:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{\epsilon} \frac{E-E_0}{P} \lambda$$

A 20° C, en disolución acuosa:

$$\zeta = C \cdot \frac{E-E_0}{P} \lambda = 10,67 \cdot 10^4 \cdot \frac{E-E_0}{P} \lambda$$

ζ , E y E_0 se expresan en mV, P en cm de Hg y λ , la conductividad específica de la disolución, en $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

La figura 13 representa la dependencia del factor C con la temperatura:

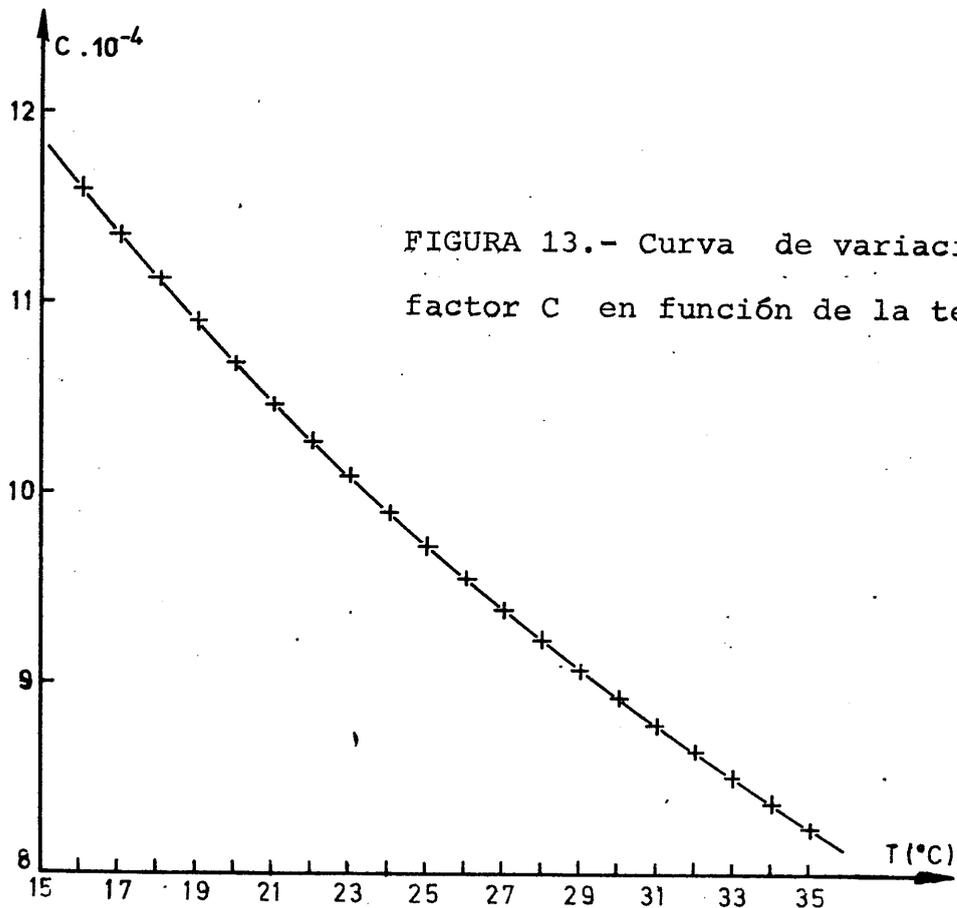
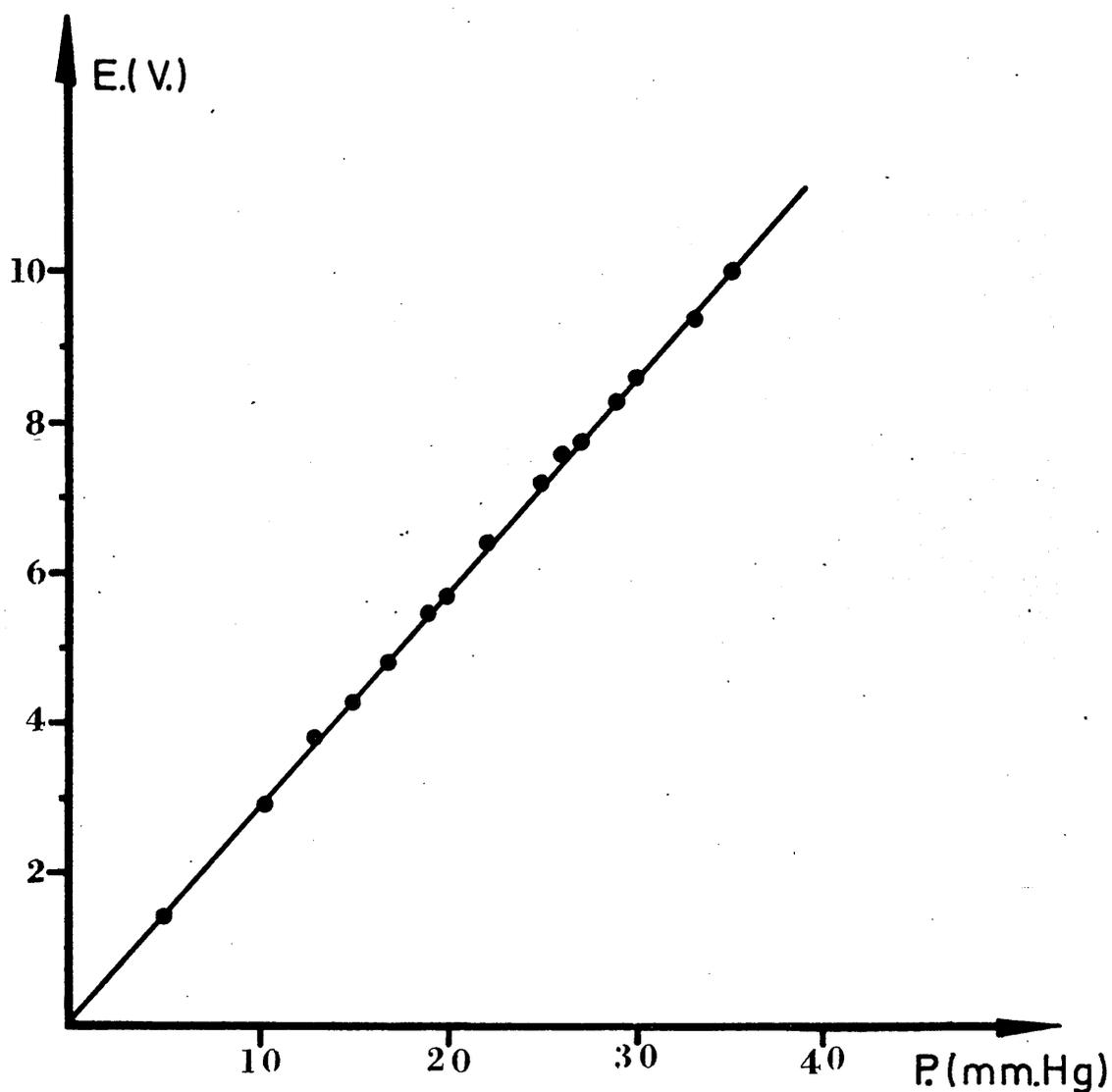


FIGURA 13.- Curva de variación del factor C en función de la temperatura.

Consideramos válido un ensayo cuando, para una misma presión, el valor $E-E_0$ es el mismo, tanto si el líquido circula de derecha a izquierda como al revés, o bien, cuando la relación $E-E_0/P$ es constante. La constancia de este cociente ha sido

ensayada y se muestra en la Figura 14 para presiones de hasta 40 cm de Hg. En nuestro trabajo siempre utilizaremos una presión de 30 cm de Hg, porque consideramos es el valor idóneo debido a la resistencia del tapón poroso y al alto valor de E desarrollado.

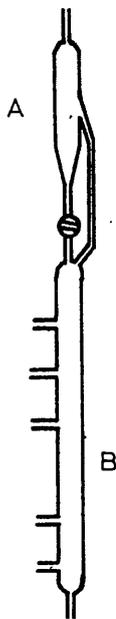


- FIGURA 14 -

III.2.2 METODO DE MEDIDA DE POTENCIAL DE SEDIMENTACION

III.2.2.1 DISPOSITIVO PARA MEDIDA DE POTENCIAL DE SEDIMENTACION.

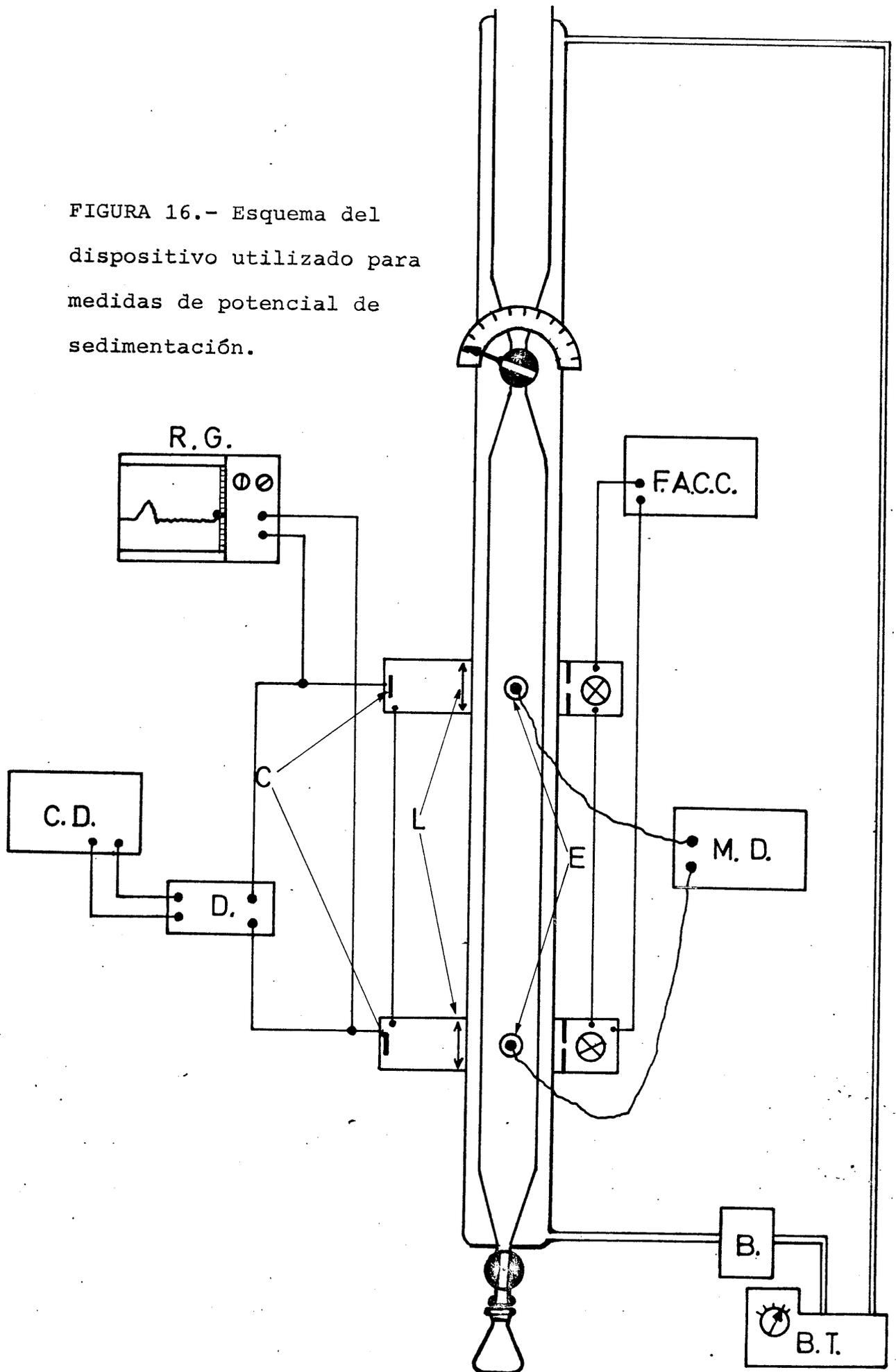
Como célula para la medida de potencial de sedimentación hemos empleado un modelo diseñado por nosotros sobre la base de la primitiva célula empleada por Quist y Washburn (53) y que hasta la fecha ha sido la utilizada por los pocos investigadores que han trabajado en ésta técnica. (Fig. 15).



Las figuras 16 y 17 muestran el conjunto del dispositivo que hemos utilizado en este método. La idea básica que nos ha movido a realizar esta modificación es la de simplificar la técnica experimental, ciertamente engorrosa con el primitivo modelo de célula, ya que cada vez que se realizaba una medida había que desconectar todos los aparatos anejos a la célula e invertirla para permitir el paso del material de

FIGURA 15.- ra permitir el paso del material de sedimentación a la parte superior del dispositivo (Fig:15 A).

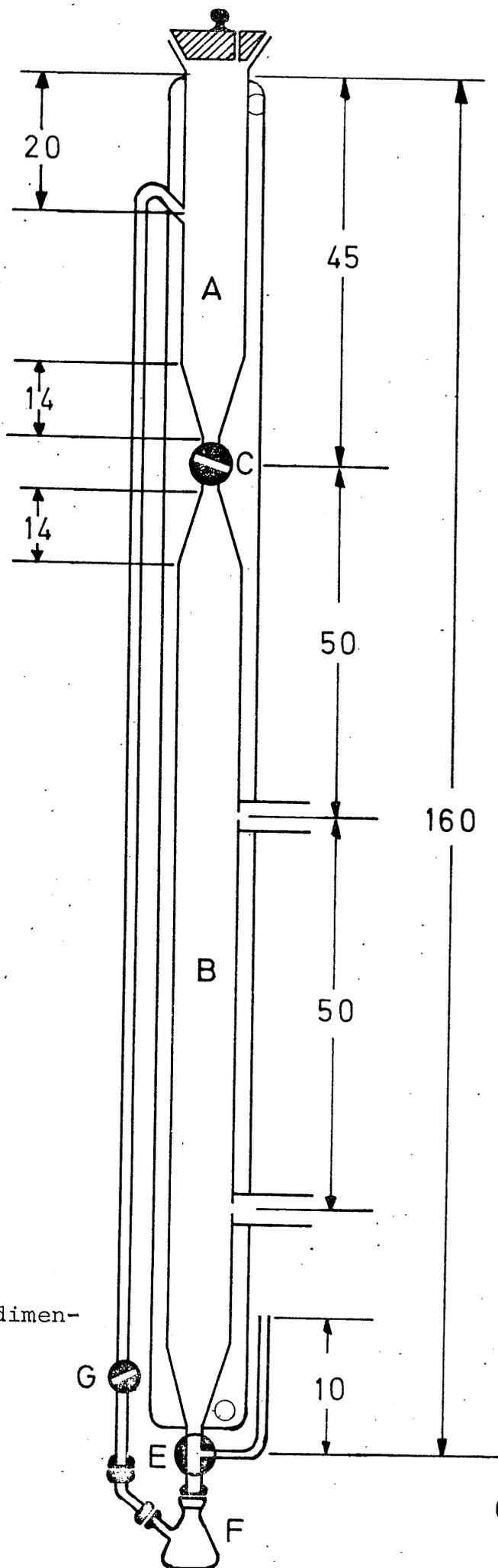
FIGURA 16.- Esquema del dispositivo utilizado para medidas de potencial de sedimentación.



Con la célula diseñada por nosotros, Fig. 18, no es necesario invertir ésta ya que el material sedimentado se recoge por la parte inferior en el matraz que al efecto lleva adosado el aparato. Estamos convencidos que la mayor parte de las deficiencias que se achacan a este método de medida se pueden explicar por una falta en el planteamiento de la experiencia desde un punto de vista fundamental. Es difícil explicar el por qué, una vez comprobada la independencia del potencial zeta con la distancia entre los electrodos, no se han suprimido tantas tubaduras, que afectan al régimen de caída de las partículas, con perturbaciones locales, e incluso con depósitos en los mismos electrodos, por no estar acoplados perfectamente al tubo; esto sólo se explica si se considera que se trata de tubos de sedimentación que se utilizan con otras finalidades.

Nuestra célula, construida en vidrio Pirex, consta esencialmente de dos compartimentos cilíndricos (A) y (B), de 45 y 115 cm de longitud, respectivamente, y 40 mm de diámetro, unidos mediante una llave de paso recto (C) de 6 mm de diámetro en la que se ha fijado un indicador que recorre la escala de un dial fijo al tubo.

La parte superior (A) se emplea como depósito del material a sedimentar, mientras que el compartimento (B) es la célula de sedimentación propiamente dicha; en ella van alojados mediante dos



- FIGURA 18 -
Célula de sedimentación.

Cotas en cm.

juntas roscadas Quickfit SQ 24 los electrodos de Pt Beckman 39002 que se emplean para la detección del potencial de sedimentación. Como aparato de medida se utiliza un multímetro digital Tekelec modelo Microdigit Te 923, descrito anteriormente.

La parte inferior del tubo está cerrada por una llave de tres pasos (E) que termina, por un lado, en una unión esférica MS 19 y por otro comunica con el exterior. El matraz (F) de 100 cc, destinado a recoger el material sedimentado durante la experiencia, se une por una parte a la llave de tres pasos y por otra, mediante una rótula MF 13, al tubo lateral G que le pone en comunicación con el recipiente de reserva. Las dos cámaras (A) y (B) están rodeadas por una doble pared entre la cual circula el agua de termostatización procedente de una cuba termostática controlada por un termostato de inmersión Selecta "Termotronic" S-339 que permite una variación máxima de $\pm 0,05$ °C. A la entrada y salida del agua de termostatización en la célula, se han dispuesto dos termopares Pt-Pt/Rh 10% que constituyen los dos puntos de medida de un termostato diferencial. Este termostato admite una diferencia de temperaturas entre el agua de entrada y salida de 0,01 °C como máximo, accionando, en caso de superarse esta cota, la resistencia de calefacción.

III.2.2.2. DISPOSITIVO PARA EL ESTUDIO DE LA DENSIDAD DE PARTICULAS EN EL TUBO DE SEDIMENTACION.

El funcionamiento de este dispositivo está basado en el funcionamiento de un puente de Wheatstone y consta esencialmente de los siguientes elementos:

- Dos células fotorresistivas L.D.R. B8-731-03. Miniwatt.
- Un potenciómetro Piher de 50 K Ohm.
- Un microamperímetro SACI c.c. B-3
- Dos lámparas 6 V. 5 A. de filamento puntual
- Sistema óptico de iluminación.

El montaje y las interconexiones de estos elementos son los que se muestran en las figuras 19 y 20.

Las dos lámparas de iluminación están montadas en serie para soslayar el que una variación de tensión pueda introducir una señal parásita en el registro. Así mismo y con objeto de evitar efectos parásitos en los electrodos de medida del potencial de sedimentación, la alimentación de las lámparas se realiza con una fuente estabilizada de corriente continua.

Las células fotorresistivas están montadas en el interior de sen-

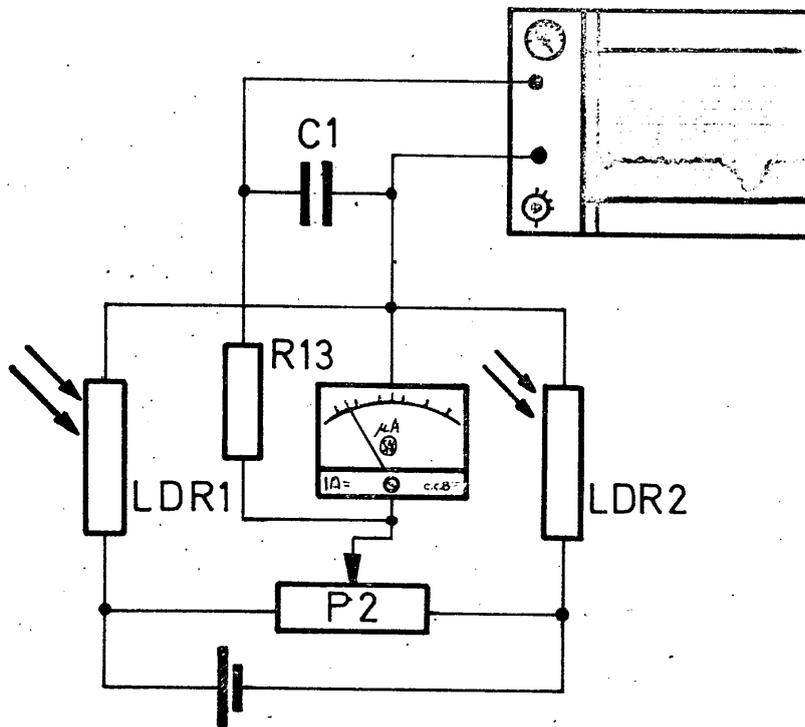


FIGURA 19.- Esquema del dispositivo para la medida de los tiempos de sedimentación y flujo

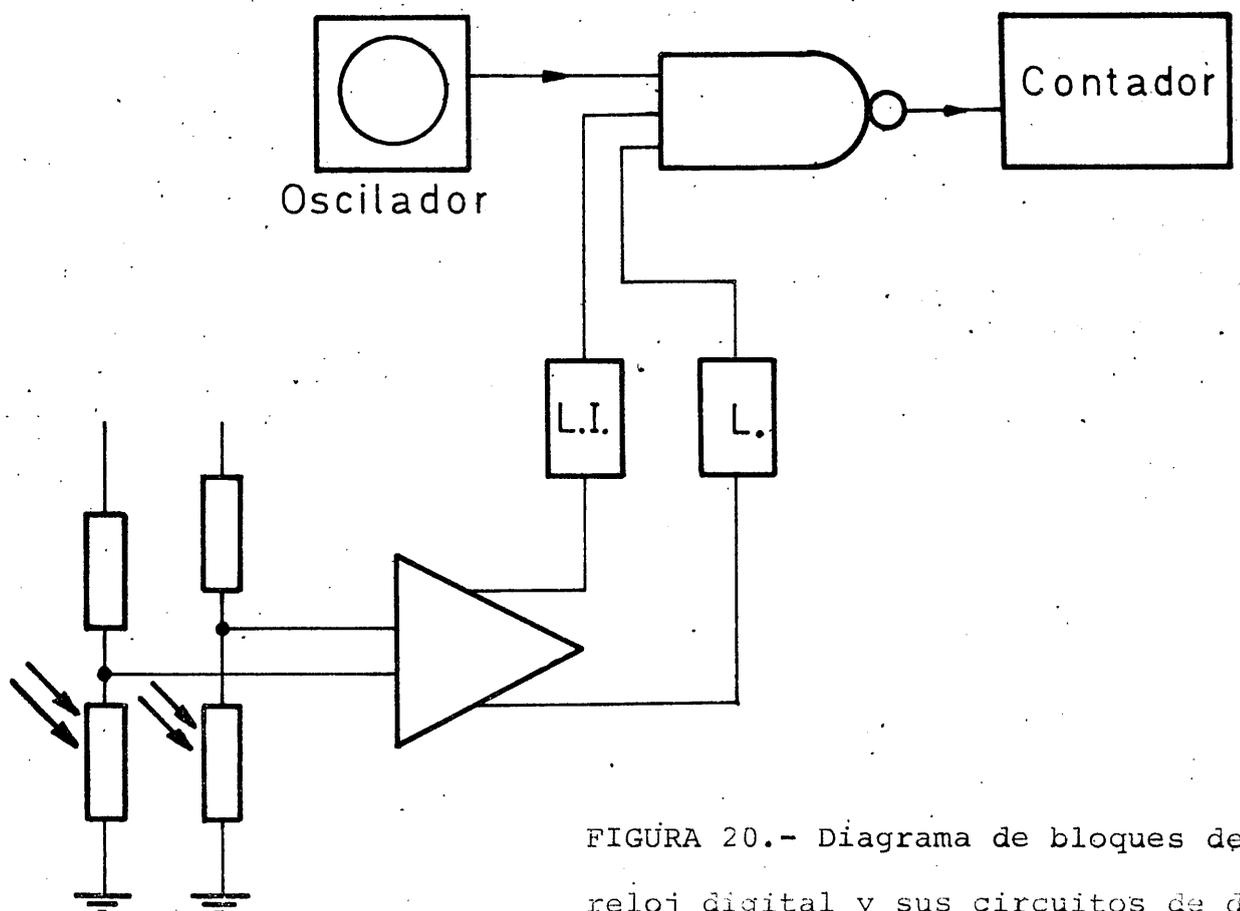


FIGURA 20.- Diagrama de bloques del reloj digital y sus circuitos de display.

paro.

das cajas metálicas pintadas interiormente de negro para eliminar la luz que pueda llegar a ellas por reflexión en las paredes. Así mismo, se ha pintado de negro el interior de las bridas que mantienen fijas las células sobre el dispositivo de sedimentación.

Los haces luminosos procedentes de las lámparas son transformados en haces paralelos por medio de dos rendijas de tal modo que incidan sobre el dispositivo de sedimentación según un plano normal a la dirección de caída de las partículas.

Mediante un sistema óptico convergente se hace incidir la luz sobre las células. El empleo de este sistema está aconsejado por el hecho de ser de reducidas dimensiones las células fotorresistivas comerciales. Así, mediante este artificio, toda la luz que atraviesa el tubo de sedimentación incide sobre las células, con la consiguiente ventaja para la detección del paso de las partículas. Sin embargo, a pesar de esta concentración de la intensidad luminosa sobre la célula, no se sobrepasa la potencia máxima disipada en ella por efecto Joule, ya que el nivel máximo de iluminación es de 10^4 Lux y en estas condiciones la resistencia de la célula es de 50 Ohm., con lo que la potencia disipada es de tan sólo 0'02 W. a 20 °C., siendo el máximo de potencia disipada que aconseja el fabricante de 0,2 W..

Una vez acopladas las células sobre el dispositivo de sedimentación, de tal forma que el haz luminoso de las lámparas sea normal

a la dirección de caída de las partículas, se lleva el puente a cero, accionando el potenciómetro hasta que el galvanómetro no acusa paso de corriente por la rama central del puente. Si en estas condiciones dejamos sedimentar partículas, cuando estas lleguen al primer electrodo, produzcan una disminución de la intensidad luminosa que llega a la primera célula, L.D.R. = 1, variación luminosa que se traduce en un aumento de la resistencia de dicha célula y por ende en un desequilibrio del puente en un determinado sentido, que nosotros para fijar ideas, suponemos positivo. Es el tramo AB de la figura 21. Cuando las partículas que sedimentan lleguen al segundo electrodo, se producirá en el puente de Wheatstone un desequilibrio de sentido contrario al anterior que tenderá a anularlo. (Tramo BC). Si la densidad de partículas se mantiene constante a lo largo de la experiencia, el puente se mantendrá en equilibrio, (Tramo CD) hasta que dejen pasar partículas ante el electrodo superior.

Evidentemente y puesto que conocemos la velocidad a que se desplaza el papel en el registrador gráfico, este dispositivo nos da también información sobre los tiempos de sedimentación t_s , tiempo transcurrido desde que se acusa el paso de partículas por el primer electrodo hasta que se alcanza el máximo desequilibrio (momento en que las partículas llegan al electrodo inferior) y de flujo, que es el tiempo que emplean las partículas en pasar ante el primer electrodo.

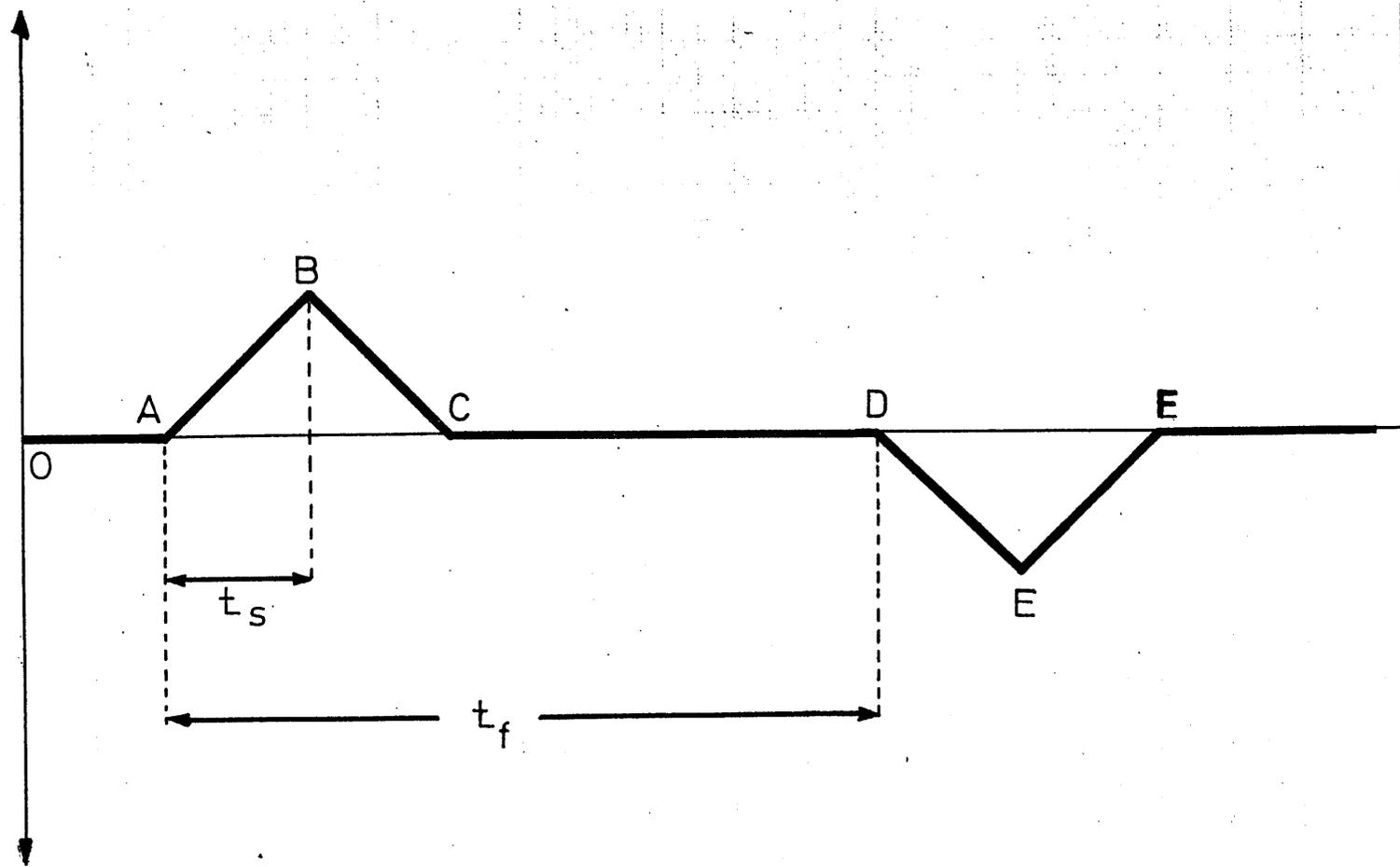


FIGURA 21.- Esquema del funcionamiento teórico del dispositivo para el estudio de la densidad de partículas ante los electrodos de la célula de sedimentación.

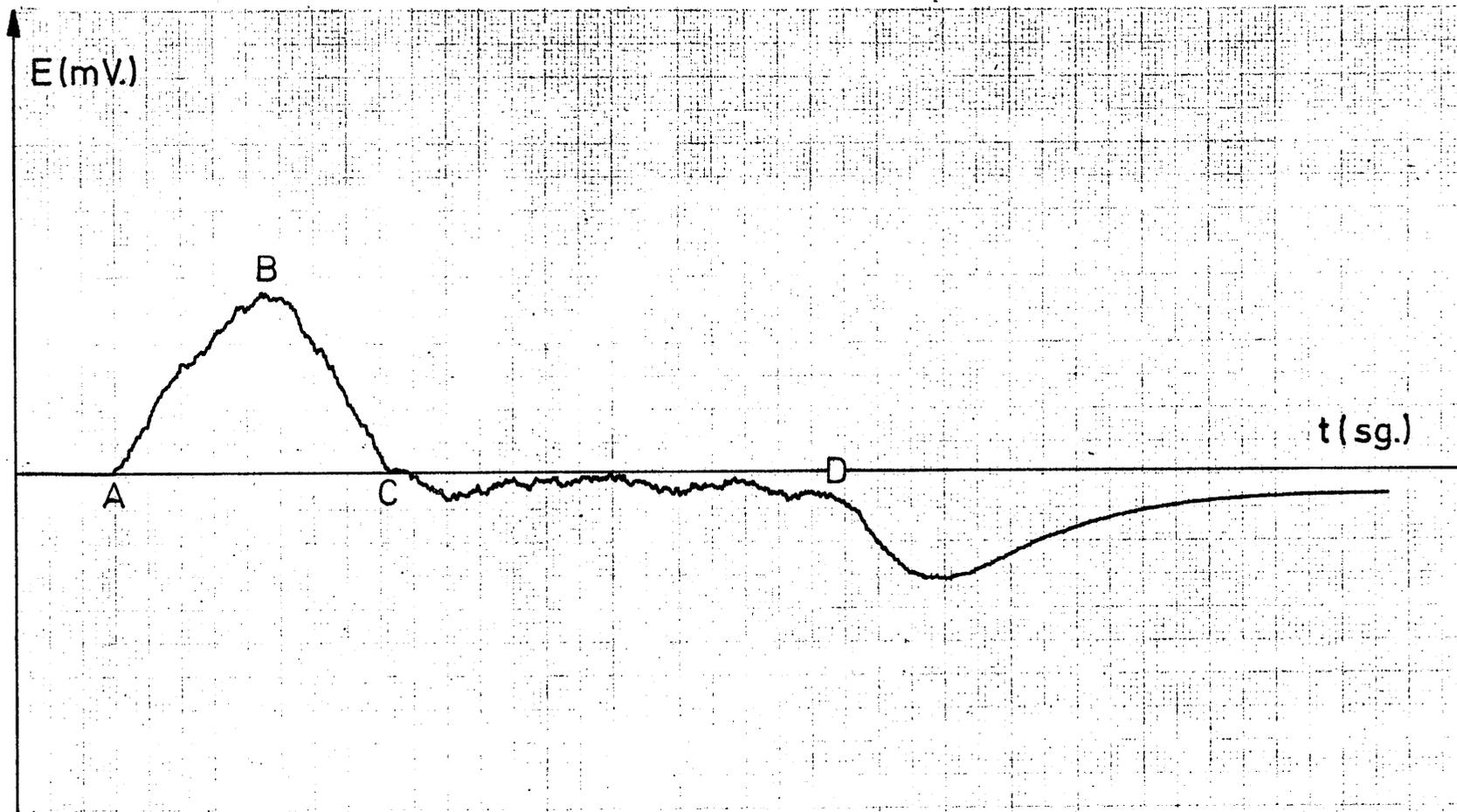


FIGURA 22.- Esquema de una experiencia realizada para estudiar la densidad de partículas ante los electrodos de una célula de sedimentación.

Este procedimiento es, sin embargo, mucho menos exacto que cuando se emplea el cronómetro digital y por ello emplearemos éste método sólomente para obtener información sobre la densidad de partículas en el tubo.

Esta información es, por otra parte, fundamental para aceptar o rechazar los valores obtenidos de W y por tanto los de E y ζ . Esto es debido a la estrecha relación existente entre la cantidad de material que está sedimentando y el valor del potencial desarrollado; sólomente consideramos como bueno el valor de E que permanece constante cuando la densidad de partículas entre los electrodos sea también constante; y es éste último dato el que nos suministran precisamente los gráficos del tipo de la figura 21. La normalización de resultados ha consistido en tomar como criterio objetivo el valor del potencial leído en el multímetro cuando se recorren tres centímetros en el diagrama de flujo y éste es constante.

Con este procedimiento podemos encontrar cuáles son las condiciones más idóneas para determinar el potencial de sedimentación y fijar las condiciones experimentales de forma que la reproducibilidad del fenómeno sea óptima. Esto es un problema fundamental, que no tienen resuelto la gran mayoría de los métodos que utilizan células de sedimentación. En este sentido, la figura 22 nos muestra el funcionamiento práctico del dispositivo. En ella

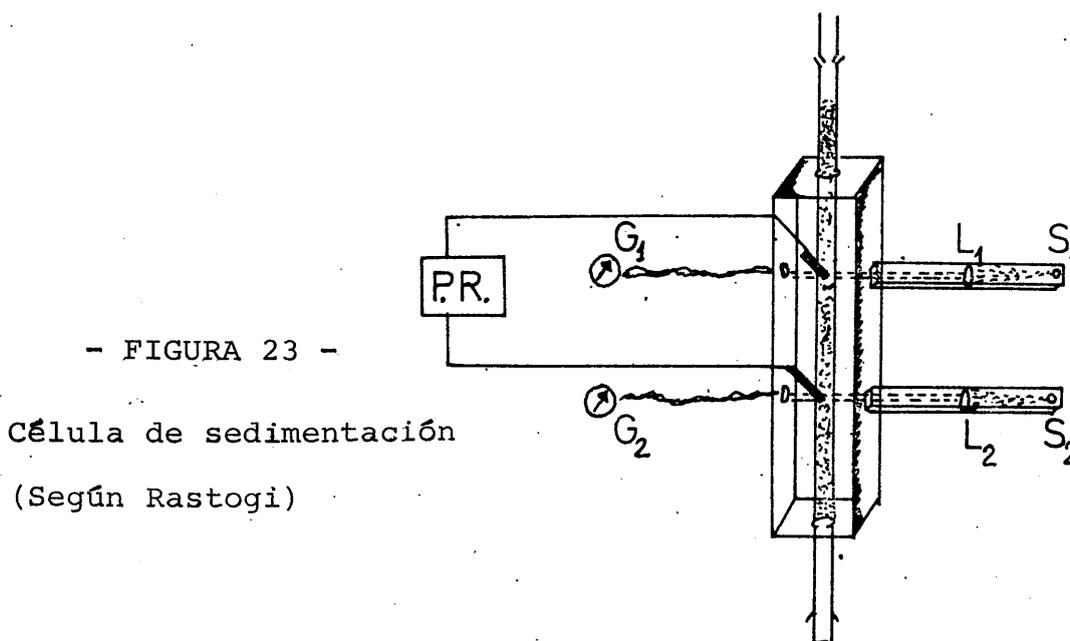
se observa cómo se produce un desequilibrio en el puente (medido en mV sobre el eje Y) en el momento en que comienzan a pasar partículas ante el primer electrodo, y que alcanza un máximo de tensión (punto B) para comenzar luego a anularse. Esto nos indica que las partículas han llegado al electrodo inferior. En el tramo CD de la misma gráfica, las oscilaciones se producen alrededor de la posición de equilibrio; esto nos indica, como habíamos previsto teóricamente, que la densidad de partículas ante los electrodos se mantiene constante y por tanto, también el potencial de sedimentación desarrollado.

Nótese que el tiempo de sedimentación se mediría cuando se inician dos perturbaciones en un sustrato no contaminado; en estas circunstancias las perturbaciones son muy nítidas y la experiencia sería, por ello, muy sensible. En la Fig. 22 observamos la existencia de una asimetría del máximo y mínimo relativos a la línea central. La diferencia existente entre estas perturbaciones (que deberían ser simétricas, ya que se invierte el fenómeno), se explica por la influencia de los finos existentes, que sedimentan a una velocidad menor.

III.2.2.3.- DISPOSITIVO PARA LA MEDIDA DE TIEMPOS

En todos los trabajos anteriores, sobre determinaciones de potencial ζ por el método del potencial de sedimentación, los tiempos de sedimentación y flujo eran determinados valiéndose de un cronómetro de disparo manual por lo que, a causa de la aleatoriedad de los factores de error, hay que realizar la medida un gran número de veces. Quist y Washburn (53) aconsejan un mínimo de 90 determinaciones para el tiempo de sedimentación.

Hasta la fecha, sólo Rastogi ha empleado un método para la medida de tiempos, al que podríamos calificar de semiobjetivo, ya que se basa en el disparo manual de un cronómetro cuando se aprecian variaciones en las lecturas de sendos galvanómetros conectados a unas células fotoeléctricas que reciben luz según un plano normal a la dirección de sedimentación, en el plano de cada uno de los electrodos (Fig.23).



En una primera etapa de nuestro trabajo se acopló un "trigger de Schmitt" a las células LDR que gobiernan el funcionamiento del dispositivo descrito en III.2.2.2. y que se emplea para el estudio de la densidad de partículas. Este primer montaje fué desechado debido a la histéresis que presentaba el "trigger". Se adoptó entonces el dispositivo cuyo diagrama de bloques muestra la Fig. 20.

Como fuente de impulsos se ha empleado un oscilador a cuarzo. Como puerta se ha empleado una puerta lógica NAND de cuatro entradas, de las cuales una se emplea para entrada de impulsos y, estando las otras tres a lógica negativa, la salida sigue a la entrada, pero cuando una de ellas se hace negativa la salida queda bloqueada.

El contador emplea tubos Nixie para la visualización. Para amplificar las señales de las células LDR se ha construido un amplificador diferencial, simétrico y sin realimentación (Fig.24), de dos pasos en emisor común, el primer paso formado por dos transistores NPN (T_1 y T_2) y el segundo paso formado por una pareja de transistores PNP (T_3 y T_4). Las salidas complementarias se obtienen en el colector del segundo paso a un nivel de 7,5 V. Como la puerta lógica trabaja a un nivel de 5 voltios, se han construido dos circuitos limitadores de los cuales uno de ellos es solamente limitador a diodo (Fig. 25) y el otro, limitador-inversor (Fig.26)

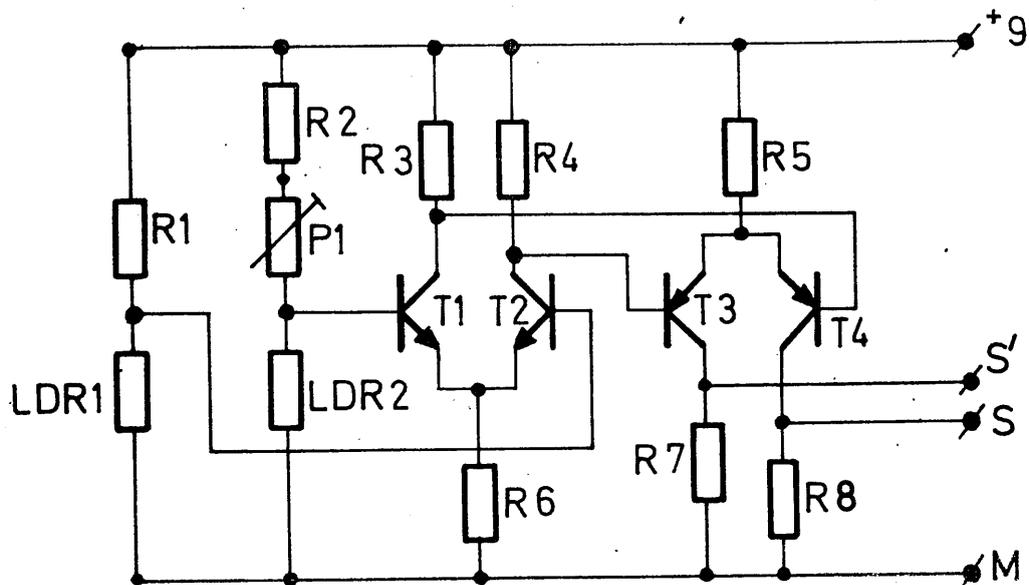


FIGURA 24.- Amplificador diferencial.

III.2.2.3.1. DESCRIPCION Y FUNCIONAMIENTO DE LOS CIRCUITOS DE DISPARO DEL CRONOMETRO DIGITAL.

Las dos células fotorresistivas LDR (1) y LDR (2), Fig.24, montadas en comparación, determinan un nivel de tensión (que se fija experimentalmente mediante el potenciómetro P1) tal que el amplificador diferencial funciona en forma de biestable, es decir, que cuando se produce una variación en la intensidad luminosa que llega a una de las células, se conmutan las salidas.

Cuando las dos células están a igual nivel de iluminación, en S hay una señal de -1,5 V y en S' de +1,7 V. La primera señal se aplica a la entrada 2 de la puerta a través del limitador a diodo. La segunda señal se aplica a la entrada 3 de la puerta a tra

vés del limitador-inversor. En estas condiciones la salida de la puerta lógica se encuentra bloqueada y el cronómetro no cuenta.

Si dejamos sedimentar partículas estando el circuito en las condiciones anteriores, cuando las partículas lleguen ante el primer electrodo producen una disminución en la intensidad luminosa que llega a LDR (1) y que se traduce en un aumento de la resistencia de esta célula. Esto implica la aparición en S de una tensión de +7,5V y en S' de -7,5V. Limitada la primera señal, y limitada e invertida la segunda, están todas las entradas de la puerta a positivo por lo que la salida sigue a la entrada, comenzando el recuento del contador.

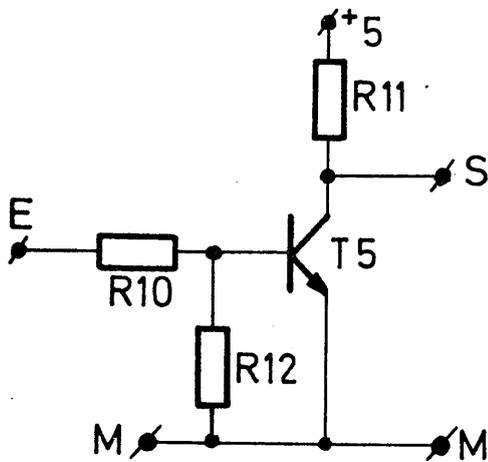
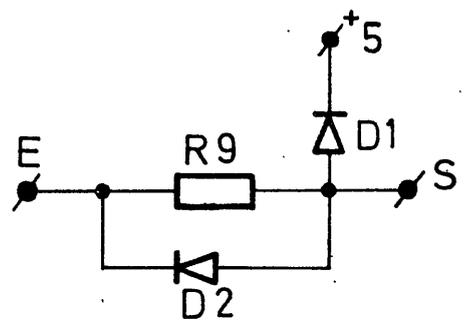


FIGURA 25



- FIGURA 26 -

En el momento en que las partículas lleguen ante el segundo electrodo se produce en L.D.R.2 el mismo efecto descrito para L.D.R. 1; esto provoca una vuelta del circuito a su estado base, se produce el bloqueo de la salida de la puerta y el contador se detiene.

Puesto que el contador se ha disparado cuando las partículas llegaron al primer electrodo y se detiene cuando las partículas han llegado al segundo electrodo, la indicación del cronómetro será el tiempo que han tardado dichas partículas en recorrer la distancia que existe entre los dos electrodos, o sea, se ha determinado el tiempo de sedimentación.

Para determinar el tiempo de flujo se mantiene LDR 2 como referencia, manteniéndola permanentemente a un nivel de iluminación constante e igual al de LDR1 en el instante inicial, para que el estado base sea el descrito anteriormente.

Cuando las partículas llegan ante el primer electrodo se produce, en la forma que ya hemos indicado, la conmutación del estado base y el cronómetro comenzará a contar. Dado que en LDR2 no se produce ninguna variación de resistencia, puesto que su iluminación permanece constante, el retorno del circuito a su estado base no se producirá más que cuando LDR1 vuelva a su estado inicial de iluminación. Este hecho se origina, cuando dejan de pasar partícu

las ante el electrodo y en este instante quedará bloqueado el con tador que nos indicará, según habíamos previsto, el tiempo que han estado pasando partículas ante el electrodo superior, o sea el tiempo de flujo.

Vemos entonces que nuestro dispositivo para la medida de tiempos es totalmente objetivo ya que el disparo y corte del cronómetro digital se realiza sin ninguna intervención del observador y es tá relacionado con una propiedad intrínseca al fenómeno de la sedimentación: la densidad de partículas.

III.2.2.4. METODO OPERATIVO

Al igual que hicimos con el método de potencial de flujo, también en este caso hemos utilizado un estadiillo para anotar los resultados, cuyo modelo presentamos en la página 108.

Una vez fijo el tubo de sedimentación en sus soportes, de forma que esté totalmente vertical y conectados a él todos los aparatos accesorios, se coloca un matraz de recogida (Fig. 18-F) y se

abren las llaves (C) y (E), procediéndose a llenar la célula con la disolución. Se pone en funcionamiento el termostato, a una temperatura de 20 °C y se mantiene en funcionamiento durante media hora con objeto de asegurarse que las transferencias de calor han alcanzado el régimen estacionario. Se cierra entonces la llave (C) y se introduce el material de sedimentación. Se pone en marcha a continuación el cronómetro digital y se iluminan las células LDR, ajustando el nivel luminoso hasta que el reloj deje de contar. Abrimos entonces la llave (C), dejando pasar una porción de material al compartimento de sedimentación y volvemos a cerrar la llave cuando las partículas alcancen el electrodo inferior. Mediante el cronómetro digital se anota el tiempo de sedimentación y volvemos a realizar nuevamente otra sedimentación.

Con estas primeras manipulaciones, además de determinar t_s , hemos conseguido una puesta a punto de la célula, ya que la experiencia nos ha demostrado que en las primeras determinaciones del potencial de sedimentación se obtienen valores anormalmente bajos o altos y a partir de ellas se restablecen las condiciones de reproducibilidad en las medidas.

Una vez determinado el tiempo de sedimentación se procede a las determinaciones propiamente dichas del potencial de sedimentación. Para ello, una vez conseguida la puesta a punto de la célula y llena la parte superior con el material objeto de estudio, se abre

la llave (C) hasta una posición en la escala del dial que proporcione un flujo conveniente de partículas. Cuando se alcanza el régimen estacionario en la sedimentación, tanto la densidad de partículas entre los electrodos (observada con el dispositivo descrito en III.2.2.2.) como el potencial de sedimentación, E_1 , permanecen sensiblemente constantes; se anota el valor de E_1 y se cierra la llave (C), anotándose a continuación el valor del tiempo de flujo, t_f , determinado con el cronómetro digital, así como el valor E_2 , diferencia de potencial existente, cuando no sedimenta partículas. En todos los casos, el potencial de sedimentación considerado, E , es la diferencia $E_1 - E_2$.

Se cierran las llaves G y E y se retira el matraz (F) que contiene el material sedimentado, introduciéndolo a continuación en una estufa de desecación para evaporar el agua y determinar la masa de material empleada en la experiencia, m .

La siguiente experiencia se repite colocando un nuevo matraz (F), llenándolo con la disolución mediante el tubo lateral y la llave (G) y procediendo a realizar una nueva sedimentación en la forma descrita anteriormente.

Periódicamente se agrega disolución, previamente atemperada en el termostato a la temperatura de la experiencia, al dispositivo de reserva, con objeto de suplir la que se ha empleado en el

llenado de los matraces.

Cuando se ha agotado el material de reserva se dá por terminada una serie de medidas; cada serie consta de veinte determinaciones del potencial de sedimentación.

El potencial zeta se determina mediante la ecuación de Smoluchowski (61) en donde el término W , masa de material entre los electrodos, se calcula mediante:

$$W = q \cdot t_f$$

siendo q el cociente entre m , masa sedimentada en cada experiencia y t_s , tiempo de sedimentación.

IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES

IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES

IV.1.- RESULTADOS OBTENIDOS CON EL METODO DE MEDIDA DE POTENCIAL DE SEDIMENTACION.

IV.1.1.- INTRODUCCION

Todas las experiencias realizadas con el método diseñado para medidas de potencial de sedimentación se han realizado utilizando vidrio Pirex como material de prueba. La justificación ya la hicimos en el primer capítulo de esta Memoria, pero hemos de insistir en que el objetivo que nos propusimos al abordar el estudio de éste método de hacer medidas de ζ fué el de perfeccionar el dispositivo de medida, ya que está muy poco y mal estudiado. Por ello, el material que hemos utilizado en nuestros ensayos es el que, de acuerdo con los trabajos realizados, presentaba mejores características de contraste.

Las experiencias se han realizado a temperatura ambiente y la influencia de la temperatura se ha tenido en cuenta a través de los parámetros viscosidad, constante dieléctrica y densidad de la disolución utilizada.

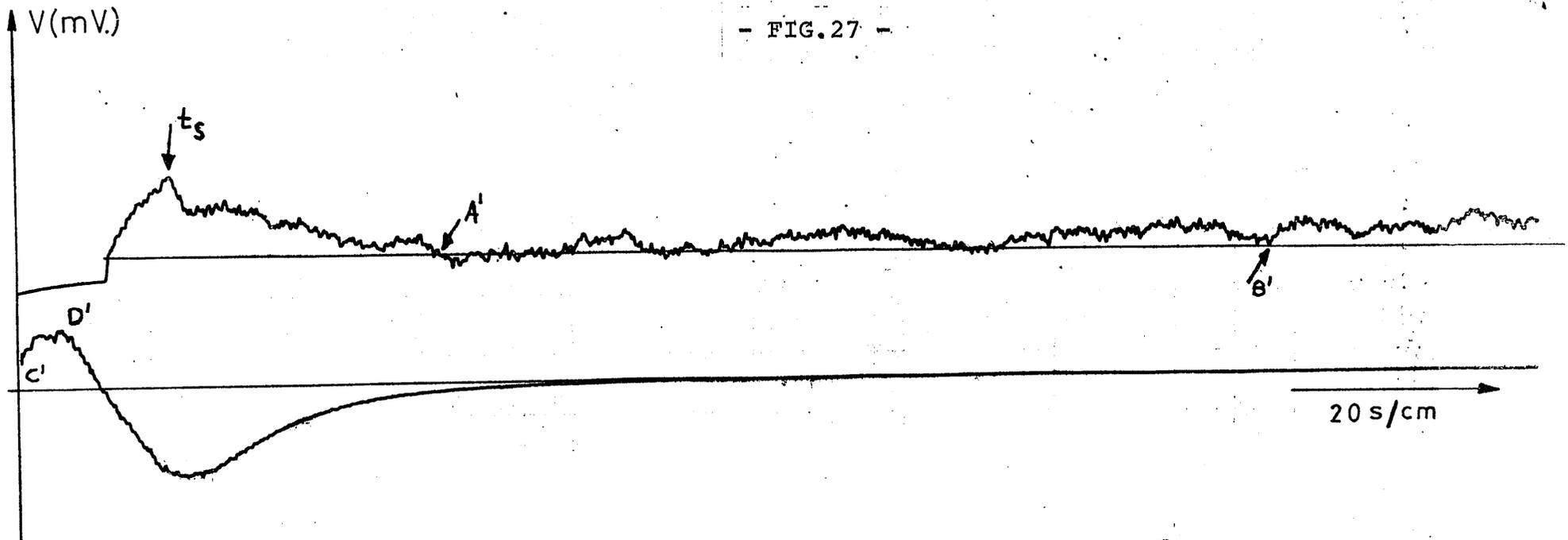
IV.1.2.- RELACION ENTRE LA DENSIDAD DE PARTICULAS Y EL POTENCIAL DE SEDIMENTACION.

Se ha realizado un estudio exhaustivo para comprobar la relación existente entre la densidad de partículas frente a los electrodos y el potencial de sedimentación desarrollado.

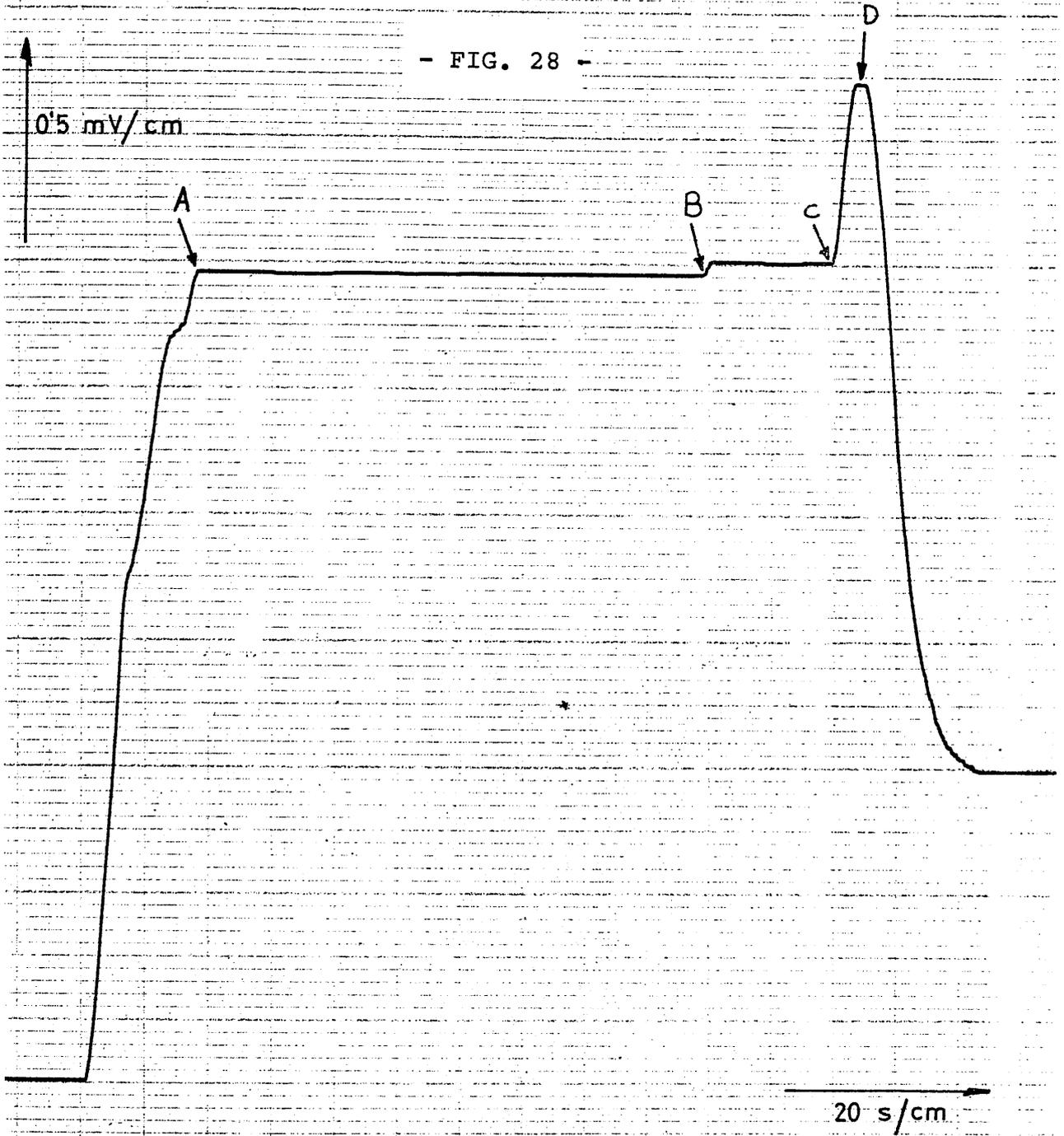
Tal como expusimos en el Capítulo III, hicimos dos registros simultáneos en cada experiencia de sedimentación. En uno de ellos se registraba la cantidad relativa de partículas ante cada uno de los dos electrodos y en el otro el potencial desarrollado.

Como muestra representativa de estas experiencias, en las figuras 27, 29, 30 y 33, se presentan unos registros de densidad de partículas y en las 28, 31, 32 y 34 los correspondientes registros de potencial de sedimentación. En estas figuras se observan los detalles más característicos de este tipo de experiencias y en el Capítulo V discutimos la interpretación que les hemos dado.

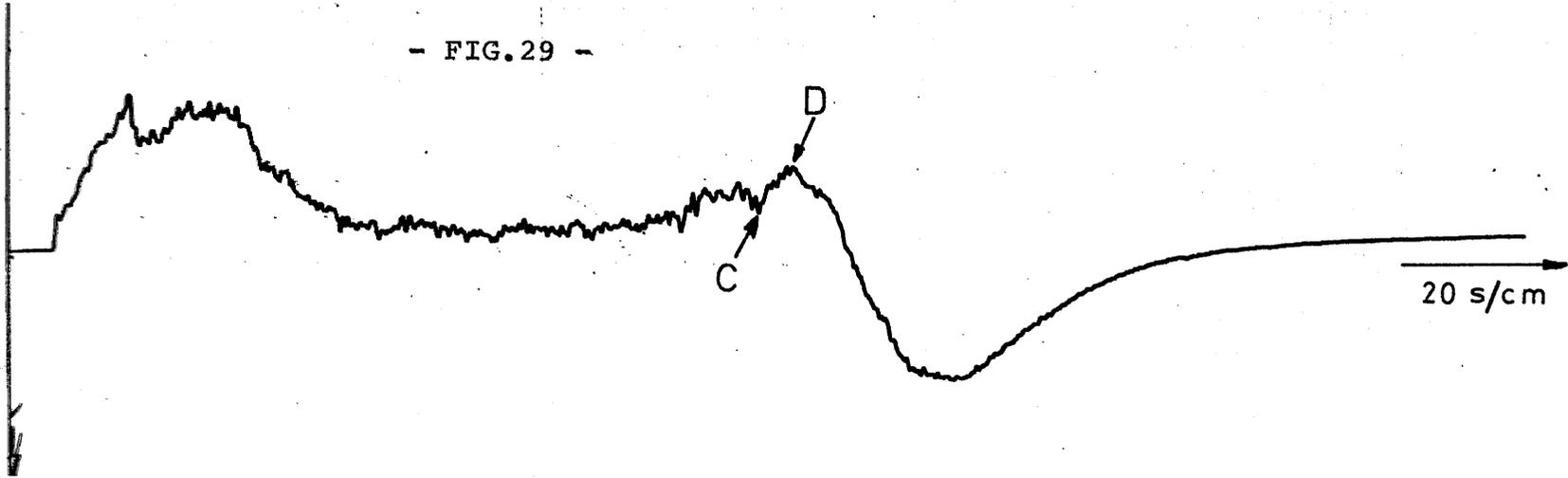
- FIG.27 -



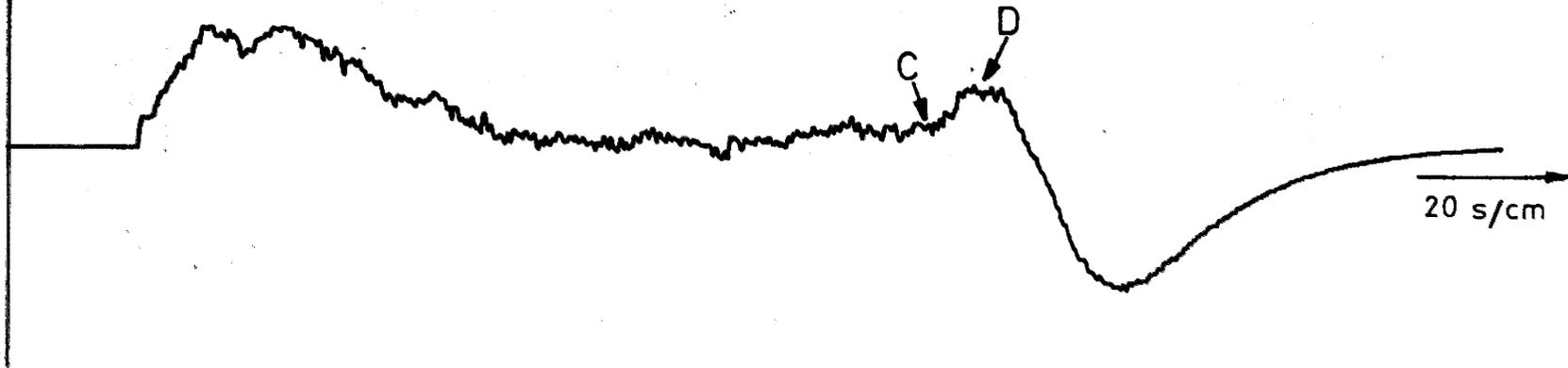
- FIG. 28 -



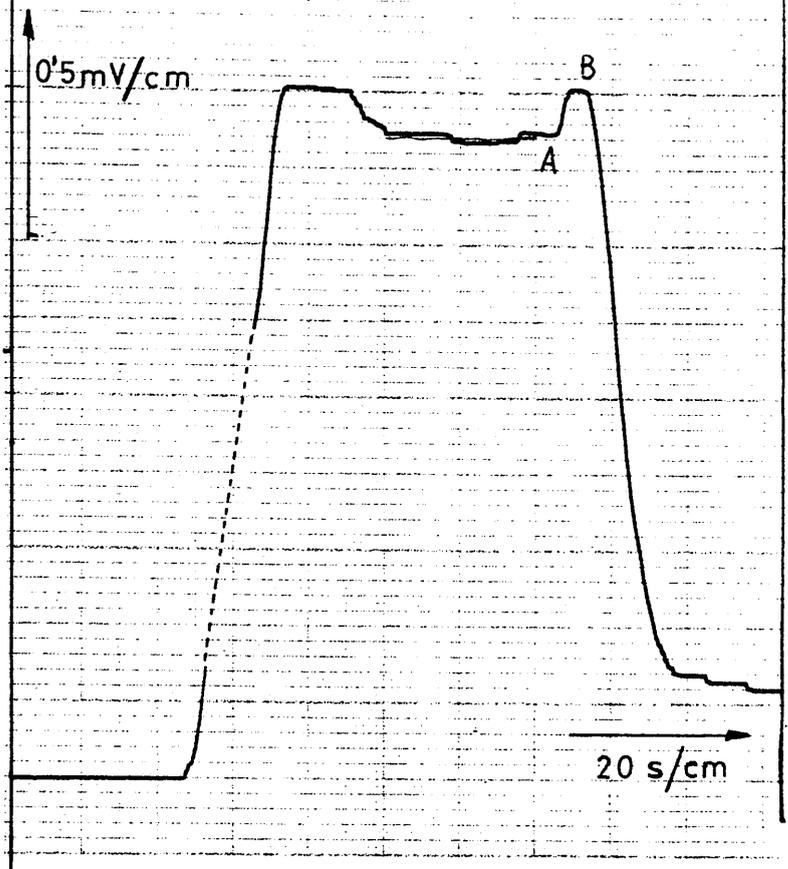
- FIG.29 -



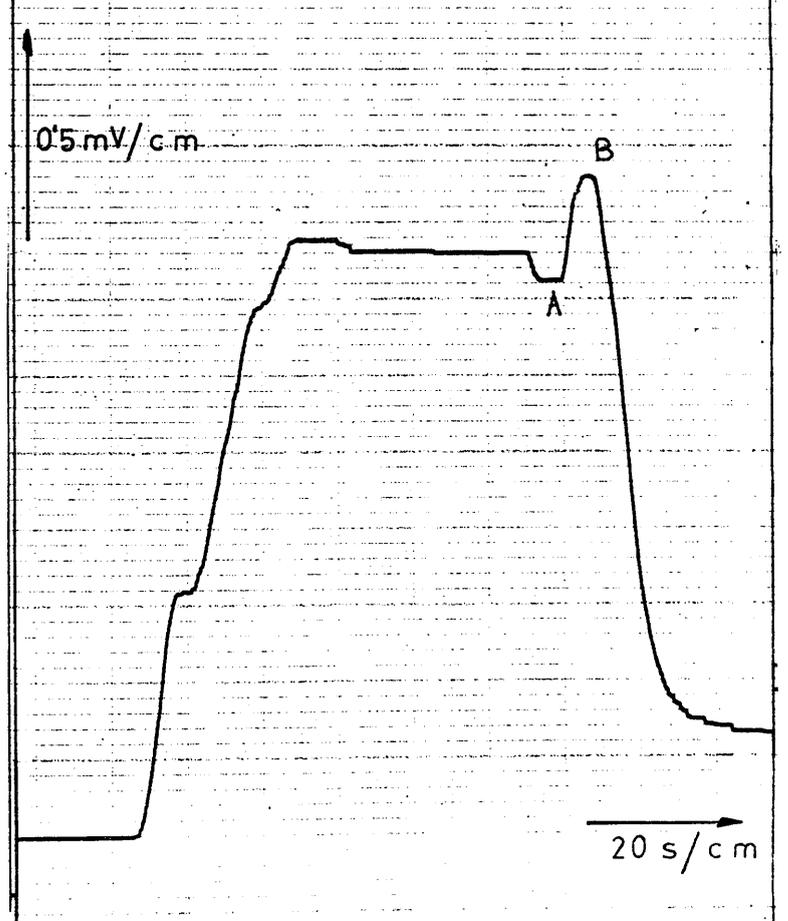
- FIG.30 -

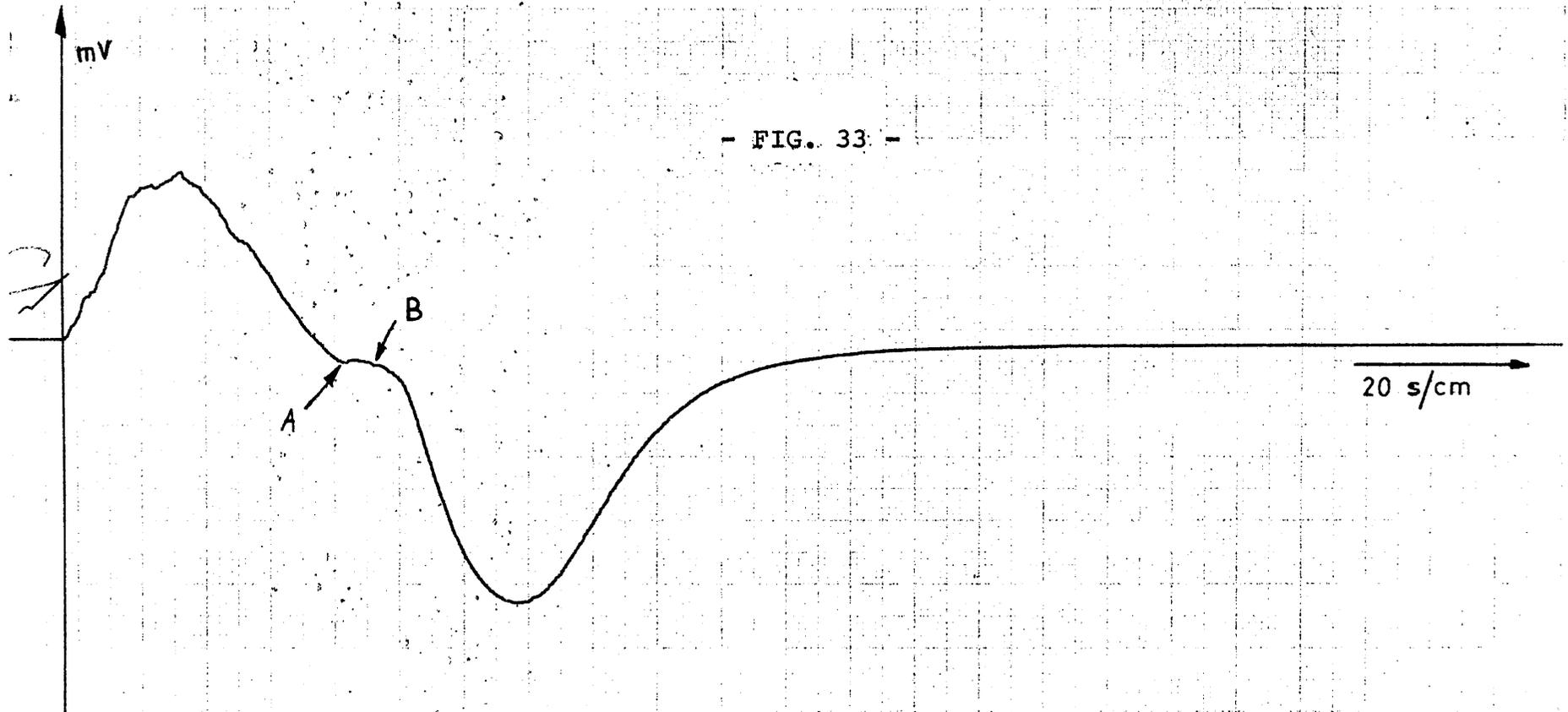


-FIG. 31 -



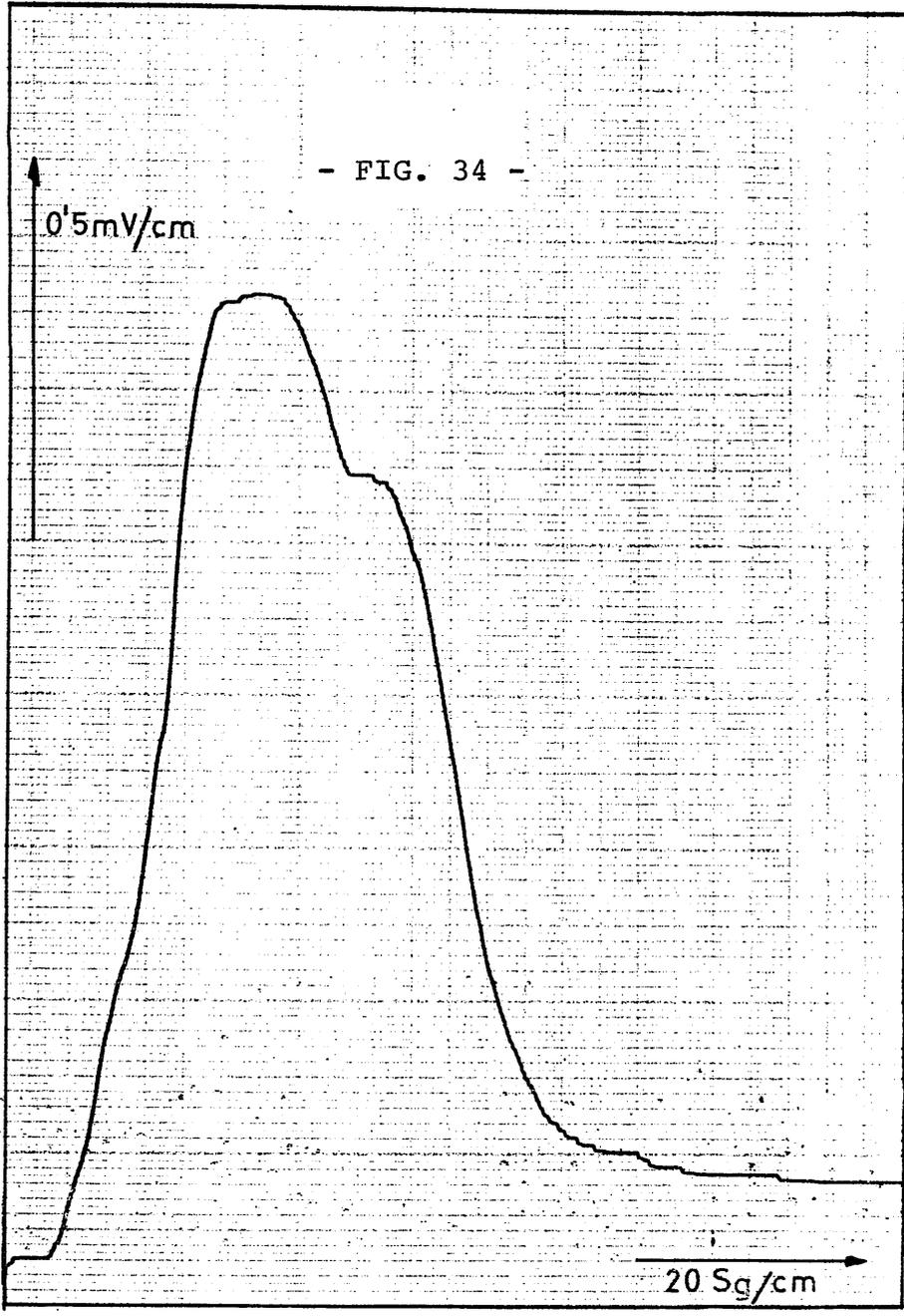
- FIG. 32 -





- FIG. 33 -

- FIG. 34 -



IV.1.3.- RELACION ENTRE EL POTENCIAL DE SEDIMENTACION Y
TAMAÑO DE LAS PARTICULAS.

En las Tablas 1 y 2 presentamos los resultados de dos series de experiencias, utilizando vidrio Pirex de dos tamaños distintos con objeto de comprobar la no dependencia de ζ con el tamaño de las partículas.

T A B L A 1

W (gr)	E (mV)
0,71	0,8
1,08	1,3
1,18	1,6
1,28	2,3
1,47	2,5
1,74	2,8
2,22	3,5
2,33	3,8
2,74	4,2
3,05	5,2

Estos valores se han obtenido para una conductividad de $3,8 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; $\text{pH}=6,9 \pm 0,05$ y empleando vidrio Pirex de

225 \pm 25 micras. La recta de regresión es $E=1,76W-0,35$ y el coeficiente de correlación, $r=0,987$.

T A B L A 2

W (gr)	E (mV)
0,82	0,9
1,50	2,3
2,20	3,3
2,71	4,0
3,16	5,1
3,25	5,2
3,29	5,1
3,38	5,53
3,66	5,6
3,78	5,9
4,01	6,0

Valores obtenidos para vidrio Pyrex de 175 \pm 25 micras.

Conductividad de la disolución, 3,0 $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; $\text{pH}=6,8 \pm 0,05$

El coeficiente de correlación de los datos es $r=0,994$ y la recta de regresión, $E=1,64 W-0,29$.

IV.1.4.- POTENCIAL ZETA DEL VIDRIO PIREX

Todas las experiencias que hemos realizado se han hecho en agua desionizada o bien con una disolución diluida, $5 \cdot 10^{-6}$ N de ClK. La determinación de ζ , realizada en cada sedimentación, exige el conocimiento de los siguientes parámetros: t_f (tiempo de flujo), E_1 y E_2 , potenciales medidos cuando las partículas sedimentan y después de ello, respectivamente; conductividad de la disolución (λ); masa total de material (m) que ha sedimentado; y la determinación de q y W , es decir, la cantidad de mineral que sedimenta por segundo y la cantidad total entre los electrodos, respectivamente. Los resultados obtenidos se ofrecen en las Tablas 3 y 4.

T A B L A 3

POTENCIAL ZETA DEL VIDRIO PIREX EN H₂O DESIONIZADA

Conductividad final de la disolución: $\lambda = (1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

Constante dieléctrica relativa: $79,3 \pm 0,5$

Viscosidad: $(9,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ poises

Temperatura: 23 ± 1 °C

Número de experiencias: 65

Potencial ζ medio: $\bar{\zeta} = -139$ mV, con dispersión $s_{\zeta} = 5$ mV

Desviación típica de ζ : 45 mV, con dispersión $(= \frac{s}{\sqrt{2(n-1)}})$: 4 mV.

Este vidrio Pirex, de granulometría 150-200 μ , no ha sido sometido a tratamiento químico alguno; sólo lavado con agua desionizada hasta que ésta tuviera conductividad constante.

T A B L A 4

POTENCIAL ZETA DEL VIDRIO PIREX EN DISOLUCION CLK $5 \cdot 10^{-5} N$

Conductividad final de la disolución: $\lambda = (2,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Constante dieléctrica relativa: $79,9 \pm 0,2$

Viscosidad: $(9,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$ poises

Temperatura: $21,3 \pm 0,4$ °C

Número de experiencias: 98

Potencial zeta medio: $\bar{\zeta} = -132$ mV , con dispersión $S_{\bar{\zeta}} = 4,5$ mV

Desviación típica de ζ : 45 mV , con dispersión 3,2 mV

En todas las experiencias se considera E positivo, cuando el electrodo superior es positivo respecto del inferior.

IY,2.- RESULTADOS OBTENIDOS CON EL METODO DE POTENCIAL DE FLUJO

IY.2.1.- INTRODUCCION

Como ya indicamos, la finalidad del presente estudio es la de establecer unos métodos que permitan determinar el origen de la carga superficial de distintas especies minerales, así como conocer los tipos de iones que determinan el potencial, es decir, los iones que, al ser adsorbidos sobre la superficie, crean un déficit o exceso de carga o bien los que, por su naturaleza, pueden modificar el estado de la superficie. En el primer caso, suelen ser los iones que componen el retículo del cristal y en el segundo suelen ser iones del tipo H^+ y OH^- y que, según su actividad, influyen sobre el equilibrio de la disociación de los ácidos o bases débiles que se originan en la inmersión de la superficie en la fase acuosa.

En nuestra Memoria, presentamos un estudio sobre el efecto de distintos electrolitos inorgánicos sobre el potencial zeta del cuarzo y la fluorita de Sierra Albarrana, definiendo, en cada caso, la función que desempeñan los distintos iones en la interfase superficie - disolución.

IV.2.2.- VIDRIO PIREX

Para normalizar las experiencias del método realizado para la medida de potenciales de flujo hemos utilizado vidrio Pirex de las características físicas que describimos en el apartado III. 1.1 de esta Memoria y tratado de la manera que indicamos en el mismo capítulo.

Al igual que con los otros dos minerales, las experiencias previas realizadas han servido para conocer el tiempo mínimo necesario para que se establezca el equilibrio entre el mineral y la disolución, de manera que el valor del potencial zeta que presentemos como resultado de cada experiencia sea el valor estacionario. Como ejemplo representativo de estas experiencias, en la figura 35 se representan los valores de ζ obtenidos en función del tiempo de acondicionamiento con disoluciones $1.10^{-5} N$ de ClK, a pH constante.

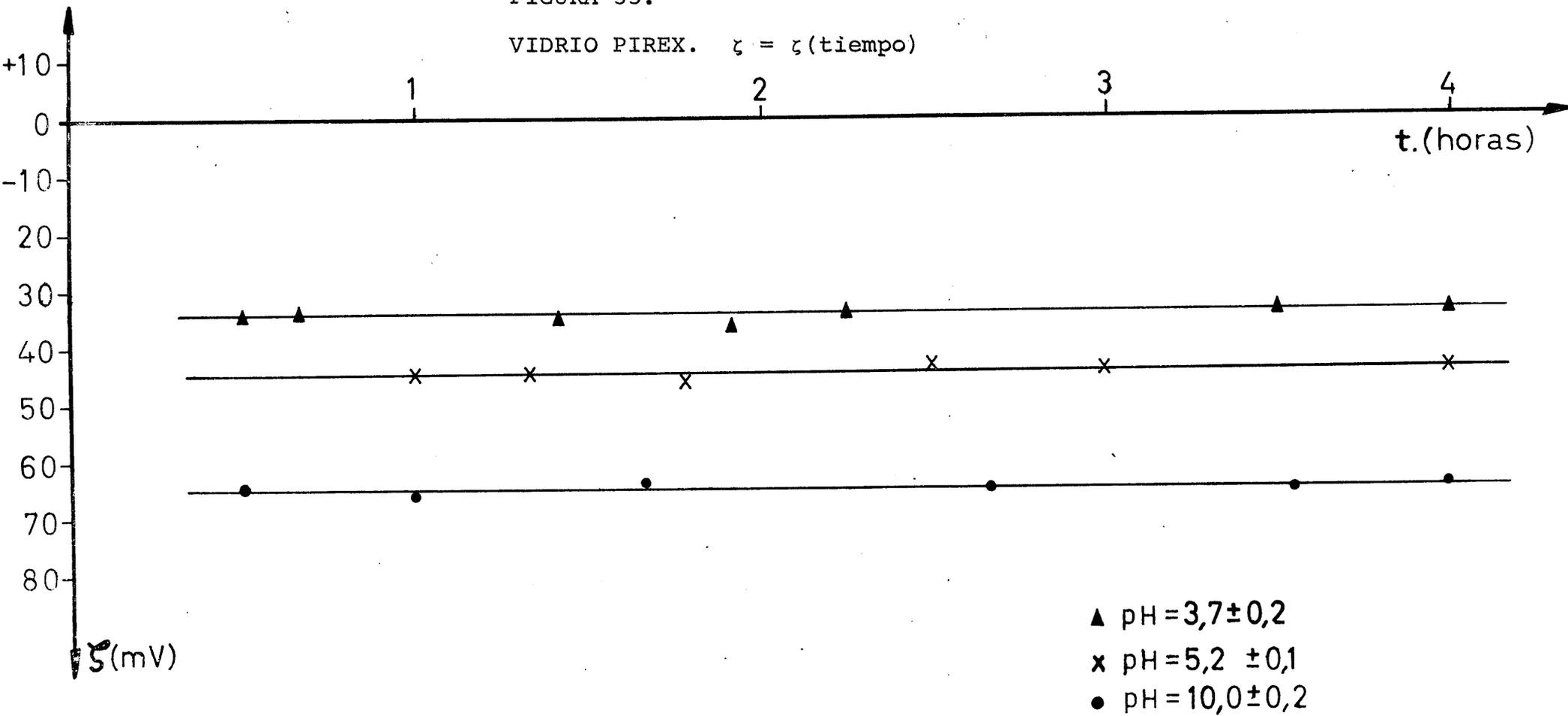
IV.2.2.1.- EFECTO DE LA CONCENTRACION DE ELECTROLITOS SOBRE ζ

Se ha estudiado el efecto que, sobre la carga superficial del vidrio Pirex, ejercen los electrolitos de catión mono, di y tri valente. Los aniones correspondientes han sido cloruros, excepto en la sal de Al^{3+} , que ha sido el nitrato.

Con anterioridad a estas medidas hemos realizado la determina

FIGURA 35.-

VIDRIO PIREX. $\zeta = \zeta(\text{tiempo})$



ción del potencial zeta del vidrio Pirex en agua desionizada. El resultado de 10 experiencias consecutivas ha sido $-35,3 \pm 0,4$ mV. El signo del potencial desarrollado se considera positivo cuando el electrodo de la izquierda de la célula es positivo respecto del de la derecha. Por ello el signo de la carga superficial lo consideraremos siempre como el que indica el voltímetro cuando la disolución circula de derecha a izquierda.

Los resultados obtenidos con los distintos electrolitos se muestran en las figuras 36 y 37 y en las Tablas 5 y 6.

Las experiencias con $(\text{NO}_3)_3\text{Al}$ se han hecho sin controlar el pH, pues, debido a la hidrólisis de la sal, éste tomó valores entre 5,5 y 3,4. Como se observa en la Fig.37, el potencial ζ se hace positivo a partir de una concentración $C=1,5 \cdot 10^{-5}$ M.

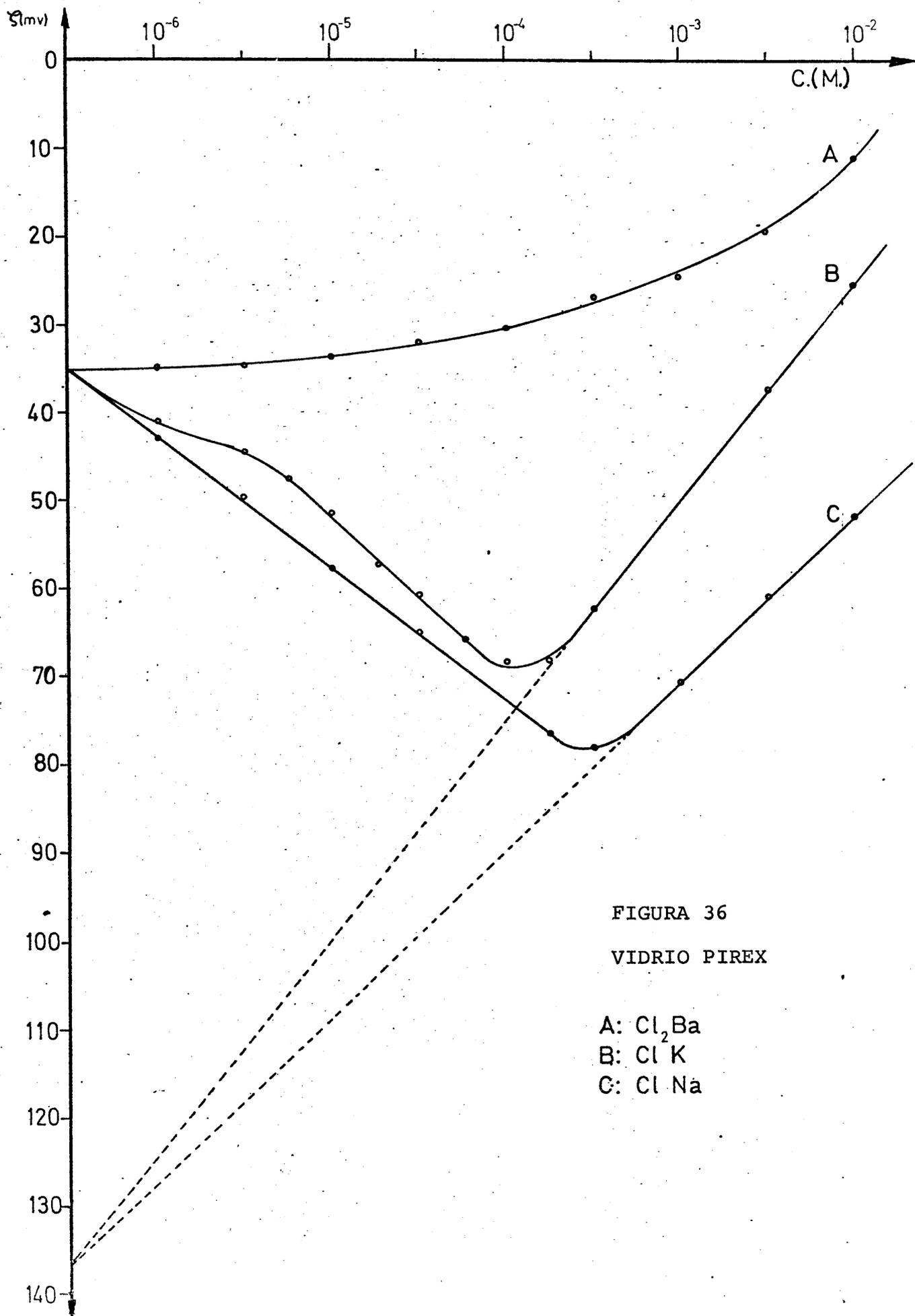


FIGURA 36

VIDRIO PIREX

A: Cl₂Ba

B: Cl K

C: Cl Na

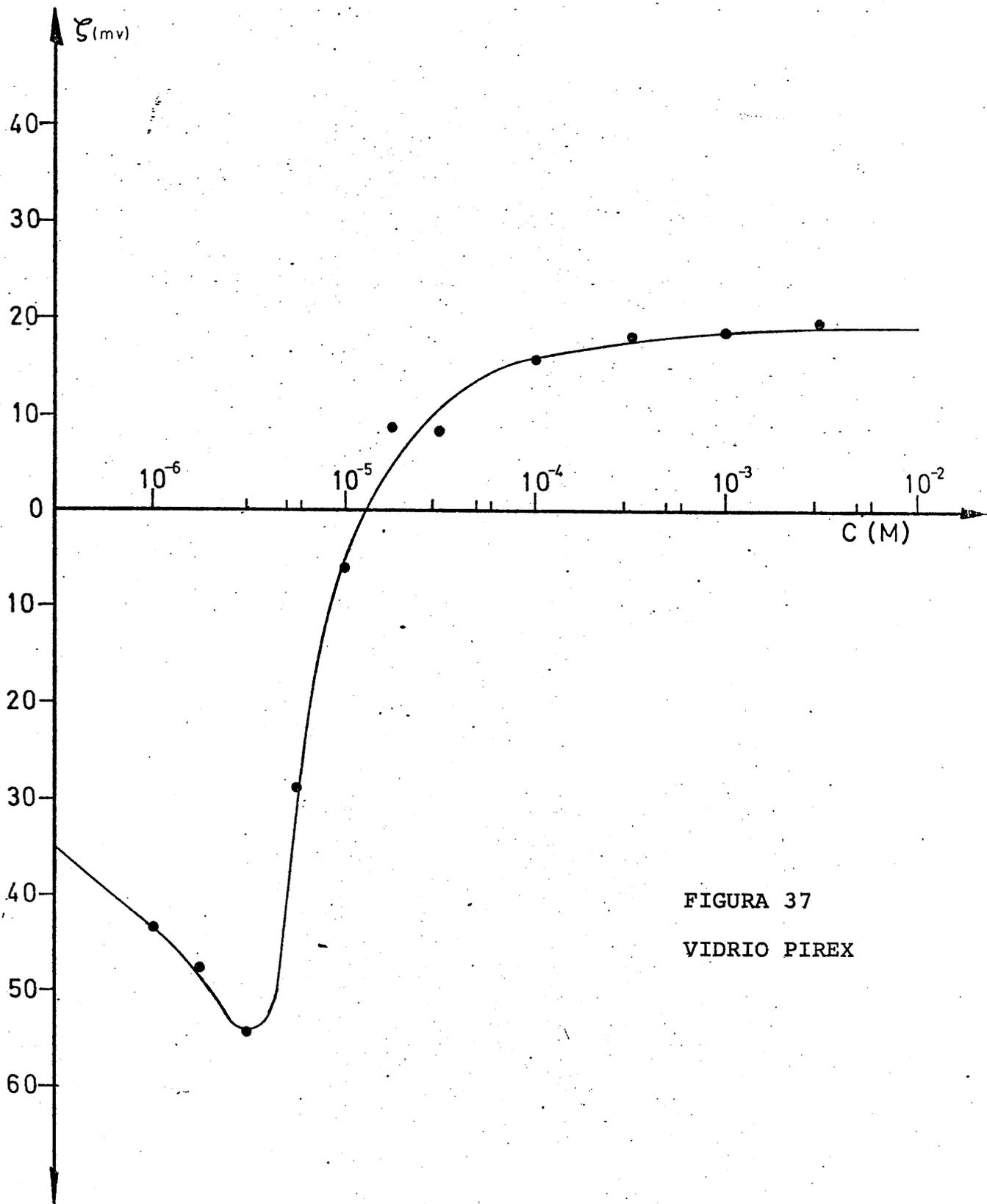


FIGURA 37

VIDRIO PIREX

T A B L A 5

VIDRIO PIREX

METODO: MEDIDAS DE POTENCIAL DE FLUJO

ELECTROLITO: ClNa pH=5,5±0,2		ELECTROLITO: ClK pH=5,5±0,2	
CONCENTRACION × 10 ⁵ (M)	ζ (mV)	CONCENTRACION×10 ⁵ (M)	ζ (mV)
0,1	-42,7	0,1	-41,0
0,5	-49,6	0,5	-44,5
1,0	-57,7	0,75	-47,5
5,0	-65,0	1,0	-51,3
25	-76,5	2,5	-57,0
50	-78,0	5,0	-60,5
100	-70,0	7,5	-65,6
500	-61,0	10,0	-67,9
1000	-52,0	25,0	-67,9
		50,0	-62,5
		500	-37,5
		1000	-25,6

T A B L A 6

VIDRIO PIREX

METODO: MEDIDAS DE POTENCIAL DE FLUJO

ELECTROLITO: Cl_2Ba pH=5,4±0,2

ELECTROLITO: $(\text{NO})_3\text{Al} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

CONCENTRACION×10 ⁵ (M)	ζ (mV)	CONCENTRACION×10 ⁵ (M)	ζ (mV)
0,1	-33,5	0,1	-43,3
0,5	-35,5	0,3	-47,5
1,0	-33,0	0,5	-51,9
5,0	-32,0	0,75	-29,0
10,0	-30,5	1,0	-12,5
50,0	-27,0	2,5	+8,5
100	-24,8	5,0	+8,0
500	-19,5	10,0	+15,4
1000	-11,0	50,0	+18,0
		100	+18,5
		500	+19,5

IV.2.2.2.- DETERMINACION DEL PUNTO DE CARGA NULA

Para determinar el pH al cual la densidad superficial de carga se hace cero, es decir, según llamamos en II.2.4, el "punto de carga nula", hemos determinado el potencial zeta en función del pH, utilizando agua desionizada en un caso y disoluciones $10^{-2}M$ de ClK como electrolito soporte en otro.

Los resultados se presentan en la Tabla 7 y en la Fig.38. En ellas se observa el comportamiento típico de las superficies cargadas negativamente, frente a una variación del pH, cuando éste es causa determinante del potencial de la superficie, ψ_0 . En efecto, si se parte de unas condiciones iniciales de pH neutro, el potencial ζ disminuye constantemente a medida que aumenta la concentración de ácido regulador del pH (ClH), y no cambia de signo en la zona en que es posible la medida directa. Por extrapolación, y a la vista de la linealidad existente en los datos a pH inferiores a 3,5 en la curva obtenida con agua, hemos calculado el punto de corte con el eje de pH mediante un ajuste de mínimos cuadrados. Este, que es el punto de carga nula, ha resultado ser $pH=1,2$, siendo la recta de regresión $\zeta=14,28pH-17,12$. Las mismas experiencias realizadas utilizando como electrolito soporte ClK a concentración $10^{-2}N$, han confirmado este valor del punto de carga nula, puesto que el punto de corte de la recta de regresión con el eje de pH no es significativamente distinto del anterior.

T A B L A 7

VIDRIO PIREX

METODO: POTENCIAL DE FLUJO

DISOLUCION: AGUA DESIONIZADA

pH	11,8	11,6	11,1	9,8	9,0	8,0	6,9	6,7	
-ζ (mV)	71,0	73,2	75,5	75,1	74,0	70,0	64,0	61,0	
pH	6,5	6,0	5,5	4,6	4,3	3,6	3,0	2,5	2,3
-ζ (mV)	59,0	44,1	36,6	30,0	31,8	31,0	25,0	19,2	15,0

DISOLUCION: CLORURO POTASICO, 10^{-2} N

pH	9,5	7,6	6,4	5,8	5,0	4,5	3,9	3,2	2,1
-ζ (mV)	28,9	31,0	29,2	25,1	20,0	16,0	11,1	12,0	6,0

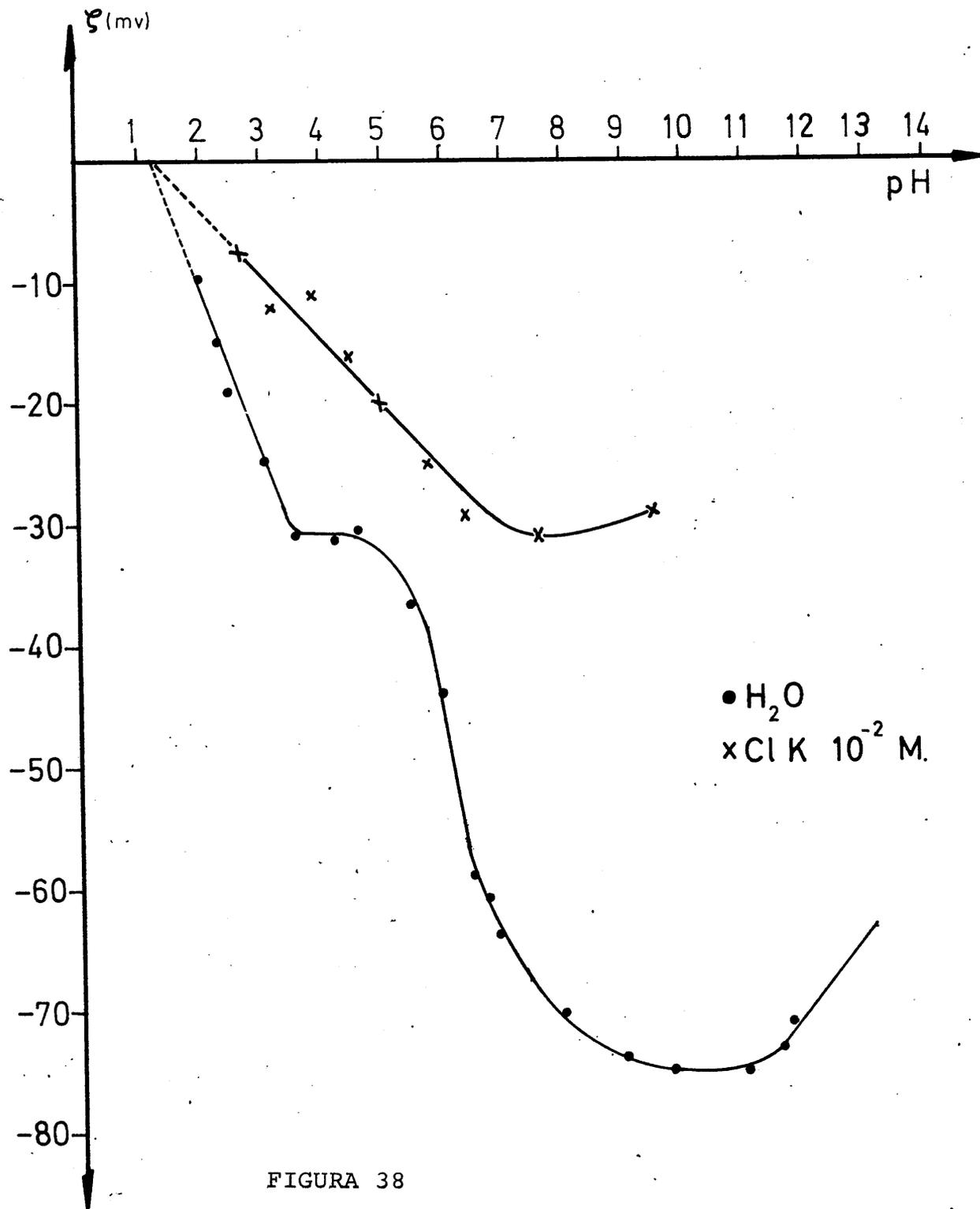


FIGURA 38

VIDRIO PIREX . $\zeta = \zeta(\text{pH})$

IV.2.3.- CUARZO

IV.2.3.1.- EFECTO DE LOS ELECTROLITOS SOBRE ζ

Se han determinado los potenciales zeta del cuarzo en disoluciones de electrolitos de valencias 1:1; 1:2; 1:3; 2:1; 3:1; y 4:1. Los valores de ζ se calculan utilizando la ecuación (61) pero los valores de la conductividad se han calculado de dos maneras: a) λ igual a la conductividad de la disolución. b) $\lambda = C/R$, siendo C la constante de la célula, determinada con una disolución de 10^{-2} N y R la resistencia del tabique poroso en cada caso. Los valores de R se han medido con un conductímetro Phillips, siempre que estuviera comprendida entre 0,1 y 1 M Ω . Para valores superiores a esta última se midió con un multímetro Tekelec, TE 923.

IV.2.3.1.1 - CUARZO EN AGUA DESIONIZADA

El valor encontrado para el potencial ζ de las partículas de cuarzo en agua desionizada ha sido -66 ± 2 mV. Este valor se ha calculado a partir de 15 series de medidas de potencial de flujo del cuarzo utilizando un agua desionizada cuyo pH medio era 5,5. Los valores de ζ , además, se han calculado con $\lambda=C/R$, siendo $C=16,6 \text{ cm}^{-1}$.

IV.2.3.1.2.- ELECTROLITOS MONOVALENTES

En la Tabla 8 se muestran los valores obtenidos de ζ utilizando distintas concentraciones de ClK y en la Fig.39 se representan dichos valores en función del logaritmo de la concentración. En ésta gráfica presentamos los valores de ζ obtenidos de las dos formas indicadas en IV.2.3.1. Utilizando la conductividad de la disolución, la curva ζ -logC muestra un aumento de zeta, en valor absoluto, con la concentración de electrolito y pasa por un máximo que aproximadamente corresponde a una concentración de $1 \cdot 10^{-4}$ N para la cual el valor de ζ es de -67 mV. A partir de esa concentración, los valores de ζ comienzan a disminuir con el aumento de la concentración y a partir de $5 \cdot 10^{-4}$ N aprox. se obtiene una línea recta de pendiente $d\zeta/d\log C = 16$ mV. A mayores concentraciones ζ se aproxima a cero como límite, pero no cambia de signo.

Si para el cálculo de ζ se utiliza la λ obtenida con la constante de la célula, $\lambda = C/R$, siendo $C = 16,6 \text{ cm}^{-1}$, se obtienen los resultados que se dan en la Tabla 8, representados también en la figura 39. De nuevo se observa en ella la existencia de una zona, la de las concentraciones inferiores a $5 \cdot 10^{-5}$ N en la que ζ aumenta en valor absoluto, alcanzando un máximo de $\zeta = -110$ mV para $C = 5 \cdot 10^{-5}$. El punto de corte con el eje de ordenadas coincide con el valor $\zeta = -66$ mV anteriormente obtenido utilizando sólo agua desionizada. A partir de $C = 5 \cdot 10^{-5}$ N aproximadamente, ζ disminuye y posterior-

mente los valores obtenidos coinciden con los que resultan de utilizar la conductividad de la disolución en la ecuación de Smoluchowski.

T A B L A 8

C U A R Z O

METODO: MEDIDAS DE POTENCIAL DE FLUJO

ELECTROLITO UTILIZADO: ClK; pH= 5,2 ± 0,2

CONCENTRACION×10 ⁵ (M)	-ζ (mV); λ = λ _{dis}	-ζ (mV); λ=C/R
0,1	54,5	78,0
0,25	58,5	90,9
0,5	61,2	104,1
1,0	63,6	99,9
5,0	64,5	110,0
10,0	68,0	102,0
50,0	62,5	62,6
100	58,1	57,6
500	44,4	44,2
1000	40,0	40,0

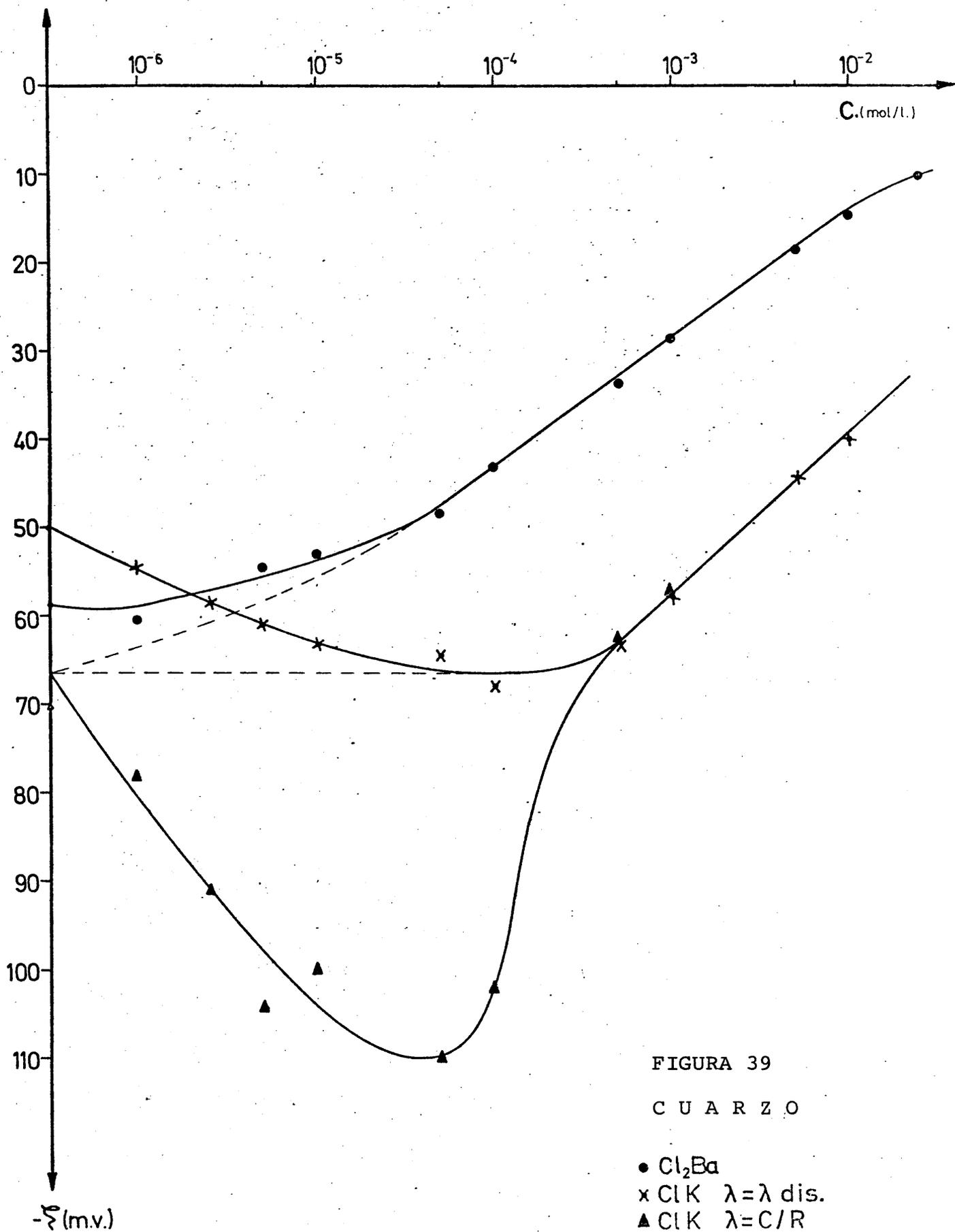


FIGURA 39

C U A R Z O

- \bullet Cl_2Ba
- \times $\text{ClK } \lambda = \lambda \text{ dis.}$
- \blacktriangle $\text{ClK } \lambda = C/R$

Para estudiar la diferencia en el comportamiento sobre la superficie del cuarzo de los iones monovalentes cloruro y potasio con los hidronio e hidroxilo, hemos determinado el valor de ζ en función de la concentración de ClK a pH constante $9,7 \pm 0,2$. Los valores obtenidos están tabulados en la Tabla 9 y representados en la figura 40. La forma de la curva ζ -logC para éste pH es análoga a la obtenida a pH 5,2 pero con valores de ζ generalmente mayores en valor absoluto. Se obtiene un máximo de $|\zeta|$ de 84,5 mV para una concentración de $2,5 \cdot 10^{-4}$ N. La parte recta tiene una pendiente $d\zeta/d\log C = 20,2$ MV. Para ilustrar más claramente esta diferencia antes citada hemos representado ζ frente al logaritmo de la fuerza iónica total (Fig 41).

T A B L A 9

CUARZO

ELCTROLITO: ClK ; pH=9,7 \pm 0,2

CONCENTRACION $\times 10^5$ (M)	- ζ (mV)
0,1	49,6
0,5	60,5
1,0	68,1
5,0	80,8
10,0	83,5
50,0	84,0
100	81,5
500	66,3
1000	60,0

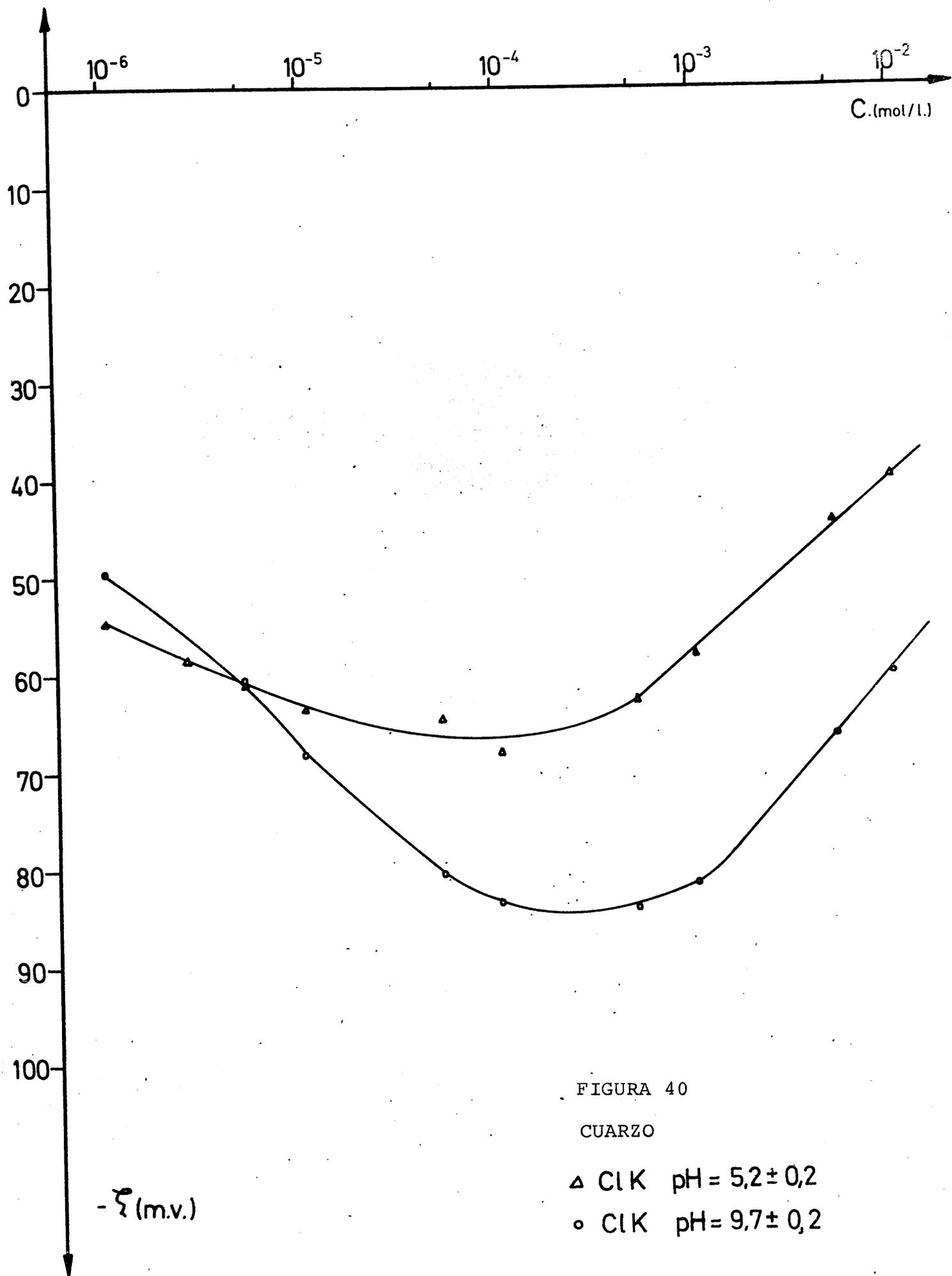
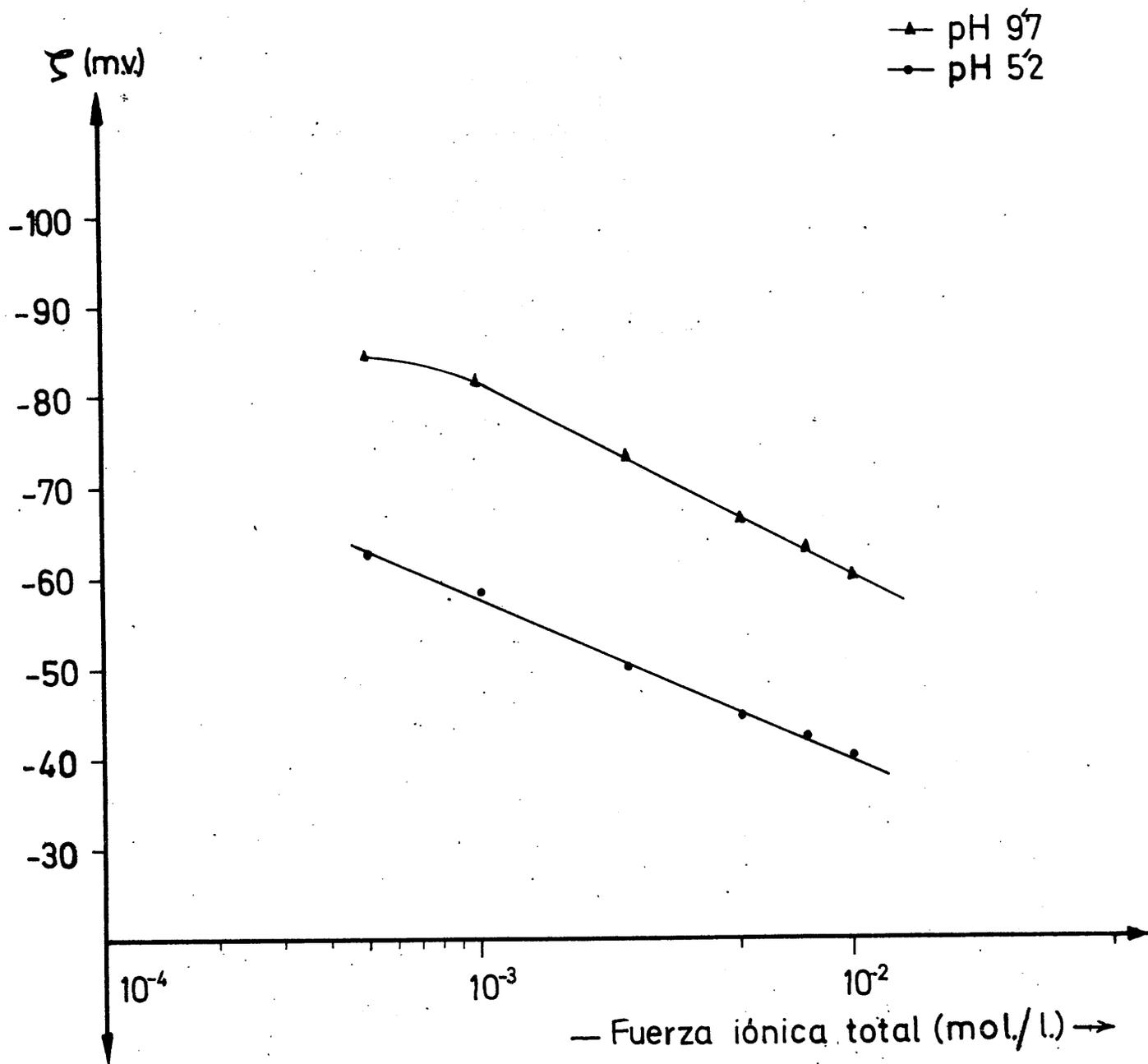


FIGURA 40

CUARZO

Δ Cl K pH = $5,2 \pm 0,2$

\circ Cl K pH = $9,7 \pm 0,2$



- FIGURA 41.- CUARZO.

IV.2.3.1.3.- ELECTROLITOS DIVALENTES

Hemos ensayado la influencia del cloruro de bario y del carbonato sódico sobre la carga superficial del cuarzo. Como se muestra en la Tabla 10 y en la Fig. 39, el potencial zeta disminuye continuamente en valor absoluto a medida que aumenta la concentración de cloruro de bario y tiende a cero a concentraciones superiores a 10^{-2} M. El pH de las disoluciones utilizadas fué constante, igual a $5,2 \pm 0,1$.

Con el CO_3Na_2 se han hecho dos series de medidas, cuyos resultados se muestran en las Tablas 11 y 12 y se representan en la figura 42. La primera de ellas se realizó aumentando progresivamente la concentración de carbonato y permitiendo con ello la hidrólisis de esta sal, que motivó el que los valores del pH estuvieran comprendidos entre 5,4 ($C=1 \cdot 10^{-6}$ M) y 11,1 ($C=1 \cdot 10^{-2}$ M). Como en anteriores ocasiones, hay un máximo de $|\zeta|$, de 92,8 mV para una concentración de aproximadamente $5 \cdot 10^{-4}$ M y a partir de ese valor, ζ disminuye progresivamente, tendiendo a cero para concentraciones mayores. La segunda serie de medidas se hizo manteniendo constante el pH en un valor $10,6 \pm 0,4$ y los resultados obtenidos muestran una constancia de ζ para concentraciones que van desde $1 \cdot 10^{-6}$ M a $4 \cdot 10^{-4}$ M y a partir de ésta, una disminución de ζ en forma parecida a como ocurrió en el caso anterior.

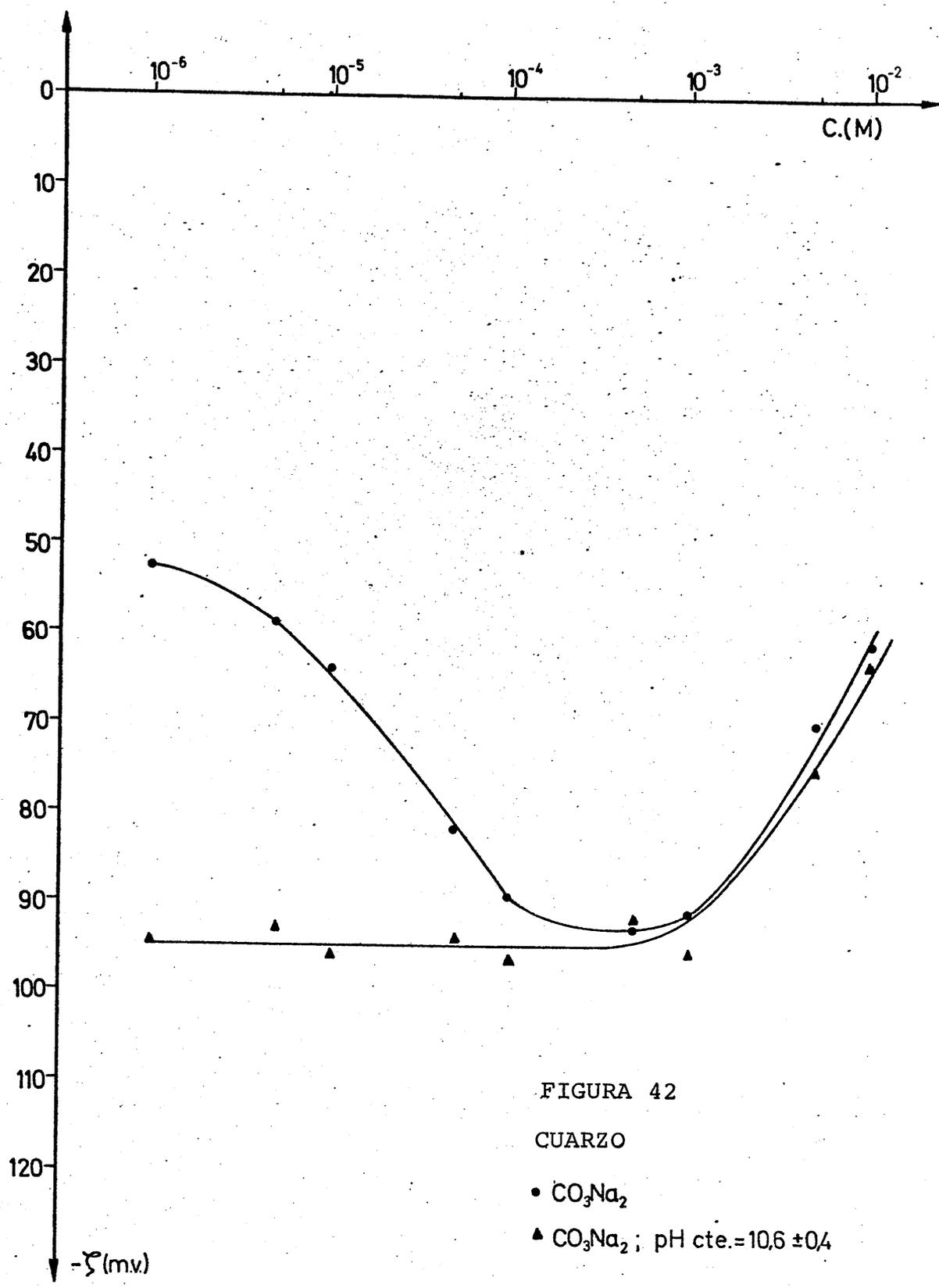


FIGURA 42

CUARZO

• CO_3Na_2

▲ CO_3Na_2 ; pH cte. = $10,6 \pm 0,4$

T A B L A 10

CUARZO

ELECTROLITO: Cl_2Ba ; $\text{pH}=5,2 \pm 0,1$

CONCENTRACION $\times 10^5$ M	$-\zeta$ (mV)
0	58,8
0,1	60,4
0,5	54,5
1,0	53,0
5,0	48,2
10,0	43,1
50,0	33,5
100	28,5
500	18,0
1000	14,4
2500	10,0

IV.2.3.1.4.- ELECTROLITOS TRIVALENTES

Se ha ensayado la influencia del nitrato de aluminio y del ferricianuro potásico sobre la carga superficial del cuarzo. Como se observa en la Tabla 13 y se ilustra en la figura 43, el potencial zeta del cuarzo en disoluciones acuosas de nitrato de

aluminio disminuye bruscamente a partir de $C=1.10^{-6}$ M y se hace positivo a partir de las disoluciones que contienen $4,2.10^{-6}$ moles/litro. El máximo valor de ζ (+20 mV) se alcanza para $C=1.10^{-4}$ moles por litro. Las medidas de pH, cuyos valores estuvieron comprendidos entre 5,2 y 3,8, muestran que también hay reacción de hidrólisis. Por este motivo hicimos otra serie de medidas a pH 3,6 con lo cual se evitaba la hidrólisis de la sal. También en este caso ζ "pasa de los valores negativos a los positivos, aunque de forma menos brusca que la anterior. El valor cero de zeta se da para $C=2,0.10^{-4}$ M.

Utilizando un electrolito de anión trivalente, como el $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ se obtienen los resultados de la Tabla 14, representados en la figura 44. El máximo de $|\zeta|$ es 69,1 mV y corresponde a una concentración 5.10^{-5} moles/litro. A partir de ese valor el potencial ζ disminuye progresivamente, tendiendo a cero para los valores más altos de concentración.

T A B L A 11

C U A R Z O

ELECTROLITO: CO_3Na_2 ; pH no controlado

CONCENTRACION $\times 10^5$ M	$-\zeta$ (mV)
0,1	52,8
0,5	59,1
1,0	64,3
5,0	81,9
10,0	89,4
50,0	92,8
100	91,2
500	70,0
1000	61,1

T A B L A 12

C U A R Z O

ELECTROLITO: CO_3Na_2 ; pH = $10,6 \pm 0,4$

CONCENTRACION $\times 10^5$ M	$-\zeta$ (mV)
0,1	94,5
0,5	93,0
1,0	96,0
5,0	94,1
10,0	96,5
50,0	91,5
100	95,5
500	74,8
1000	63,4

T A B L A 13

C U A R Z O

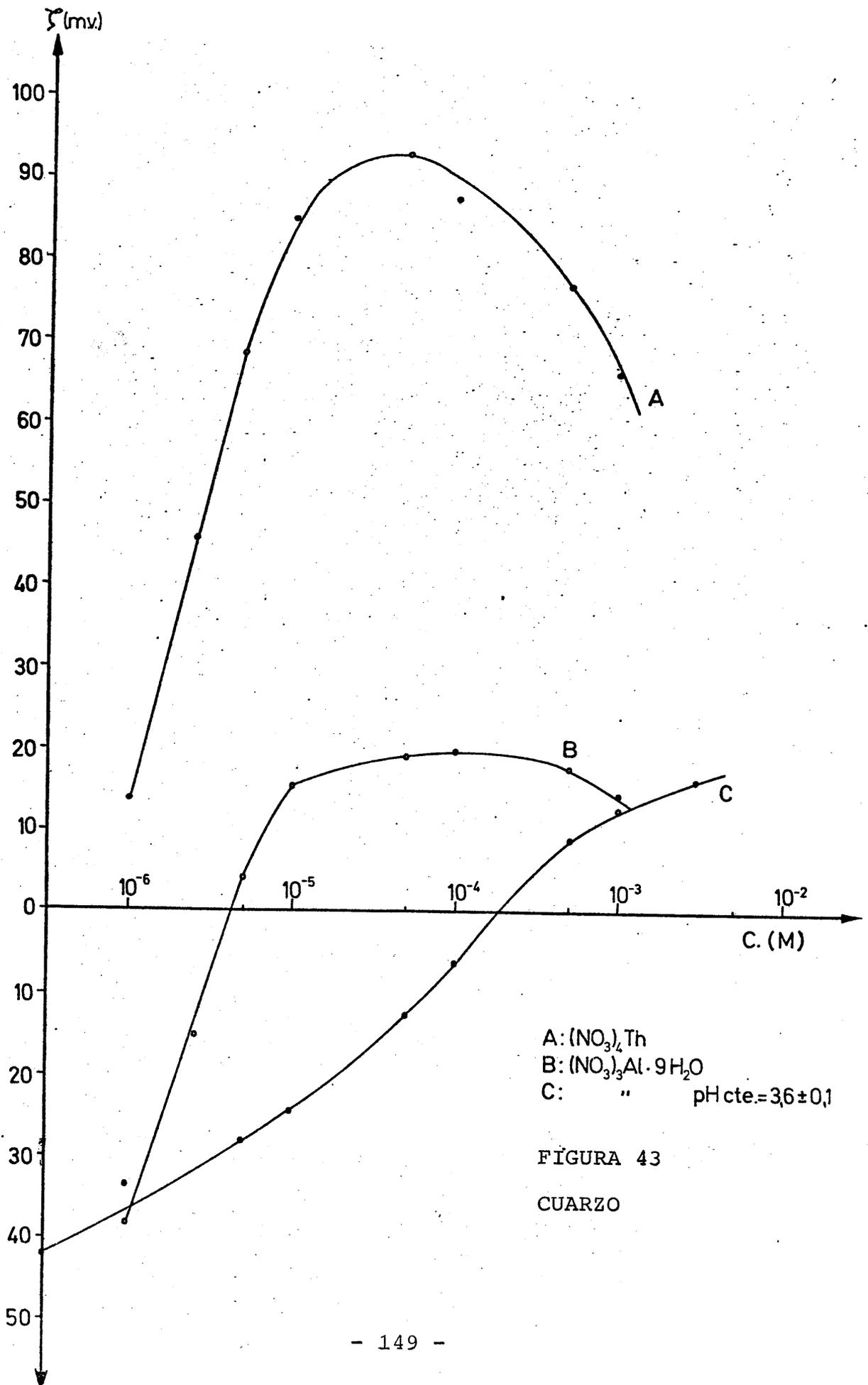
ELECTROLITO: $(\text{NO}_3)_3\text{Al}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$; pH no controlado

CONCENTRACION $\times 10^5$ M	ζ (mV)
0,1	-38,3
0,25	-15,0
0,5	4,3
1,0	15,6
5,0	19,2
10,0	20,0
50,0	18,0
100	13,0

ELECTROLITO: $(\text{NO}_3)_3\text{Al}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$

pH = $3,6 \pm 0,1$

CONCENTRACION $\times 10^5$ M	ζ (mV)
0,1	-42,2
0,5	-34,4
1,0	-28,1
5,0	-24,5
10,0	-12,5
50,0	-5,9
100	9,1
300	14,0
	16,4



T A B L A 14

C U A R Z O

ELECTROLITO: $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$

CONCENTRACION $\times 10^5$ M	$-\zeta$ (mV)
0,1	53,6
0,5	58,0
1,0	67,0
5,0	69,1
10,0	67,2
25,0	64,4
50,0	58,9
100	50,7
500	32,7

IV.2.3.1.5.- ELECTROLITOS TETRAVALENTES

Se han ensayado dos, uno de catión metálico tetravalente, el Th^{4+} y otro de anión tetravalente, el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Los resultados obtenidos con el primero se presentan en la Tabla 15 y fig.43. Todos los valores de ζ son positivos a partir de la disolución de nitrato de torio de concentración aproximadamente $7 \cdot 10^{-7}$ M.

El máximo de la representación $\zeta - \log C$ se encuentra para $\zeta = 92,9$ mV y una concentración $C = 5 \cdot 10^{-5}$ M. A partir de este valor los va-

lores de ζ tienden a cero con el aumento de la concentración. El nitrato de torio presenta hidrólisis ácida y los valores del pH de las disoluciones utilizadas van desde 5,1 para la concentración $1 \cdot 10^{-6}$ M hasta 2,7 para la concentración $1 \cdot 10^{-3}$ M.

Los resultados obtenidos con el ferrocianuro potásico se recogen en la Tabla 16 y Fig.44. La forma de la gráfica obtenida es semejante a la que resulta con ferricianuro, excepto que los valores de ζ son mayores en valor absoluto. A partir de la disolución de concentración $1 \cdot 10^{-4}$ M los valores obtenidos de ζ van siendo menores y tienden en el límite al valor cero.

T A B L A 15

C U A R Z O

ELECTROLITO: $(\text{NO}_3)_4\text{Th}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

CONCENTRACION $\times 10^5$ M	ζ (mV)
0,1	14,1
0,25	46,2
0,5	68,5
1,0	85,1
5,0	92,9
10,0	87,7
50,0	77,1
100	66,2

T A B L A 16

C U A R Z O

ELECTROLITO: $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$

CONCENTRACION $\times 10^5$ M	$-\zeta$ (mV)
0,1	48,1
0,5	60,8
1,0	65,1
5,0	83,8
10,0	84,1
50,0	77,6
100	74,8
500	62,8

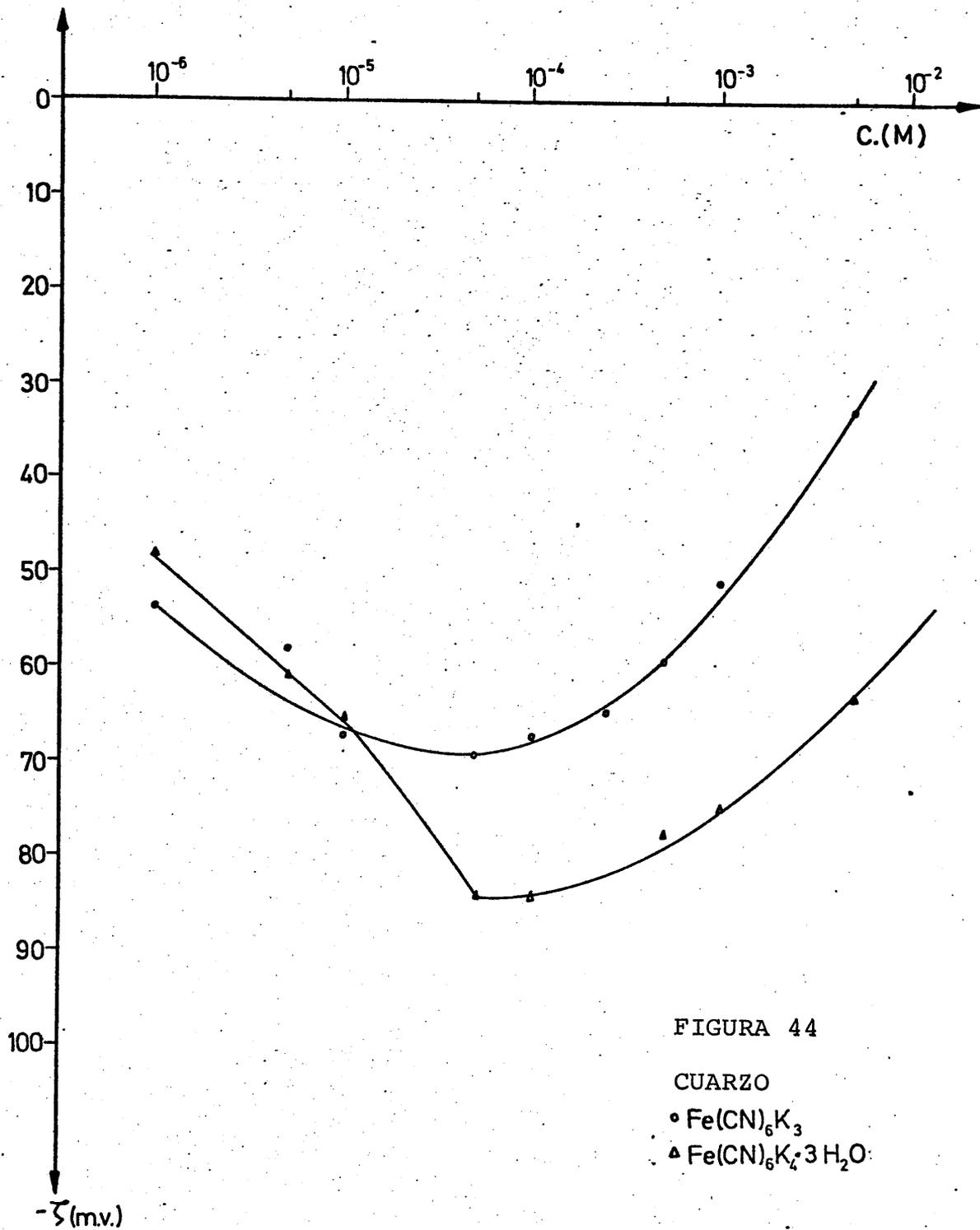


FIGURA 44

CUARZO

\circ $\text{Fe(CN)}_6\text{K}_3$

\triangle $\text{Fe(CN)}_6\text{K}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

IV.2.3.2.- DETERMINACION DEL PUNTO DE CARGA NULA

Dentro del estudio general sobre la influencia de los iones H^+ y OH^- sobre la carga superficial y su importancia en la construcción de la doble capa eléctrica, ya presentamos en el apartado IV.2.3.1.2 los resultados que se obtienen de ζ modificando la fuerza iónica total a dos valores distintos de pH.

En este apartado presentamos los resultados que se obtienen al modificar el pH, utilizando agua desionizada como fase líquida, o bien disoluciones de ClK a fuerza iónica constante; en nuestro caso lo hemos hecho a concentraciones 10^{-2} N y 10^{-3} N. El primer caso, es decir, utilizando cuarzo en agua desionizada, lo presentamos en la Tabla 17 y figura 45. Para el ajuste del pH se utilizó ClH y KOH, respectivamente. Hemos calculado ζ utilizando los valores de la conductividad de la disolución en un caso y los calculados a través de la constante de la célula ($16,6 \text{ cm}^{-1}$) y la resistencia del tabique poroso en el otro. Como se observa, los valores de ζ son todos negativos para valores de pH inferiores a 1,4. Cuando estos son inferiores a 3,5 o superiores a 11, los ζ obtenidos de las dos maneras indicadas anteriormente son significativamente iguales. Entre estos dos valores límites de pH las diferencias de ζ aumentan sensiblemente a medida que el pH es mayor. El máximo de la curva obtenida con λ_{dis} corresponde a $\zeta = -94,5 \text{ mV}$ y $pH = 10,8$. El máximo de la obtenida con

$\zeta=C/R$ es $\zeta=-118,0$ mV, pH=10,1. De la misma manera, se ha dibujado el gráfico que representa a los datos obtenidos cuando se utiliza ClK como electrolito soporte a concentración 10^{-3} N (Fig. 46). Las diferencias entre los valores de ζ obtenidos de las dos formas son significativas a partir del pH 5,6 hasta, aproximadamente 12. Los valores de ζ obtenidos con disoluciones de pH hasta 4,5 (Tabla 18) presentan una buena linealidad y se han utilizado para construir la recta de regresión mediante la cual calculamos el "punto de ζ cero" o, como hemos convenido en llamarle en este caso, "punto de carga nula" (P.C.N.), que resultó ser 1,43. El coeficiente de correlación es 0,989 y la recta de regresión, $\zeta = -15,1 \text{ pH} + 21,7$.

Por último, hemos determinado los valores de ζ que se obtienen empleando disoluciones 10^{-2} N de ClK. Estos valores, en función del pH, se presentan en la Tabla 19. También en este caso se observa la buena linealidad de los puntos experimentales obtenidos. El coeficiente de correlación es 0,998 y la recta de regresión, de pendiente -10,4, corta al eje de pH en un punto no significativamente distinto del anteriormente dado.

T A B L A 17

C U A R Z O

$\zeta = \zeta$ (pH)

Electrolito regulador de pH: ClH o KOH

METODO: MEDIDAS DE POTENCIAL DE FLUJO

pH	$-\zeta$ (mV); $\lambda = \lambda_{dis}$	$-\zeta$ (mV); $\lambda = C/R$
2,4	27,3	26,6
2,8	37,3	37,3
3,2	40,2	40,3
3,7	43,3	46,4
4,1	46,2	47,6
5,0	50,0	60,0
5,5	56,3	71,0
5,7	55,0	74,5
6,0	60,0	84,5
6,2	68,5	91,1
6,3	62,1	93,0
6,8	71,0	100,0
8,9	82,3	112,3
9,4	86,0	116,0
10,1	93,2	118,0
10,6	91,9	107,3
10,8	94,6	99,8
12	71,5	72,6

T A B L A 18

C U A R Z O

$\zeta = \zeta$ (pH)

ELECTROLITO: ClK, 10^{-3} N

Reguladores de pH: ClH y KOH

pH	- ζ (mV); $\lambda = \lambda_{dis}$	- ζ (mV); $\lambda = C/R$
2,3	12,5	12,5
2,7	18,8	19,1
3,0	26,3	26,4
3,8	33,8	37,4
4,2	42,0	43,8
5,6	64,2	67,5
6,5	72,9	77,0
7,9	84,1	89,4
8,8	84,5	87,5
10,3	83,9	86,1
11,4	82,0	72,5
11,9	71,2	

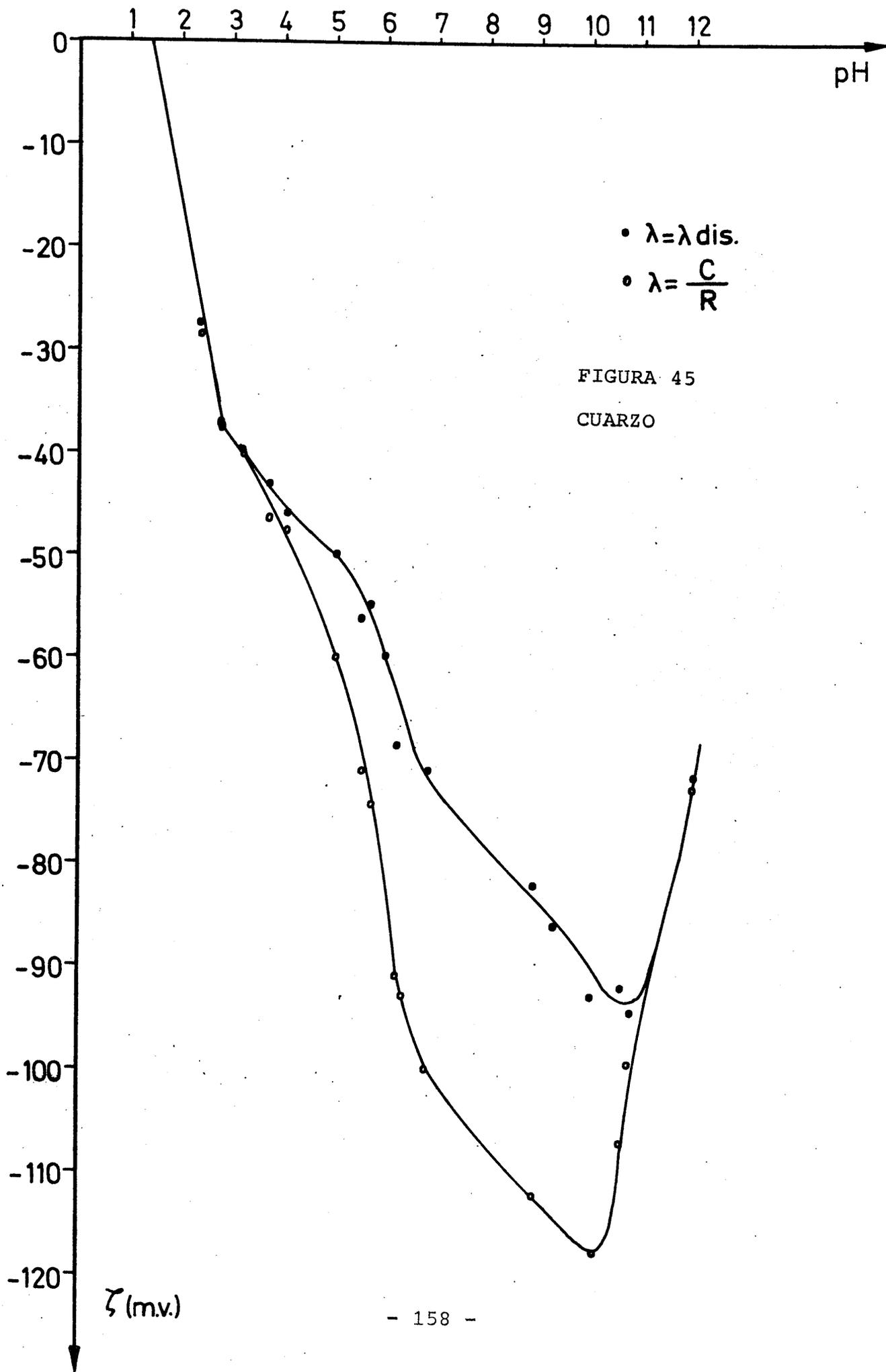
T A B L A 19

C U A R Z O

ELECTROLITO: ClK, 10^{-2} N

Reguladores de pH: ClH y KOH

pH	3,0	3,4	3,7	4,3	4,9	5,6	6,6
- ζ (mV)	17,5	21,3	26,1	30,5	36,3	46,1	53,5



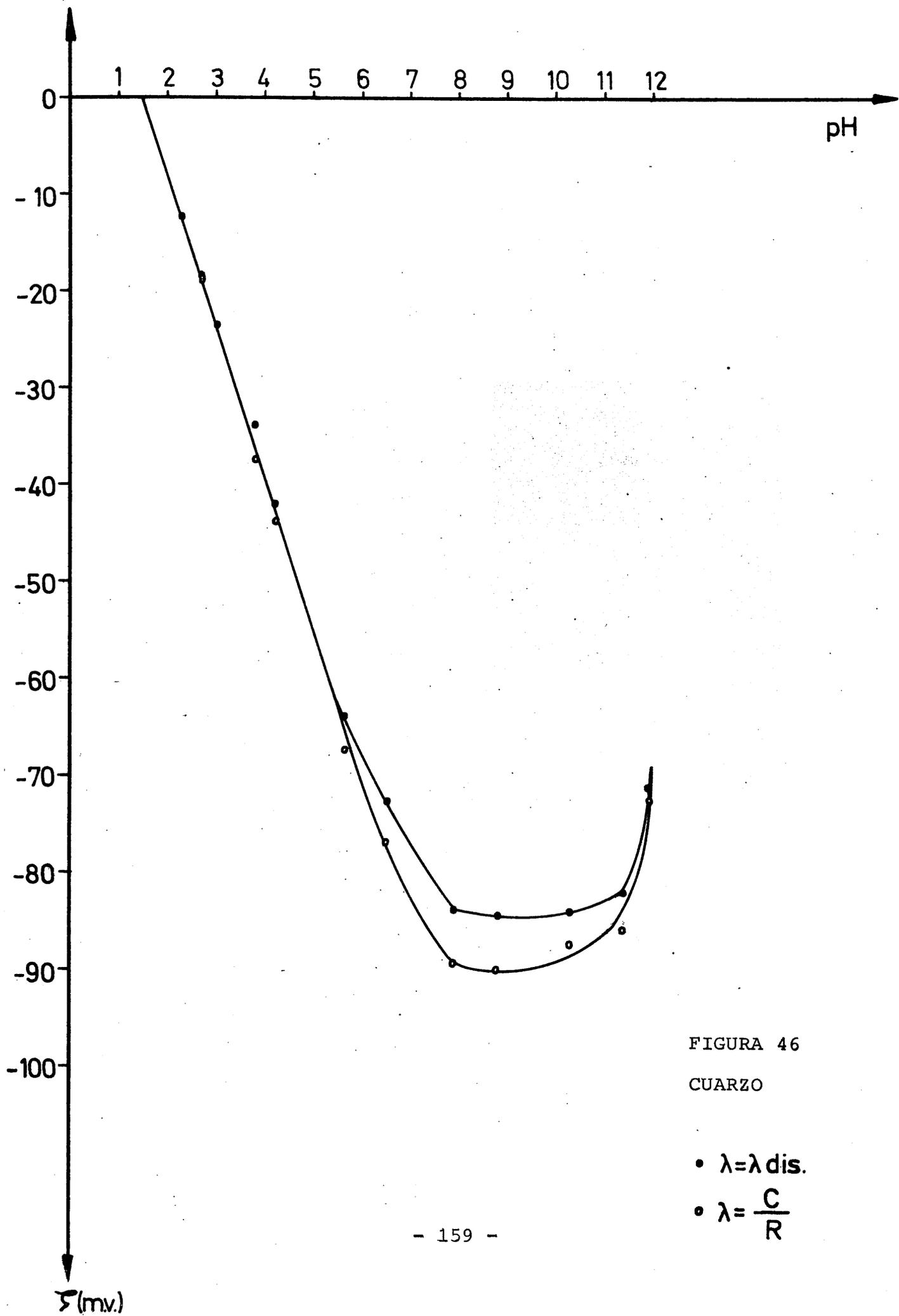
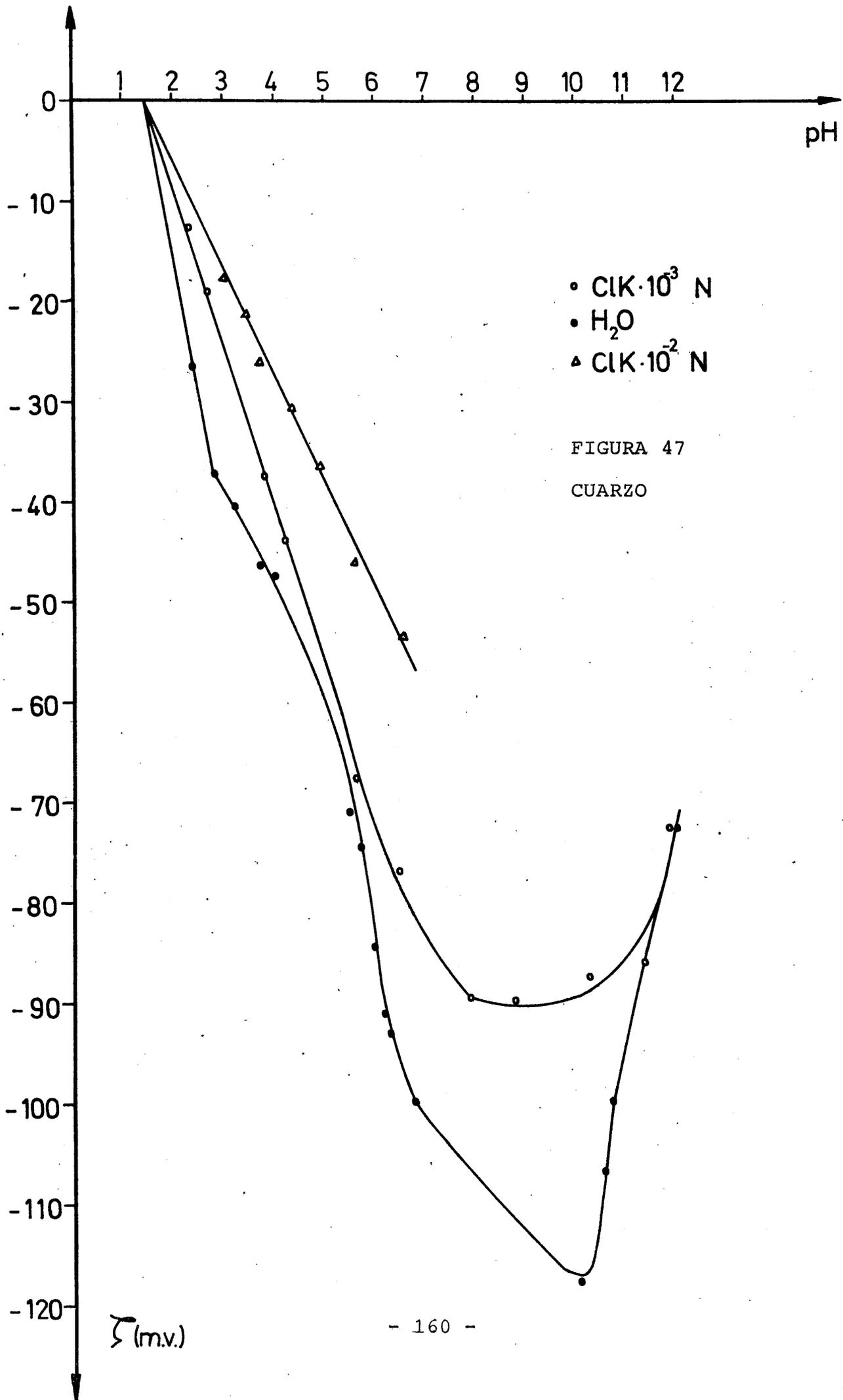


FIGURA 46
CUARZO



IV.2.4.- FLUORITA

IV.2.4.1.- EFECTO DE LOS ELECTROLITOS INORGANICOS SOBRE ζ

Se ha ensayado la acción que, sobre la carga superficial de la fluorita inmersa en disoluciones acuosas, ejercen los electrolitos inorgánicos en función de la carga de los iones componentes y de su concentración.

El potencial zeta se ha determinado, en todos los casos, utilizando la ecuación de Smoluchowski con λ igual a la conductividad de la disolución, medida después de realizada la experiencia.

Todas las experiencias se han realizado después de mantener el mineral en el seno de la disolución durante un tiempo no inferior a dos horas. Sólo así se consigue un adecuado equilibrio y las propiedades superficiales permanecen estacionarias a unas condiciones dadas. Este hecho lo hemos comprobado mediante experiencias previas de cinética, midiendo ζ en función del tiempo.

IV.2.4.1.1.- FLUORITA EN AGUA DESIONIZADA

El valor del potencial ζ de las partículas de fluorita en agua desionizada ha sido 25 ± 3 mV. La conductividad del agua des -

pués de las dos horas de agitación y del tiempo de realización de la experiencia estuvo siempre comprendida entre 7 y $8 \cdot 10^{-6}$ $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$, siendo el pH medio $6,1$.

IV.2.4.1.2.- ELECTROLITOS MONOVALENTES

Para estudiar la acción de los electrolitos monovalentes sobre la carga superficial de la fluorita, hemos hecho medidas de potencial de flujo y determinado el potencial ζ en función de la concentración de FNa , ClK , NO_3K , ClH y KOH . En el primer caso, ensayamos la acción de los iones F^- porque, por ser constituyentes de la red cristalina del mineral, presuponíamos que iba a ser un ión determinante del potencial. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 48 y en la Tabla 20. Como se observa en ellos, ya desde la concentración $1 \cdot 10^{-6}$ molar los valores obtenidos son inferiores en valor absoluto a los obtenidos con los demás electrolitos monovalentes, llegando a anularse zeta cuando la concentración de electrolito es de $8 \cdot 10^{-5}$ M. Para concentraciones superiores, todos los valores de ζ son negativos, aumentando en valor absoluto hasta una concentración de aproximadamente $3 \cdot 10^{-3}$ M, en la que alcanza su máximo valor, para ir disminuyendo a continuación de una forma ya clásica en estas curvas.

Ensayamos a continuación el cloruro y nitrato potásico para ve

rificar su condición de electrolitos indiferentes. Los resultados se muestran en la figura 48 y en las Tablas 21 y 22, respectivamente. Los valores de ζ obtenidos en todo el intervalo de concentración considerado son positivos y, como se observa en la figura 48, para concentraciones bajas, en el intervalo 1.10^{-6} a 1.10^{-5} M no existe dependencia apreciable de ζ con la concentración. A partir de 1.10^{-5} M hay una disminución progresiva, que alcanza una pendiente máxima de 0,46 mV por una variación de diez en la concentración ($d\zeta/d\log C=0,46$). Los resultados obtenidos con ClK y NO_3K son, por otra parte, prácticamente coincidentes.

En la figura 49 y en las Tablas 23 y 24 se muestran los resultados obtenidos con ClH y KOH. El valor de ζ obtenido para concentraciones comprendidas entre 1.10^{-6} y 1.10^{-5} M es positivo y del mismo orden de magnitud que el obtenido con ClK y NO_3K . A partir de 1.10^{-5} M, los valores de ζ obtenidos, utilizando ClH y KOH divergen sensiblemente ya que, mientras que con clorhídrico son siempre positivos, los obtenidos empleando disoluciones de KOH disminuyen rápidamente, invirtiendo el signo de la carga para una concentración $5,5.10^{-5}$ M. A partir de esa concentración los valores obtenidos de ζ siguen aumentando, con una pendiente aproximada de 2,1 mV por cada diez unidades de concentración, hasta llegar a 6.10^{-4} M, a partir de la cual ζ se hace sen

siblemente constante, igual a -35 mV.

Con disoluciones de clorhídrico, sin embargo, los valores de ζ son siempre positivos, aumentando progresiva, aunque suavemente, a medida que aumenta su concentración. Este aumento es más brusco a partir de $5 \cdot 10^{-4}$ M, alcanzando un máximo de 43 mV a $C = 1 \cdot 10^{-3}$ M.

Se han realizado también medidas de ζ utilizando disoluciones de ClK de concentración creciente a un pH constante, igual a $10,6$. Los valores hallados, se muestran en la Tabla 21 y se representan en la figura 50. Todos ellos son negativos y permanecen sensiblemente constantes en valor absoluto ($\zeta \approx 38$ mV) hasta que la concentración alcanza un valor de $5 \cdot 10^{-5}$ M, a partir del cual ζ disminuye lentamente.

T A B L A 20

F L U O R I T A

ELECTROLITO: FNa ; pH = 5,8 ± 0,1

CONCENTRACION ×10 ⁵ M	ζ (mV)
0,1	12,1
0,5	8,2
1,0	10,6
5,0	4,0
10,0	-2,9
50,0	-15,2
100	-17,3
500	-19,8
1000	-15,4

T A B L A 22

F L U O R I T A

ELECTROLITO: NO₃K ; pH = 5,55 ± 0,05

CONCENTRACION ×10 ⁵ M	ζ (mV)
0,1	27,5
0,3	26,0
0,6	28,5
1,0	23,4
5,0	18,0
10,0	24,3
50,0	21,3
100	19,5
500	12,8
1000	10,7

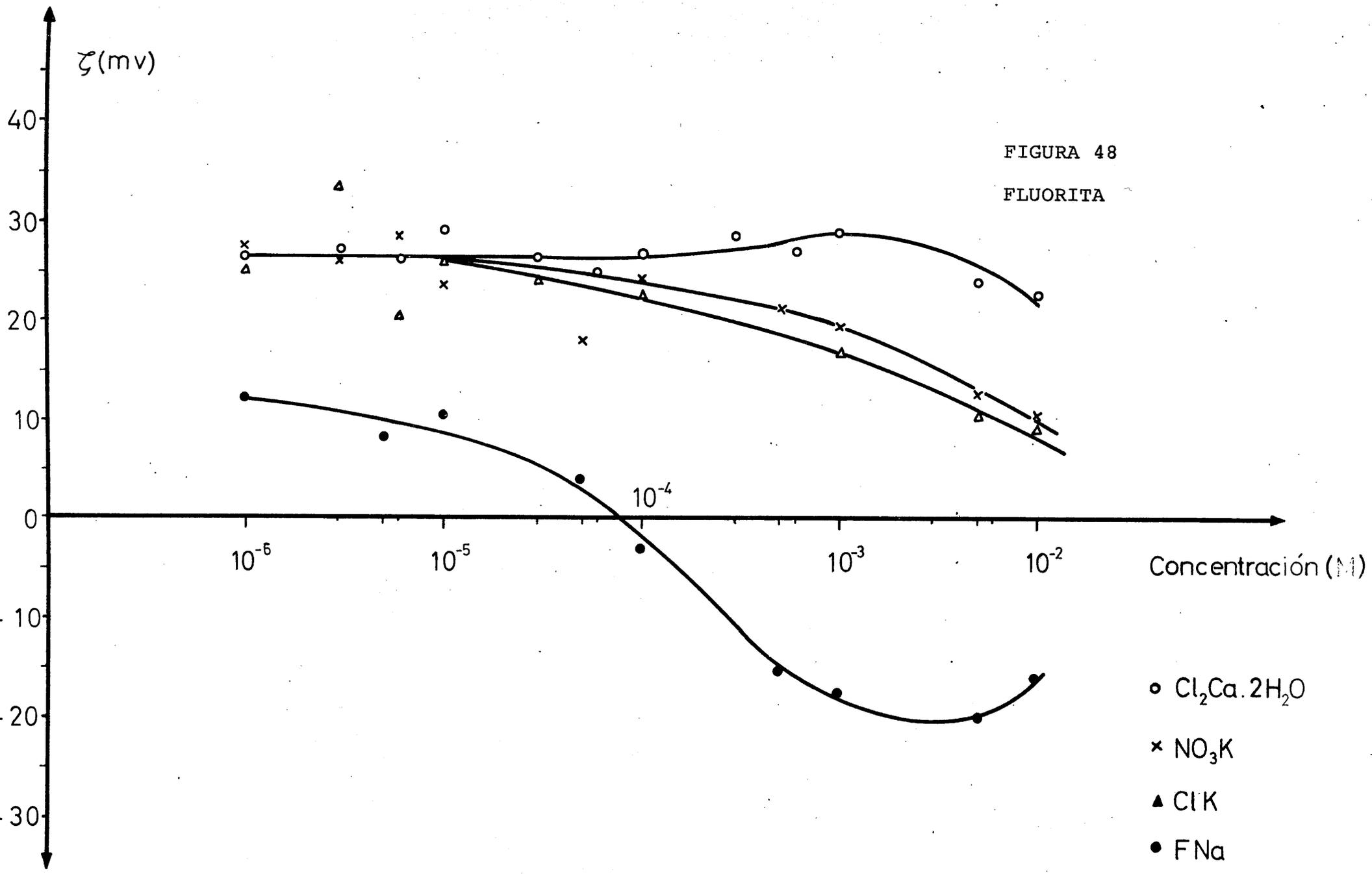
T A B L A 21

FLUORITA

ELECTROLITO: ClK

pH = 5,64 ± 0,05		pH = 10,6 ± 0,1	
CONCENTRACION × 10 ⁵ M	ζ (mV)	CONCENTRACION × 10 ⁵ M	ζ (mV)
0,1	25,2	0,1	-38,0
0,3	33,6	0,5	-37,5
0,6	20,5	1,0	-37,0
1,0	26,1	5,0	-38,6
3,0	23,9	10,0	-36,4
6,0	19,0	50,0	-35,1
10,0	22,7	100	-34,7
50,0	11,8	500	-30,0
100	16,8	1000	
500	10,6		
1000	9,1		

FIGURA 48
FLUORITA



T A B L A 23

F L U O R I T A

ELECTROLITO: ClH

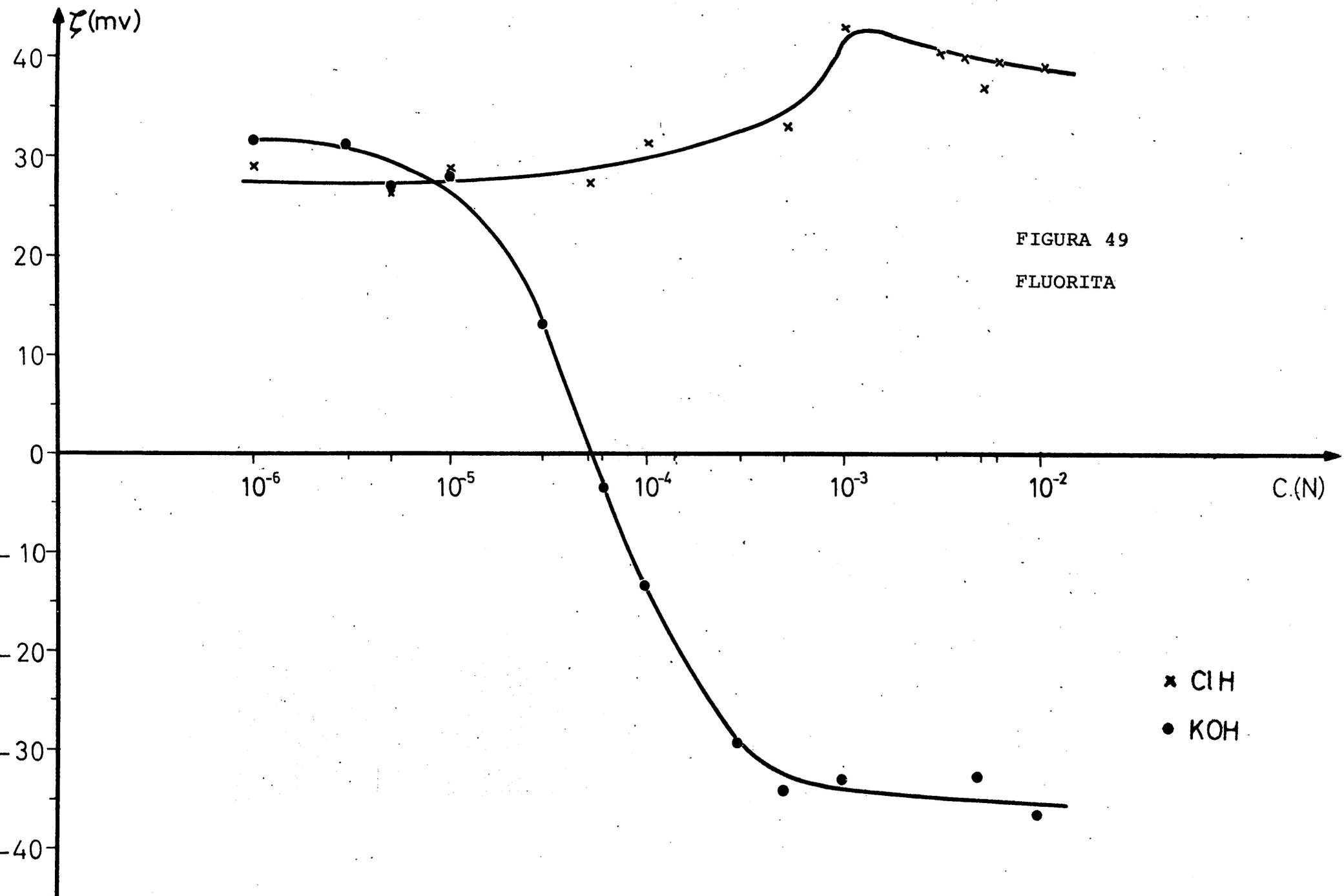
CONCENTRACION $\times 10^5$ M	ζ (mV)
0,1	29,0
0,5	26,6
1,0	29,0
5,0	27,4
10,0	31,5
50,0	33,1
100	42,8
300	40,5
400	39,9
500	36,8
600	39,7
1000	39,2

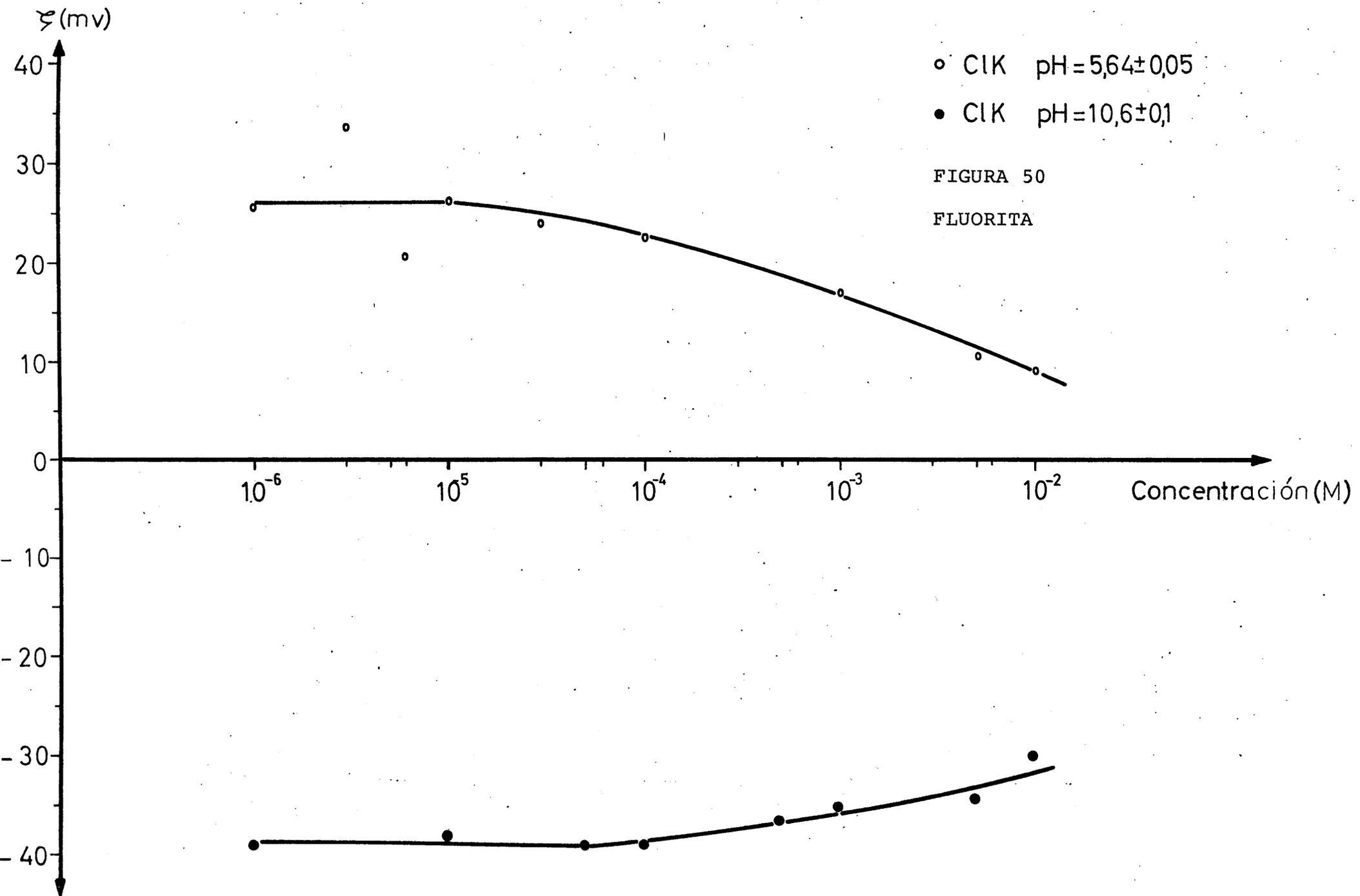
T A B L A 24

F L U O R I T A

ELECTROLITO: KOH

CONCENTRACION $\times 10^5$ M	ζ (mV)
0,1	31,7
0,3	30,9
0,5	26,8
1,0	28,4
3,0	13,1
6,0	-3,6
10,0	-13,5
50,0	-37,2
100	-32,8
500	-32,4
1000	-35,9





IV.2.4.1.3.- ELECTROLITOS DIVALENTES

Se ha estudiado la acción que, sobre la carga superficial de la fluorita, ejercen los iones Ca^{++} , Ba^{++} , así como los SO_4^{--} y $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$. Los valores de ζ , representados frente a la concentración de Cl_2Ca , se indican en la fig. 48 (Tabla 25). Para todo el intervalo de concentraciones utilizado, el signo del potencial es positivo y, en general, se mantiene sensiblemente constante hasta una concentración de $1 \cdot 10^{-3}$ M, a partir de la cual disminuye en valor absoluto. Las condiciones de pH se mantuvieron sensiblemente constantes durante todas las experiencias, en un valor $5,6 \pm 0,1$.

El efecto de los iones Ba^{++} se ha ensayado utilizando Cl_2Ba como electrolito. En la figura 51 y en las Tablas 26 (a), (b) y (c) se muestran los resultados obtenidos midiendo el potencial zeta en función de la concentración de electrolito. Las experiencias se han hecho a tres valores de pH distintos, aunque constantes en cada una de ellas. Las curvas a pH 3,45 y 5,7 muestran que el valor de ζ permanece positivo, cualquiera que sea la concentración utilizada. La obtenida a pH básico, 10,5, muestra que ζ es negativo para valores de concentración inferiores a $1,9 \cdot 10^{-3}$ M, que es el valor de la concentración para el que se anula el potencial zeta.

T A B L A 25

F L U O R I T A

ELECTROLITO: $\text{Cl}_2\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{pH} = 5,6 \pm 0,1$

CONCENTRACION $\times 10^5$ M	ζ (mV)
0,1	26,4
0,3	27,0
0,6	26,0
1,0	29,2
3,0	26,6
6,0	24,9
10,0	26,9
30,0	28,7
60,0	26,9
100	28,9
500	24,1
1000	22,8

T A B L A 26 (b)

F L U O R I T A

ELECTROLITO: $\text{Cl}_2\text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{pH} = 3,45 \pm 0,05$

CONCENTRACION $\times 10^5$ M	ζ (mV)
0,1	31,5
0,3	30,8
0,6	32,6
1,0	32,3
5,0	34,5
10,0	35,6
50,0	37,3
100	35,0
500	30,3

T A B L A 26 (a)

F L U O R I T A

ELECTROLITO: $\text{Cl}_2\text{Ba}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; pH = $5,70 \pm 0,06$

CONCENTRACION $\times 10^5$ M	ζ (mV)
0,1	22,5
0,3	26,0
0,6	15,1
1,0	16,8
3,0	13,8
6,0	15,2
10,0	16,1
50,0	20,6
100	20,6
500	16,1
1000	14,3

T A B L A 26 (c)

F L U O R I T A

ELECTROLITO: $\text{Cl}_2\text{Ba}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; pH = $10,5 \pm 0,2$

CONCENTRACION $\times 10^5$ M	ζ (mV)
0,1	23,4
0,6	26,9
1,0	25,5
5,0	19,3
10,0	20,2
50,0	7,0
100	6,4
500	-6,1
1000	-5,4

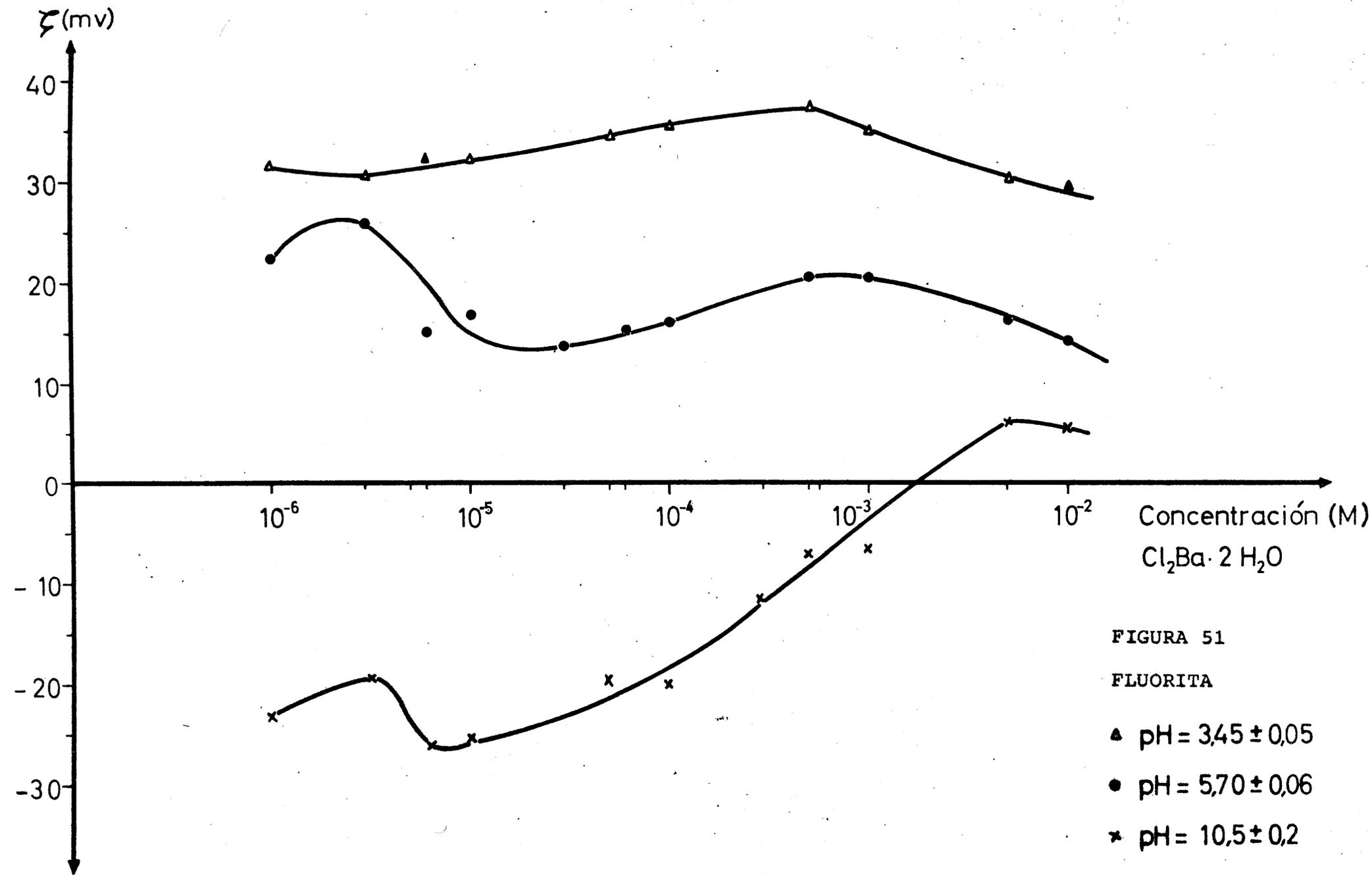


FIGURA 51

FLUORITA

▲ pH = 3,45 ± 0,05

● pH = 5,70 ± 0,06

* pH = 10,5 ± 0,2

También se han utilizado electrolitos de anión divalente, el sulfato potásico y el tiosulfato sódico. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 52 y en las Tablas 27 y 28. Las condiciones experimentales han sido idénticas a las utilizadas en otras ocasiones, excepto el pH, que se mantuvo constante en un valor de $6,2 \pm 0,2$ en las experiencias con SO_4K_2 y de $5,9 \pm 0,1$ en las de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$. En los dos casos el comportamiento es análogo, es decir, a concentraciones bajas el valor de ζ es positivo y, a medida que aumenta la concentración de electrolito, tiende hacia valores negativos, pasando por un punto en el que ζ vale cero que es, para el sulfato, $5 \cdot 10^{-5}$ M y para el tiosulfato, $7,5 \cdot 10^{-5}$ M.

IV. 2.4.1.4.- ELECTROLITOS TRIVALENTES Y TETRAVALENTES

El electrolito de catión trivalente utilizado ha sido el cloruro de aluminio. Con él se han hecho dos tipos de experiencias. Una, de medida de ζ en función de la concentración (en moles por litro) sin fijar de antemano las condiciones de pH, es decir, con el pH propio de la disolución salina.

En estas condiciones, el pH estuvo comprendido entre 5,7 y 4,1, para todo el intervalo de concentraciones utilizado. La otra experiencia se realizó ajustando el pH en todos los casos a un valor que se mantuvo constante e igual a $3,8 \pm 0,2$. Los valores obtenidos en ambos casos se presentan en la Tabla 29 y en la figura 53.

El electrolito de catión tetravalente utilizado ha sido el nitrato de torio. Con él hemos hecho también dos tipos de experiencias, una a pH constante 3,0 y la otra permitiendo la libre hidrólisis de la sal, que modificó los valores de pH desde 6,1, en las experiencias iniciales, hasta 3,1 en la última. Los resultados experimentales están contenidos en la Tabla 30 y representados en la figura 53.

Digamos, por último, que en la figura 52 hemos representado los valores del potencial ζ en función de la concentración de ferri-cianuro potásico; estos valores, sin embargo, hay que tomarlos con reserva y sólo aceptar de ellos su interpretación cualitativa, ya que en la mayoría de los casos, los datos experimentales están tomados sin que hubiera sido posible alcanzar el estado de equilibrio del sistema mineral - disolución.

T A B L A 27

F L U O R I T A

ELECTROLITO: SO_4K_2 ; pH = $6,2 \pm 0,2$

CONCENTRACION $\times 10^5$ M	ζ (mV)
1,0	10,5
3,0	9,0
6,0	--13,6
10,0	-13,9
50,0	-23,0
100	-22,8
500	-19,6

T A B L A 28

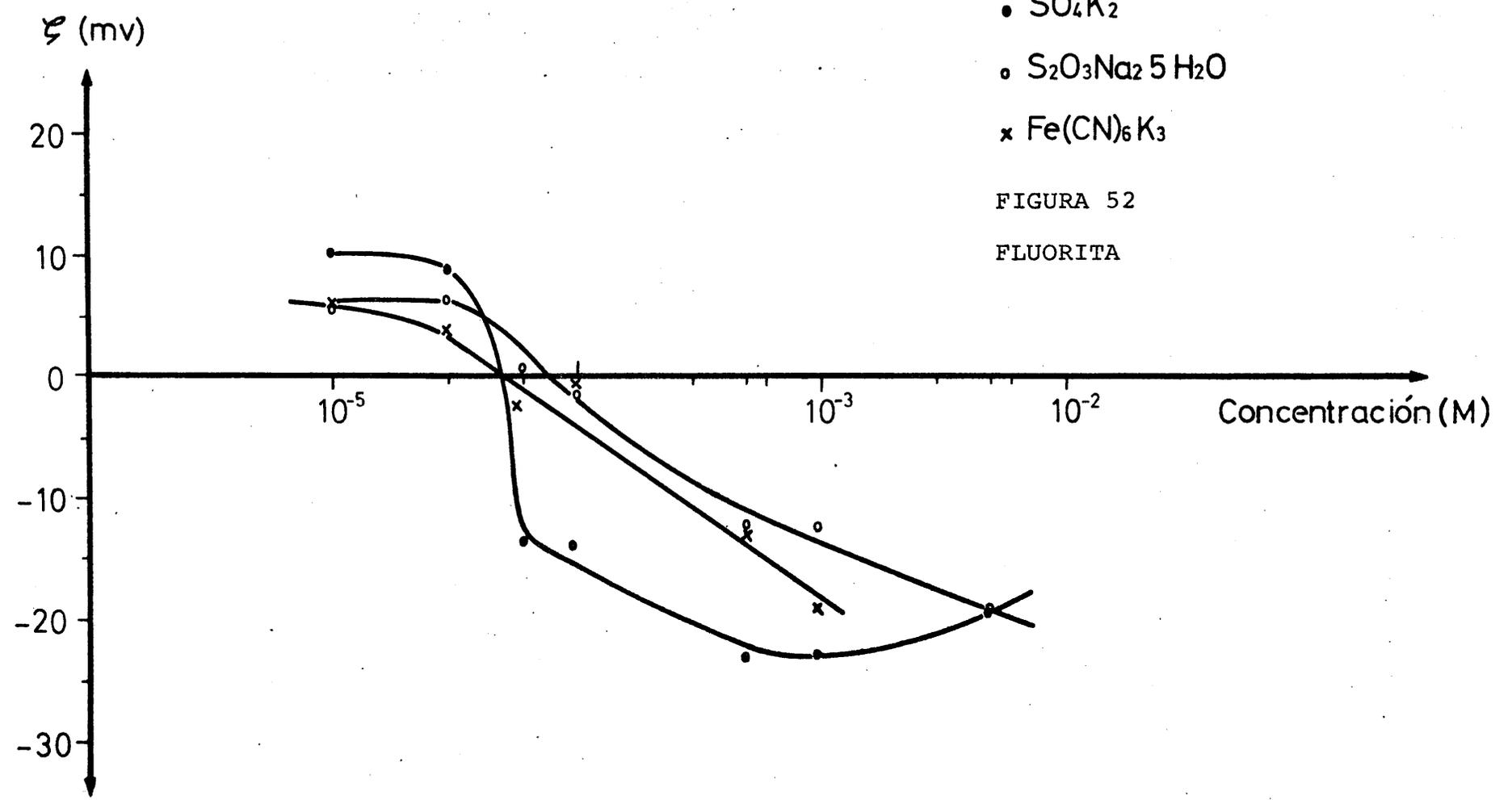
F L U O R I T A

ELECTROLITO: $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; pH = $5,9 \pm 0,1$

CONCENTRACION $\times 10^5$ M	ζ (mV)
1,0	5,7
3,0	6,4
6,0	0,7
10,0	-1,3
50,0	-12,0
100	-12,3
500	-19,0

- SO_4K_2
- $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
- × $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$

FIGURA 52
FLUORITA



T A B L A 29

F L U O R I T A

ELECTROLITO: $Cl_3Al.6H_2O$

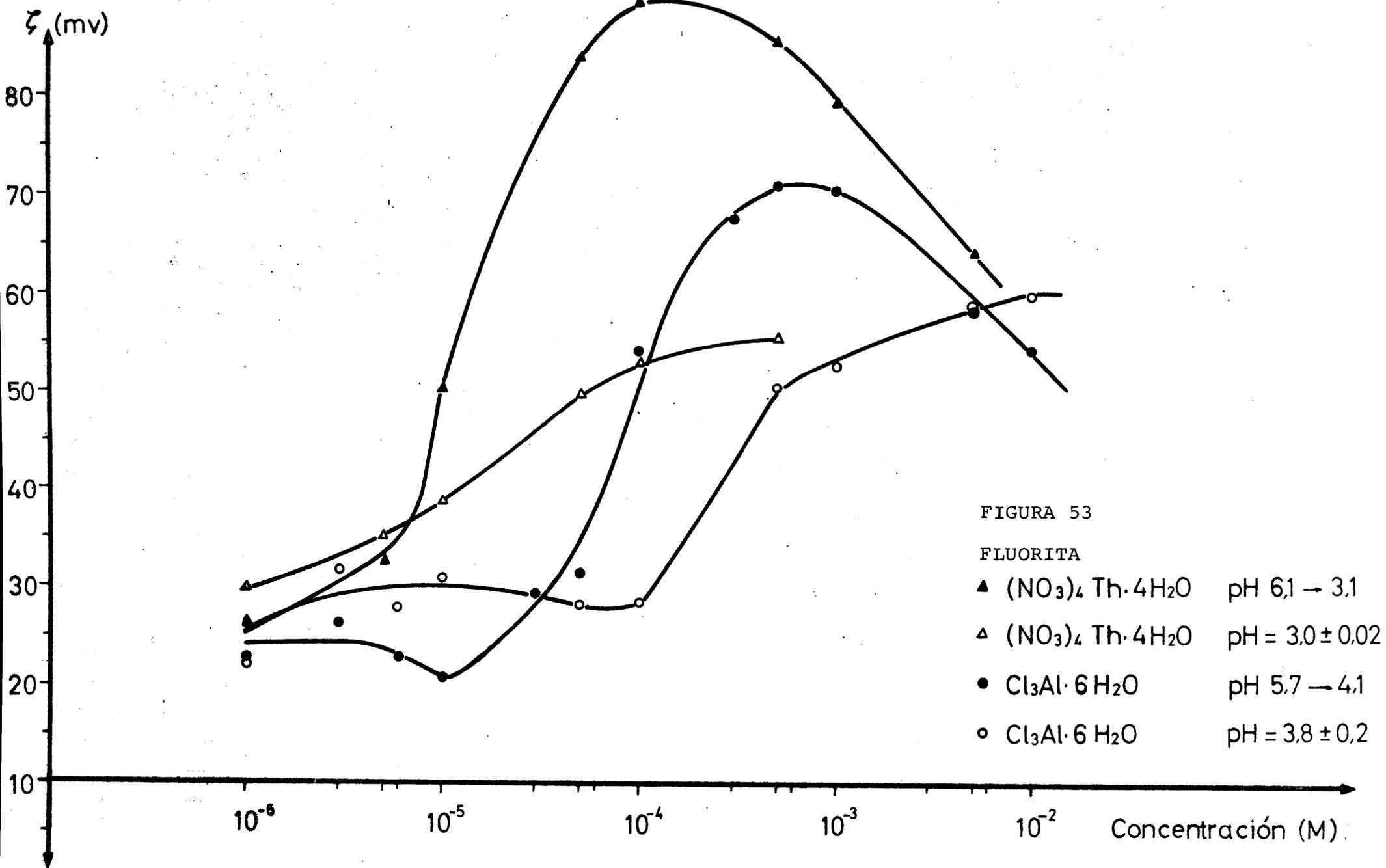
pH 5,7 → 4,1		pH = 3,8 ± 0,2	
CONCENTRACION × 10 ⁵ M	ζ (mV)	CONCENTRACION × 10 ⁵ M	ζ (mV)
0,1	22,7	0,1	21,8
0,3	26,3	0,3	31,5
0,6	22,6	0,6	27,7
1,0	20,4	1,0	30,8
3,0	29,0	5,0	27,9
5,0	31,4	10,0	28,1
10,0	53,7	50,0	49,9
30,0	67,2	100	52,3
50,0	70,6	500	58,3
100	70,0	1000	59,1
500	57,5		
1000	53,6		

T A B L A 30

F L U O R I T A

ELECTROLITO: $(\text{NO}_3)_4\text{Th}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

pH 6,1 → 3,1		pH = 3,00 ± 0,02	
CONCENTRACION × 10 ⁵ M	ζ (mV)	CONCENTRACION × 10 ⁵ M	ζ (mV)
0,1	26,1	0,1	29,8
0,5	32,4	0,5	35,0
1,0	49,8	1,0	38,5
5,0	83,6	5,0	49,6
10,0	89,1	10,0	52,4
50,0	85,1	50,0	55,0
100	79,0		
500	63,6		



IV.2.4.2.- DETERMINACION DEL PUNTO DE CARGA NULA DE LA FLUORITA.

Con objeto de estudiar la evolución de la carga superficial de la fluorita en función de la concentración de los iones H^+ y OH^- , hemos realizado dos series de experiencias. En la primera de ellas, utilizando agua desionizada como medio so porte, hemos obtenido los valores del potencial zeta que se muestran en la Tabla 31, cuando se varía el pH desde valores superiores a 2 hasta valores inferiores a 12.

La segunda serie de experiencias se han realizado empleando como soporte una disolución 10^{-2} M de ClK (Fig.54).

En ambos casos se observa una rápida disminución de ζ a medida que aumenta el pH, llegando a invertirse el signo a $pH=8,4$. Estas experiencias confirman el carácter de iones determinantes del potencial de los H^+ y OH^- , aunque su acción es indirecta, como explicamos en el apartado V.2.4.2. Cuando los valores de pH son altos (>12) comienza a aparecer una capa de hidróxido cálcico coloidal de carga positiva, que puede influir so bre la carga global de la superficie de la fluorita.

T A B L A 31

FLUORITA .-

Agua desionizada y regulador de pH

pH	2'0	2'3	2'3	2'4	2'6	3'0	3'3	4'0	4'4	5'0
ζ	38'0	39'7	36'8	40'0	40'5	42'8	33'1	32'5	27'4	29'0

pH	5'4	6'8	7'5	8'8	10'2	10'8	11'7	12'0
ζ	26'6	12'0	4'8	-3'2	-29'0	-33'0	-34'5	-36'0

Electrolito ClK 10^{-2} M y regulador de pH

pH	3'5	5'7	9'0	9'8	10'7	11'0
ζ	+16'5	+8'8	-2'5	-8'3	-30'0	-35'0

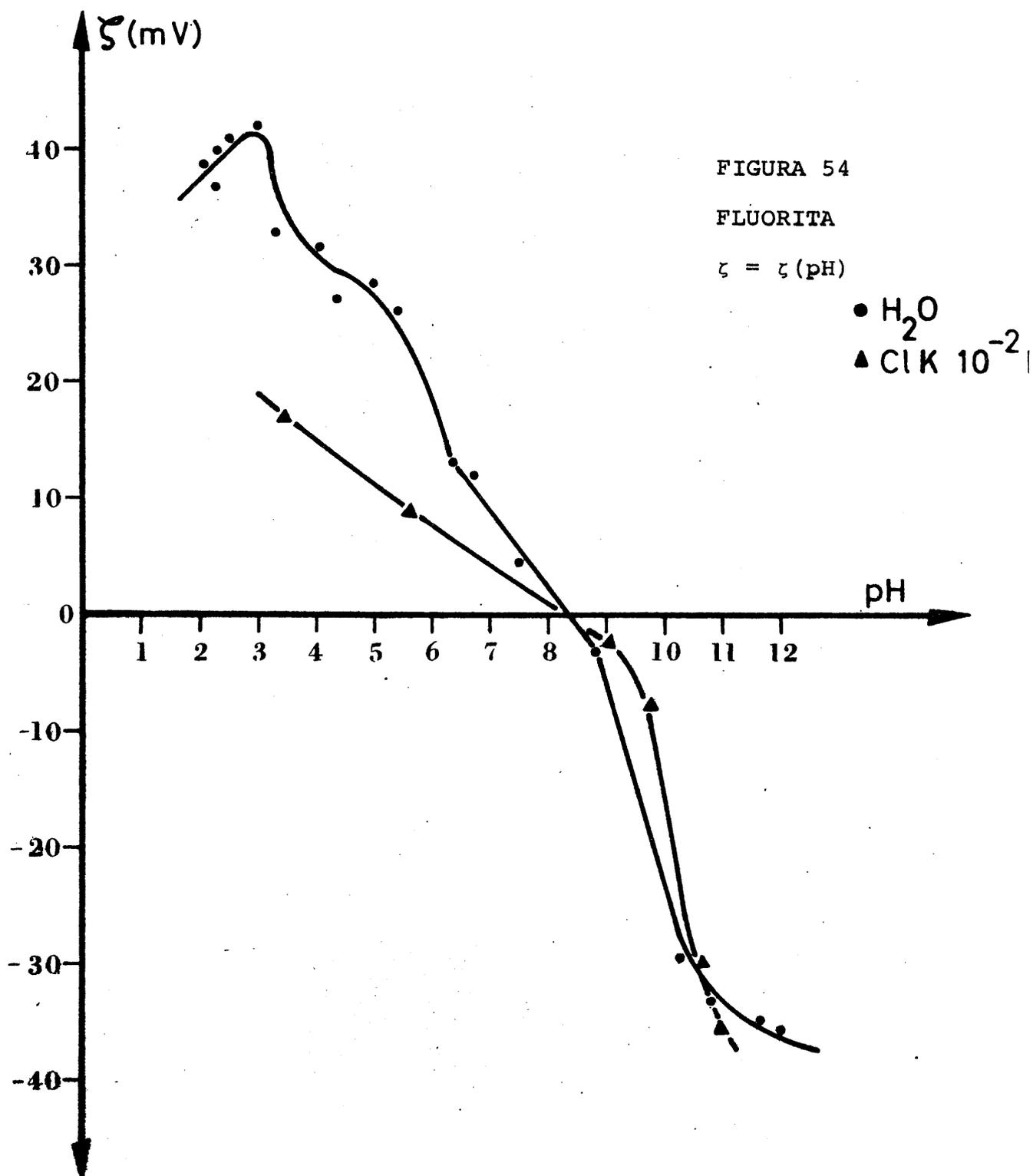


FIGURA 54

FLUORITA

$\zeta = \zeta(\text{pH})$

● H₂O
▲ Cl K 10⁻²

V. D I S C U S I O N D E L O S R E S U L T A D O S

V. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

V.I. CRITICA DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON EL METODO DE POTENCIAL DE SEDIMENTACION

V.I.I. FACTORES QUE AFECTAN LA REPRODUCIBILIDAD DE LAS MEDIDAS

Después de haber llevado a cabo más de mil experiencias de medida de potencial de sedimentación y, teniendo en cuenta la información existente sobre este tema en la bibliografía, creemos que la reproducibilidad de éste método está, sobre todo, condicionada por una serie de factores que indicamos a continuación, comentando, además, las soluciones que hemos aportado, que mejoran tanto el dispositivo como el método de medida.

POTENCIALES DESARROLLADOS

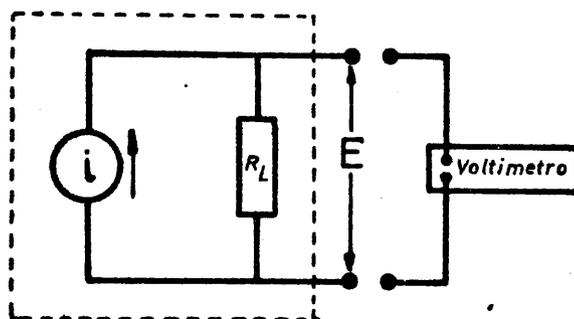
Cuando la interfase sólido-líquido sufre un desplazamiento relativo, se produce un desplazamiento de los iones de la capa difusa, que da origen a una corriente i_1 detectable por medidas de diferencia de potencial E , entre dos puntos cualesquiera de la columna líquida. Dado que el líquido soporte es algo conductor, la diferencia de potencial, creada por i_1 , origina

una corriente de conducción i_2 , cuyo valor es:

$$i_2 = \frac{E}{R_L}$$

siendo R_L la resistencia de la columna líquida existente entre los electrodos. En el equilibrio se verifica $i_1 = i_2$.

El circuito equivalente de la célula de sedimentación estaría compuesto de una fuente de intensidad i con una carga en paralelo R_L , siendo E la d.d.p. entre sus extremos:



Dado que la carga transportada por las partículas es pequeña, también lo será la intensidad de la corriente creada (del orden

de nanoampé^{ri}os) mientras que la resistencia R_L de la columna líquida es siempre del orden de 1 a 10 M Ω ; esto da lugar, evidentemente, a que el potencial E sea muy pequeño. Esto, unido al alto valor de R_L , es motivo de que, si la impedancia de entrada del voltímetro es del orden de R_L , se produce una deriva de corriente que enmascara la medida de E. Por ello, el aparato de medida ha de tener una impedancia de entrada mucho mayor que la de R_L . Las primeras investigaciones realizadas sobre este método empleaban un potenciómetro para la determinación de E, ya que, en el equilibrio, la impedancia es prácticamente infinita. Este método tiene, sin embargo, el inconveniente de la laboriosidad de la medida debido a la continua fluctuación de E.

En nuestro trabajo empleamos, en un principio, un registrador gráfico mod. Bryans 2700, que permitía medir el potencial en modo potenciométrico y posteriormente un voltímetro digital con una impedancia de entrada mayor que $10^{10} \Omega$

INFLUENCIA DE LOS CAMPOS ELECTROMAGNETICOS EXTERNOS

Aunque en la bibliografía no existe ninguna referencia al respecto, hemos podido constatar que la existencia de campos electromagnéticos externos altera considerablemente las medidas. Como es usual, para eliminar los efectos de influencia electromag

nética hemos blindado las conexiones con los electrodos y hemos introducido todo el dispositivo en una "jaula de Faraday" (Fig. 17).

SUBJETIVIDAD EN LA MEDIDA DE TIEMPOS

Las variables características del proceso de sedimentación son, entre otras, el potencial desarrollado, la cantidad de material sedimentado, el tiempo de sedimentación y el tiempo de flujo. En la determinación del potencial zeta, tal vez sea la medida del tiempo la peor realizada (53) (61) y la mas subjetiva, ya que se realizaba con un cronómetro manual.

Durante nuestras experiencias hemos observado que, si bien la llegada del frente de partículas ante el primer electrodo puede quedar perfectamente definida de esta manera, no ocurre lo mismo con el final de la experiencia, ya que siempre queda una estela difusa de partículas, sin que quede definido el instante en que la densidad de partículas deja de ser significativa en relación al potencial de sedimentación. Este hecho nos movió a investigar un dispositivo cuyo disparo y corte no se viera afectado por la apreciación subjetiva del experimentador, sino que su funcionamiento estuviera basado en una propiedad intrínseca del propio fenómeno de sedimentación. El dispositivo

que hemos diseñado está descrito en el apartado III.2.2.3., así como su funcionamiento.

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

La ecuación de Smoluchowski contiene algunos términos que dependen de la temperatura, entre otros la viscosidad η y la densidad del líquido, d_0 . Sin embargo, su influencia en la determinación del potencial de sedimentación no se refiere a la variación absoluta de dichas constantes con la temperatura, puesto que conociendo ésta, se pueden calcular sus valores en unas tablas, sino que, al ser la célula de sedimentación de una longitud relativamente grande, pueden intervenir fenómenos de convección debidos al gradiente de temperatura a lo largo de la célula, que origina a su vez efectos de redistribución de partículas, o cuando menos perturbaciones en el flujo.

En efecto, de acuerdo con el mecanismo de generación de los potenciales de sedimentación, si por causa de una convección se produce un movimiento ascendente de las partículas que sedimentan, se producirá un movimiento de cargas y por tanto una nueva corriente i'_2 que se opone a la primitiva corriente i_1 , por lo que sería de esperar una disminución del potencial creado durante la experiencia, o cuando menos perturbaciones parásitas.

Para poner de manifiesto este hecho, hemos provocado un gradiente artificial de temperatura, introduciendo, por la parte inferior de la célula, disolución a una temperatura superior a la del líquido contenido en la columna y, en estas condiciones, hemos de jado sedimentar las partículas en la célula. Los gráficos correspondientes a la densidad de partículas y potencial de sedimentación obtenidos (Figs. 55 y 56) son bien elocuentes y confirman plenamente los supuestos teóricos. En efecto, analizando dichas figuras observamos cómo la convección provocada en la columna pro duce un aumento de la densidad de partículas ante el electrodo su perior y cómo esto se traduce en una disminución del potencial de de sarrollado durante la sedimentación. Una vez restablecido el equi librio la experiencia se desarrolla normalmente, igualándose la densidad de partículas ante los electrodos y estabilizándose por tanto el potencial de sedimentación. Para anular este efecto, hemos rodeado la célula de una camisa termostática por la que se ha ce circular agua durante, al menos, media hora antes de comenzar las experiencias. Esto asegura la ausencia de corrientes de convección en el interior de la célula.

BEGIMEN HIDRODINAMICO DE CAIDA

La ecuación de Smoluchowski se deduce suponiendo que la sedimentación se realiza en régimen laminar; por ello, si dicha condición no se cumple, se obtendrá un valor para el potencial de se-

V(mV)

FIGURA 55

→ 20 s./cm.

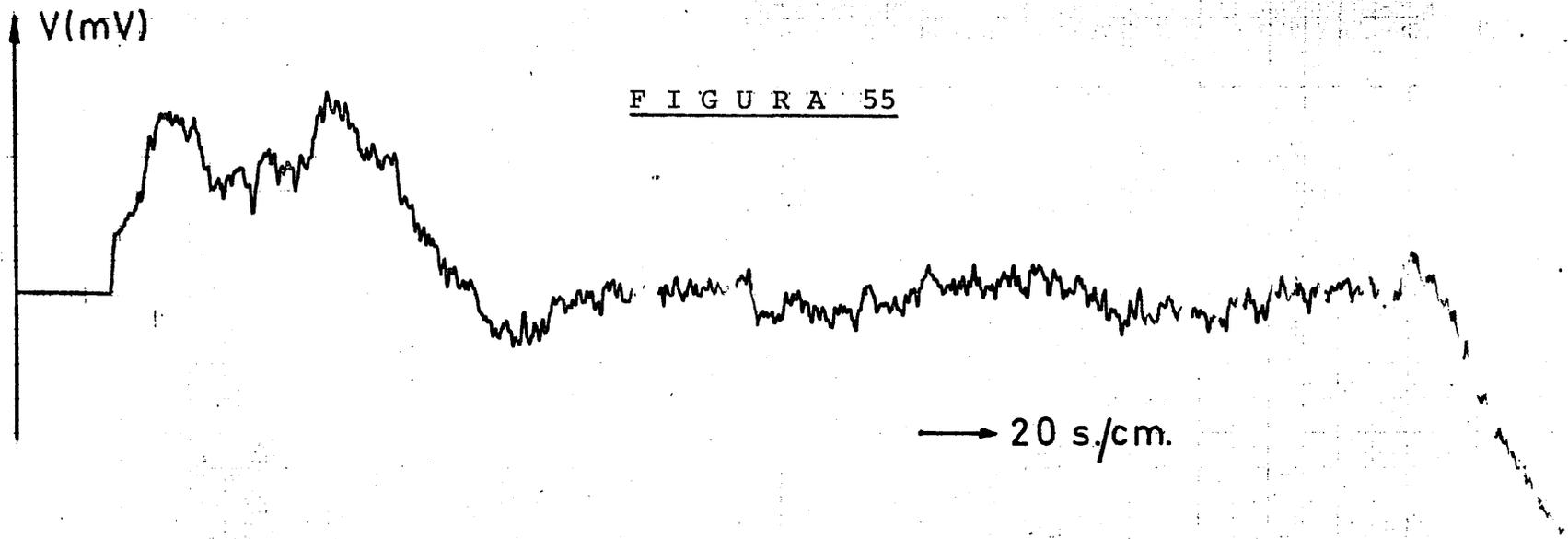
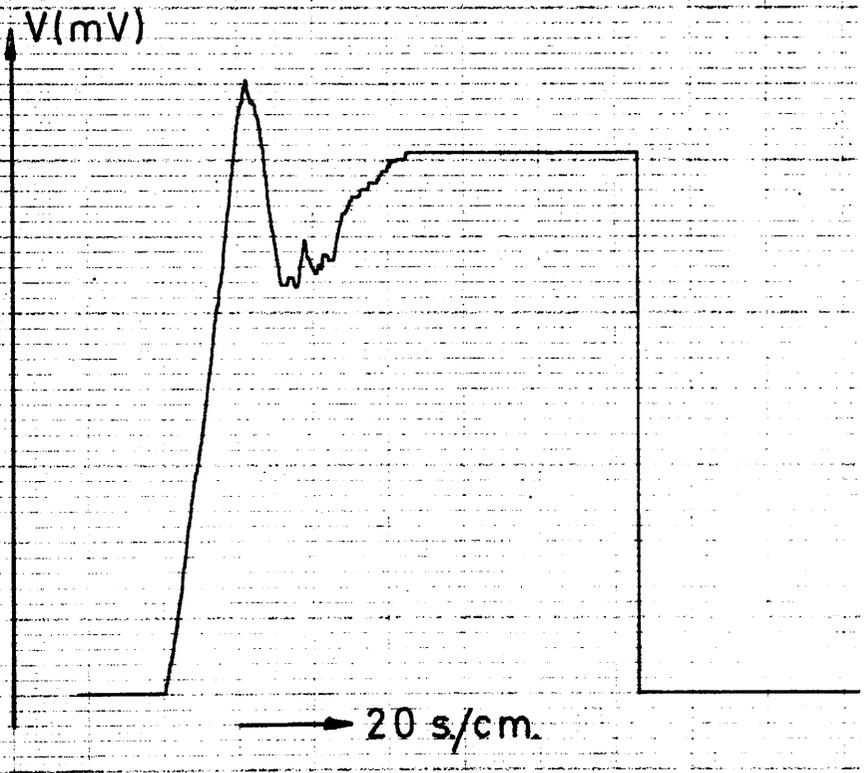


FIGURA 56



2
SIVANS LTD MITCHAM SURREY

diminución que será tanto más diferente del descrito por la ecuación cuanto más alejados estamos de las condiciones de validez de la ecuación.

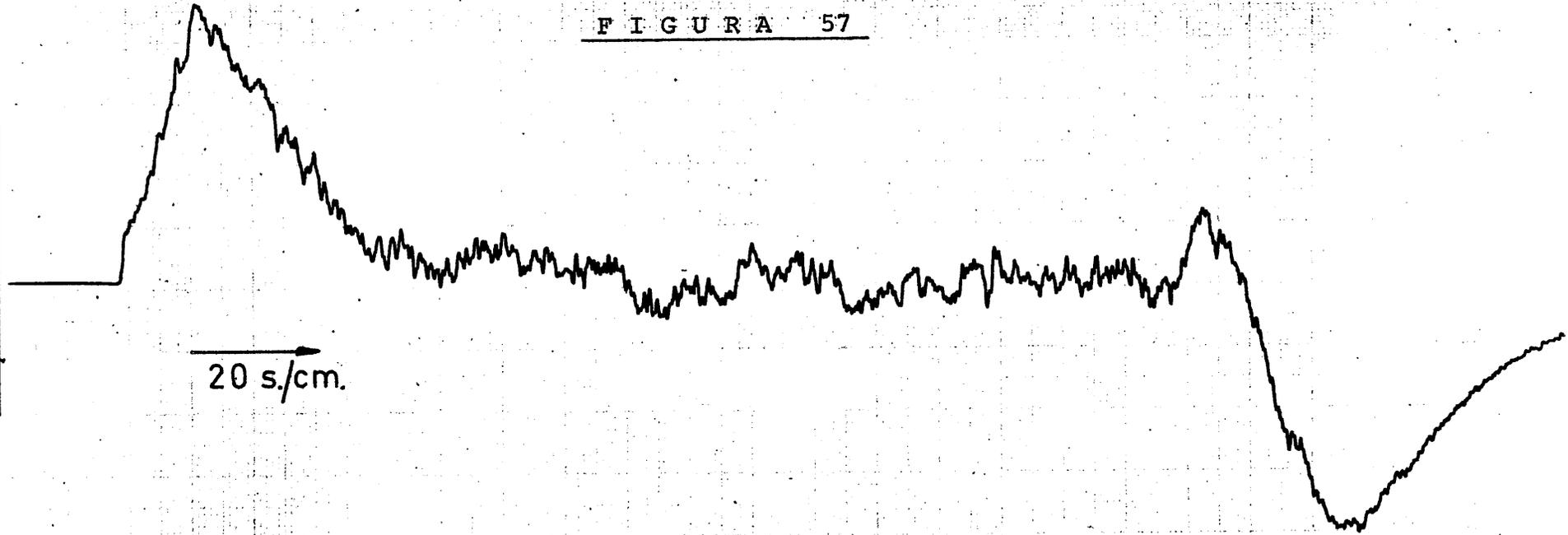
En nuestras primeras experiencias, realizadas con una célula idéntica a la de Quist y Washburn (53), observamos la presencia de remolinos provocados por las discontinuidades en las paredes de la célula debidas a las tomas por las que se introducen los electrodos de medida. Con objeto de poner de manifiesto este hecho, planeamos dos experiencias cuyos resultados mostramos en las figuras 57 y 58. En la primera de ellas se introdujeron tapones en las tubuladuras de la célula al objeto de disminuir al máximo las discontinuidades en las paredes. La segunda experiencia se realizó en idénticas condiciones a la anterior, pero retirando el tapón de la embocadura más próxima al electrodo superior. Observando ambas figuras se puede apreciar cómo la primera de ellas reproduce con toda fidelidad el comportamiento teórico (Fig. 21) del dispositivo de registro, mientras que la segunda muestra cómo la densidad de partículas es siempre mayor ante el electrodo superior debido a que el remolino formado en la embocadura lanza las partículas ante dicho electrodo.

Al objeto de paliar esta ruptura del régimen laminar, hemos reducido a dos las embocaduras del tubo y, puesto que los electrodos ajustan perfectamente, se reducen al mínimo los efectos de

V(mV)

FIGURA 57

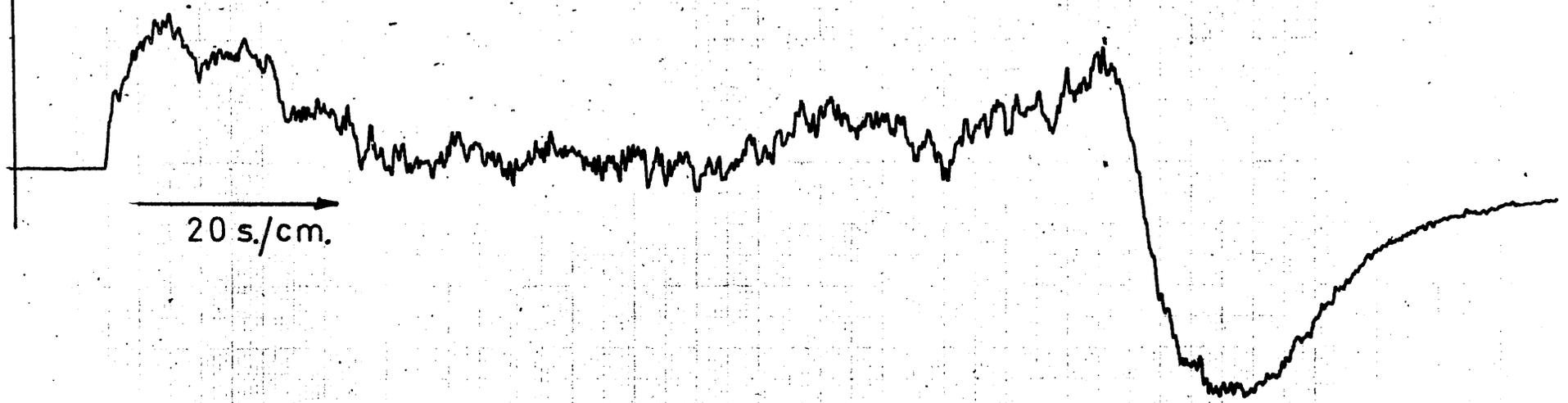
20 s/cm.



V(mV)

FIGURA 58

20 s./cm.



dichas embocaduras.

Una segunda condición para que el movimiento de las partículas se realice en régimen laminar es que dichas partículas hayan alcanzado su velocidad límite de caída en el seno de la disolución, cuando llegan ante los electrodos. Para asegurarnos en este extremo, hemos aumentado en nuestro dispositivo la distancia que existe entre la llave que da paso a las partículas y el primero de los electrodos. La bondad de nuestra modificación quedó confirmada por el hecho de que la velocidad de sedimentación, determinada experimentalmente, y la velocidad límite calculada teóricamente teniendo en cuenta el tamaño medio de las partículas y un factor de forma medio para corregir la falta de esfericidad, dan valores muy próximos:

$$V_{\text{sed.}} = 2,8 \text{ cm/seg}$$

$$V_{\text{lím.}} = 3,0 \text{ cm/seg}$$

VARIACION DE LA CONDUCTIVIDAD DE LA DISOLUCION

Cuando se realizan las experiencias de sedimentación, empleando la célula de Quist y Washburn, hay que inertir dicha célula después de cada experiencia, para volver a situar el material de sedimentación en el recipiente superior de la célula. Estos repeti

dos trasiegos del material hacían que fuese aumentando la conductividad de la disolución, observándose aumentos de, incluso, dos unidades de conductividad entre el valor determinado al comienzo y al final de una serie de experiencias. Este efecto introduce un error, al tener que tomar para una experiencia el valor medio de las conductividades determinadas al principio y al final de la serie de medidas. Este error es más apreciable en las primeras experiencias de la serie, pues hemos podido comprobar que el aumento en el valor de la conductividad no es función ^elineal del número de experiencias realizadas con una misma muestra de mineral. Para subsanar este inconveniente, intrínseco al método operativo, optamos en un principio por medir la conductividad de la disolución después de cada experiencia, introduciendo por una de las embocaduras del tubo la célula de medida de un conductímetro. Esta solución tenía el inconveniente, de introducir remolinos en la forma anteriormente indicada, además de ser una singularidad perturbadora del campo eléctrico de la fase en sedimentación. Por ello adoptamos la solución de determinar el valor de la resistencia eléctrica de la columna líquida comprendida entre los electrodos empleando a estos como puntos de medida y utilizando un multímetro digital Tekelec TE 923 para determinar el valor de dicha resistencia. Pudimos, sin embargo, comprobar que con este procedimiento de medida se creaba una polarización en los electrodos que afectaba fuertemente la

nueva determinación del potencial de sedimentación.

Todos estos hechos, unidos al peligro de rotura que implicaba el tener que voltear frecuentemente la célula de medida nos movieron a buscar una modificación del método operativo primero y posteriormente de la propia célula de sedimentación, que salvara todos los inconvenientes expuestos anteriormente.

La célula diseñada por nosotros no requiere ser invertida después de cada experiencia, ya que el material sedimentado se recoge en la parte inferior de la célula, según se ha descrito en el apartado III.2.2.4. En las experiencias realizadas con esta célula se han observado variaciones máximas de 0,2 unidades de conductividad entre los valores determinados al principio y al final de una serie de experiencias.

V.I.2. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN EL ESTUDIO DE LA RELACION ENTRE DENSIDAD DE PARTICULAS Y POTENCIAL DE SEDIMENTACION.

En las figuras 27 a 34 del capitulo cuarto se presentan una serie de gráficos que han sido elegidos como muestra representativa entre un conjunto de ellos para dar una visión clara de cómo se ha utilizado en la práctica como criterio de selección en las experiencias de medida de potencial de sedimentación. Del estudio de estos gráficos se deduce la relación existente entre la densidad de partículas que sedimentan y el potencial de sedimentación desarrollado. En efecto, en la figura 27 se observa cómo, después del máximo desequilibrio, se produce una zona de gran estabilidad en el registro (A'B') que es consecuencia de una gran estabilidad en la densidad de partículas y cómo, a consecuencia de ésta, se produce así mismo una zona de estabilización del potencial de sedimentación (tramo AB Fig. 28). Así mismo, y como consecuencia de sendos aumentos en la densidad de partículas (Tramos B'C' y C'D'), se producen aumentos en el potencial de sedimentación. El primero de ellos, de aproximadamente 0,1 mv, se debe a una modificación incontrolable del flujo de partículas. Sin embargo, el segundo, un aumento brusco de 0,95 mV, se encuentra en todos los registros de potencial de sedimentación y es debido a que al

final de la experiencia se produce siempre un aumento desproporcionado de la densidad de partículas a causa de una caída brusca de material, cuando queda poca cantidad de éste en el compartimento de reserva.

Las figuras 29 y 30 muestran dos registros de densidad de partículas de una gran semejanza y con una variación relativa de tan sólo 20 sg en la duración de la experiencia. Podemos observar que la descompensación CD en el primero de los registros es algo menor que la variación correspondiente en el segundo. Esto implica una variación AB del potencial de sedimentación, mayor en el segundo de los registros de potencial presentados en las figuras 31 y 32.

El acuerdo de los cuatro registros pone de manifiesto la adecuada reproducibilidad del dispositivo diseñado en relación a las condiciones experimentales, consideradas idóneas para la determinación de las variables sometidas a estudio.

Consideremos finalmente la Fig. 33. Se observa en ella ausencia casi total de la zona de estabilización. Esto nos induce a pensar que el potencial de sedimentación no se mantiene constante en el transcurso de la experiencia. Esta circunstancia que es plenamente confirmada al obtener el registro de potencial que se muestra en la Fig. 34.

V.I.3. POTENCIAL ZETA DEL VIDRIO PIREX. DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

En la tabla 32 se muestran en forma comparativa los resultados que hemos obtenido para el potencial ζ del vidrio Pirex, junto con los obtenidos por otros autores.

Nuestros resultados ($\zeta^{(1)}$) incluyen los valores obtenidos en agua y en disolución $5 \cdot 10^{-6} N$ de ClK. El valor -136 mV corresponde al obtenido mediante el método de potencial de flujo, una vez corregidos los efectos de conductividad superficial. Los valores $\zeta^{(2)}$ han sido obtenidos por Rastogi y col. (61), el primero de ellos con la célula de sedimentación representada en la figura 23 y el segundo, utilizando la misma célula pero haciendo medidas de movilidades electroforéticas. La gran discrepancia en estos dos valores creemos que es debida a lo poco adecuado del método que utiliza para medir la velocidad electroforética, ya que la célula está diseñada para otro tipo de experiencias. Los valores de ζ mostrados en las columnas (3) y (4) han sido obtenidos mediante medidas de sedimentación, utilizando agua y una disolución diluida de ClK, respectivamente. Los datos de las columnas (5) y (6) se obtuvieron mediante medidas de potencial de flujo utilizando vidrio Pirex en

T A B L A 32

POTENCIAL ZETA DEL VIDRIO PIREX

$\lambda \times 10^6 \text{ } \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	1,1	1,4	1,7	2,7	2,8	3,05
$\zeta^{(1)}$ (mV) (s)	—	—	-139	—	-132	—
	—	—	-136	—	—	—
$\zeta^{(2)}$ (mV) (s)	—	—	—	-159	—	—
	—	—	—	-96	—	—
$\zeta^{(3)}$ (mV) (s)	—	-120	—	—	—	—
$\zeta^{(4)}$ (mV) (s)	—	—	—	—	—	-94,5
$\zeta^{(5)}$ (mV) (f)	-132	—	-130	—	—	-125
$\zeta^{(6)}$ (mV) (f)	-133	—	-130	—	—	-125,5

(s) : medidas de potencial de sedimentación

(f) : " " " " flujo

(E) : " " movilidades electroforéticas

(1) : resultados obtenidos por nosotros; $\zeta^{(2)}$: Id. por Rastogi (61).

(3) : Id. por Quist y Washburn (53). $\zeta^{(4)}$: Id. por Elton y Peace (59)

(5) : Id. calculados por Ghosh y col. (90).

$\zeta^{(6)}$: Resultados obtenidos por Wigja (6).

disoluciones diluidas de nitrato potásico.

Otros resultados de potencial zeta de distintos tipos de vidrios pueden encontrarse en un artículo de Fred Hazel (87) en el que se recogen los resultados existentes en la Bibliografía hasta la fecha. Todos ellos se han obtenido mediante medidas de potencial de flujo o de flujo electroosmótico y en general son muy dispares, oscilando entre 0,07 y 0,2 voltios. El signo es, en todos los casos negativo. Se citan dos valores de ζ para el vidrio Pyrex, -111 mV, en agua (88) y -151 mV en disolución 10^{-5} N de ClK (89).

Si consideramos de nuevo los datos que se muestran en la Tabla 32, observamos que los resultados que hemos obtenido del potencial zeta del vidrio Pyrex están en muy buen acuerdo con los obtenidos por otros autores. Apoyamos la afirmación de Peace y Elton (59) de que la técnica de potencial de sedimentación puede aplicarse con éxito, al igual que otras técnicas, a la determinación de potenciales electrocinéticos de superficies sólidas. En efecto, los valores encontrados utilizando las dos técnicas de medida que presentamos en esta Memoria son prácticamente coincidentes. Sin embargo, es un hecho evidente que las experiencias electrocinéticas que utilizan la medida de potenciales de sedimentación como base son muy escasas en la literatura. Como dice Overbeek (9): "los experi-

mentos son difíciles..."; o Bikerman (91): "los potenciales de sedimentación atraen menos la atención de los investigadores que otros fenómenos electrocinéticos"; o bien, podemos citar las palabras de Fripiat (92), refiriéndose a ésta técnica: "...en todo caso, su puesta a punto es extremadamente delicada".

En definitiva, la escasez de datos en la bibliografía muestra que ésta técnica no se ha llegado a dominar e incluso en las ocasiones en que se ha empleado, se puede observar cómo no se hace mención sobre la "calidad" de las medidas, si no sólo sobre los valores medios obtenidos, que "concuerdan bien con los obtenidos por otros autores utilizando otros métodos más conocidos". Se analizan en estos casos las posibles causas de error pero no se modifica el método operativo.

Estas fueron las causas que nos movieron a estudiar sistemática y exhaustivamente esta técnica de medida de un fenómeno electrocinético tan importante desde el punto de vista fundamental como los otros tres utilizados en la práctica.

En el apartado V.1.1 se analizan detenidamente las causas que influyen en la reproducibilidad de las medidas. Este análisis ha sido riguroso y comprobado experimentalmente en todos sus detalles. El resultado de lo que hemos conseguido se puede de

ducir de los datos, breves, pero determinantes, que se muestran en el Capítulo IV, Tablas 3 y 4.

Para unas condiciones dadas de temperatura y conductividad de la disolución hemos obtenido, en el caso de emplear agua, un potencial zeta de -139 mV, con una desviación típica de la media de 5 mV. La desviación típica de ζ ha sido 45 mV, con dispersión de 4 mV. Trabajando a otras condiciones de conductividad y temperatura con una disolución de ClK, hemos obtenido un valor algo más bajo, (-132 mV), como predice la teoría de Stern-Grahame de la doble capa, pero con una desviación típica de la media y una desviación típica de ζ prácticamente iguales que la vez anterior : en ambos casos la dispersión de la media es 5 mV. Cualquier nueva medida de ζ , realizada en idénticas condiciones estará comprendida, con un nivel de confianza del $68,3\%$, entre $\bar{\zeta} \pm 45$ mV.

Así pues, nuestros resultados experimentales nos permiten concluir afirmando que hemos aportado una metodología original que permite obtener datos de potencial zeta con una reproducibilidad perfectamente controlable. Estos datos, además, son en todo equivalentes a los obtenidos por los métodos experimentales basados en la medida de otros efectos electrocinéticos. Con nuestro dispositivo se pueden controlar las causas de error y amortiguar sus efectos, por lo que el método queda en

perfectas condiciones para su utilización dentro del campo de investigación que se desee. En este sentido, hemos de destacar la importancia teórica que la medida de potenciales de sedimentación tiene para el cálculo de los coeficientes de acoplamiento, dentro de la teoría general de los fenómenos irreversibles. Debemos citar, de nuevo, los estudios que se realizan, dentro de este campo, en la Universidad de Gorakhpur (India), por el equipo del Prof. Rastogi (loc. cit.).

Queremos, por otra parte, destacar como resultado de nuestra investigación, el hecho de haber contribuido a aportar datos sobre un tema que hasta la fecha, como indicamos en el apartado II.2.5.3 de esta Memoria, ha sido escasamente estudiado, por las dificultades inherentes que lleva implícito y que no sotros hemos resuelto.

V.2.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON EL METODO DE POTENCIAL DE FLUJO.

V.2.1.- PRECISION DE LAS MEDIDAS. CONDUCTIVIDAD SUPERFICIAL

En general, hay que hacer constar que, de los cuatro efectos electrocinéticos, el método basado en los potenciales de flujo es el que proporciona las medidas con mayor precisión, ya que todas las magnitudes implicadas en una de estas experiencias se pueden medir con más exactitud y menor dificultad que los datos experimentales obtenidos con los otros tres métodos.

En la determinación del potencial zeta mediante el método de medida de potencial de flujo se cometen fundamentalmente dos tipos de errores:

- Uno, instrumental, inferior al 3%, debido a la sensibilidad de los aparatos utilizados y a la lectura de los diferentes parámetros.

-El otro, fundamental, propio del método, se comete generalmente cuando la conductividad de la disolución es inferior a $10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. En estas condiciones la corriente, i_2 , de conducción, no pasa únicamente por la disolución sino también por la superficie del mineral, cuya conductividad desempeña entonces un papel importante. El resultado de este efecto

to es disminuir los valores de E obtenidos. Este error no se puede corregir rigurosamente, como ocurre si se emplea un capilar, ya que el tamaño de los poros existentes en el tabique poroso es muy variable. Sin embargo, se han propuesto varios métodos que permitirían conocer con bastante aproximación el valor de ζ en estas condiciones de baja conductividad. Así, Gaudin y Fuerstenau (80) extrapolan en alguna ocasión sus resultados y suponen que así sería la forma de la curva si se corrigiese el efecto de la conductividad superficial. Así lo hemos hecho nosotros en varios casos (figuras 36 y 39) y los valores que se obtienen son muy concordantes con los que se obtienen por otros métodos.

El método que, sin embargo, es a nuestro parecer el más acertado de todos los que se citan en la Bibliografía es el que propone Cases (5) y que consiste en determinar ζ utilizando la conductividad calculada mediante el cociente C/R , siendo C la constante de la célula, obtenida utilizando un tabique poroso formado con un tipo determinado de mineral y una disolución $10^{-2}N$ de ClK. R es la resistencia del tabique poroso mineral-disolución, que se mide en cada experiencia.

Con esta disolución, los efectos de la conductancia superficial son despreciables y se puede suponer que toda la corriente pasa sólo por la disolución. En cada experiencia se puede calcular la

constante de la célula, C' y se comprueba que la conductividad superficial es tanto mayor cuanto mayor es la diferencia $\Delta C = C - C'$. En efecto, en la figura 45 se han representado los valores de ζ obtenidos de las dos formas antes mencionadas, en función del pH. Los datos utilizados se encuentran en la Tabla 17, y en la 32 se muestran los valores de ΔC para cada experiencia, así como la conductividad final de la disolución utilizada. En ella puede observarse cómo para conductividades del orden de 10^{-4} mho.cm⁻¹ o mayores, las diferencias ΔC son mínimas y por ello, también los efectos de conductividad superficial. Cuando la conductividad es menor, estos efectos son cada vez más considerables, como se observa en la fig. 45, existiendo un máximo para valores de pH comprendidos entre la zona neutra y el pH 9. Cuando se utilizan disoluciones de fuerza iónica mayor, los efectos de conductividad superficial se hacen mínimos, como se observa en la figura 46, en donde se han utilizado disoluciones CLK 10^{-3} N; la máxima corrección realizada es del orden de 5 mV lo que indica que casi cae dentro de los márgenes de error experimental de las medidas y por ello, en estas condiciones experimentales, estas correcciones no se suelen realizar.

En general, el término ΔC es característico del estado de la superficie de un mineral, y está suficientemente demostrado que cualquier tratamiento químico o físico a que se someta el mineral provoca una alteración de sus propiedades superficiales que

T A B L A 33

MINERAL: CUARZO

DISOLUCION: Agua desionizada y regulador de PH (ClH o KOH)

pH de la disolución	Conductividad ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\Delta C=C-C'$
2,4	$4,1 \cdot 10^{-4}$	-0,40
2,8	$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,00
3,2	$0,9 \cdot 10^{-4}$	0,00
3,7	$1,76 \cdot 10^{-5}$	1,12
4,1	$1,31 \cdot 10^{-5}$	0,50
5,0	$1,7 \cdot 10^{-6}$	2,77
5,5	$1,27 \cdot 10^{-6}$	3,50
5,7	$1,8 \cdot 10^{-6}$	4,36
6,2	$2,6 \cdot 10^{-6}$	4,12
6,3	$2,33 \cdot 10^{-6}$	5,50
6,8	$4,5 \cdot 10^{-6}$	4,80
8,9	$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,44
10,1	$2,1 \cdot 10^{-5}$	3,49
10,6	$6,7 \cdot 10^{-5}$	2,40
10,7	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,87
12,0	$1,25 \cdot 10^{-3}$	0,20

se traduce en una modificación sensible del potencial ζ . Así por ejemplo, Cases (5) ha estudiado la influencia de un tratamiento ácido de las superficies y ha concluido que provoca, en general, el aumento del factor ΔC , es decir, según nuestra interpretación, el aumento de la conductividad superficial. Esto no puede sorprender, puesto que todo tratamiento de este tipo perturba fuertemente las superficies.

Recientemente, Somasundaran y Kulkarni (82) han demostrado que el tratamiento previo de los minerales con distintas disoluciones en caliente, con objeto de eliminar las impurezas, modifica apreciablemente las propiedades superficiales, de manera que para recobrar las condiciones iniciales se necesitan varios días. Según afirman estos autores, las diferencias existentes en los valores que se citan en la literatura sobre las propiedades de un mismo mineral podrían deberse en parte a diferencias en el tratamiento previo y al tiempo de permanencia del mineral en agua destilada.

Otra forma de evaluar el potencial zeta que se obtendría si se eliminasen los efectos de conductividad superficial, es la debida a Ghosh, Rakshit y Chatteraj (93). Estos autores demuestran que las observaciones de Bull y Gortner (94) relativas a la disminución del potencial zeta en relación a la del tamaño de las partículas de cuarzo, medido con el método de potencial de flujo, podía explicarse cuantitativamente mediante una ecua

ción que tuviese en cuenta el efecto de la conductividad superficial de las partículas. Esta ecuación era:

$$1/\zeta_a = 1/\zeta + m/r$$

donde ζ y ζ_a son los potenciales zeta, teórico y aparente, o sea el calculado mediante la ecuación de Smoluchowski, r es el radio de las partículas y m una constante para unas condiciones experimentales dadas, que incluye la conductividad superficial. Una representación de $1/\zeta_a$ en función de $1/r$ dará una línea recta, de cuya ordenada en el origen se obtiene ζ , y de la pendiente, el efecto de conductividad superficial.

Se pueden encontrar análisis más detallados sobre la conductividad superficial de distintos sistemas en artículos más especializados (95), (96) en los que se muestra que esta magnitud depende de las características peculiares de cada sistema, como porosidad, envejecimiento, pH del medio, movilidad de distintos iones sobre la superficie del mineral, etc.

V.2.2.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON VIDRIO PIREX

Como justificamos en el apartado I.3. de esta Memoria, las propiedades electrocinéticas de la interfase vidrio Pirex-agua han sido extensamente estudiadas, debido a las ventajas que, sobre otros minerales, presenta la manipulación del vidrio Pirex. Por estas circunstancias, este material se ha utilizado como patrón en numerosas ocasiones en que se ha hecho la normalización de cualquier método de medida de fenómenos electrocinéticos. Así, recientemente Běnes y Paulenová (97) han estudiado la evolución de la carga superficial del polietileno en disoluciones acuosas de electrolitos inorgánicos y para ello han necesitado contrastar su dispositivo de medida de potencial de flujo y lo han hecho utilizando vidrio. El resultado obtenido para el potencial zeta de éste vidrio en agua desionizada, a pH 5, fué -115 mV.

Un resultado ya clásico en la literatura es el obtenido por Wigja (6) mediante medidas de potencial de flujo y electroosmosis. Desde entonces, la bibliografía existente sobre este tema (9), (87), (98), nos da cuenta de una serie de circunstancias que nosotros hemos querido confirmar en estas experiencias previas. Una de ellas es que el signo del potencial ζ de la interfase vidrio-agua es negativo. Nuestras experiencias han

mostrado que, en efecto, el potencial ζ del vidrio Pirex en agua desionizada es negativo, pero en estas condiciones los efectos de conductividad superficial son tan grandes que pueden llegar a enmascarar el valor correcto de ζ . Los resultados de diez medidas realizadas en idénticas condiciones de temperatura, pH y conductividad de la disolución, dieron un resultado de $-35,3$ mV. Sin embargo, corrigiendo éste efecto de conductividad superficial en la forma descrita en el apartado anterior (V.2.1), con $\lambda_{\text{dis.}} = 1,15 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $C = 15,9 \text{ cm}^{-1}$ y $R = 3,58 \text{ M}\Omega$ se obtuvo un valor de $\zeta = -136,3$ mV.

Los iones H^+ y OH^- son los determinantes del potencial (98), lo cual significa que un ligero aumento de la concentración de OH^- aumentará el potencial zeta (negativo), mientras que el aumento de H^+ lo reducirá. En cuanto a los demás electrolitos, hay unos cuyo efecto es disminuir el valor de $|\zeta|$ a medida que aumenta la concentración y tanto más cuanto mayor sea la valencia del catión (regla de Schulze y Hardy) : son los llamados electrolitos indiferentes. Otros electrolitos, como las sales de Al^{3+} y Th^{4+} pueden invertir el signo del potencial ζ (ver (9), pg228) estos son los electrolitos que presentan afinidad de tipo no electrostático hacia la superficie y para los que el potencial de adsorción tiene valores apreciables.

Hemos investigado el caracter de electrolitos indiferentes y he

mos comprobado que, en efecto, las sales (cloruros, en nuestro caso) de catión monovalente (K^+ , Na^+) y divalente (Ba^{++}) se comportan como tales (fig. 36), ya que el signo de ζ no cambia, cualquiera que sea la concentración utilizada. En el caso de los electrolitos monovalentes, las curvas ζ -logC presentan un mínimo acusado que podría explicarse admitiendo una conductividad superficial apreciable en la zona de bajas concentraciones, hasta que estos efectos dejan de ser significativos que es cuando la fuerza iónica de la disolución es alta, lo cual se produce a partir de concentraciones del orden de $2 \cdot 10^{-4}$ N. A partir de entonces, la velocidad de variación de ζ con la concentración es 21 mV/log C en el caso del ClNa y 26 mV/lgC en el caso de ClK. Nuestros resultados coinciden con los de Belton y Elton (99), (100), que estudiaron detenidamente esta conducta de los sistemas y mostraron que la velocidad de cambio de $|\zeta|$ con la concentración para un electrolito 1:1 en agua es siempre próxima a 20 mV/log C.

El efecto de disminución del potencial ζ debido al aumento de la concentración se explica admitiendo una compresión progresiva de la doble capa eléctrica, en la forma en que comentamos en el apartado II.2.2.3, fig. 10 de esta Memoria.

La extrapolación gráfica de las curvas obtenidas para estos electrolitos nos dió un valor de ζ que es aproximadamente el obtenido utilizando vidrio en agua desionizada, una vez corregido -

dos los efectos de conductividad superficial. Esta circunstancia hay que considerarla con las debidas reservas ya que, en general, la extrapolación no siempre es fiel reflejo de la realidad.

También el Cl_2Ba ha mostrado su caracter de electrolito indiferente, ya que el aumento de su concentración produce la disminución de ζ sin cambiarle el signo, de forma que tiende a sero a concentraciones altas (fig. 36). Por el contrario, el nitrato de aluminio tiene el comportamiento clásico de los llamados electrolitos indiferentes que activan la superficie (nomenclatura de Modi y Fuerstenau (101)). En efecto, ligeras concentraciones de electrolito son suficientes para invertir el signo del potencial ζ (fig. 37) y esto se produce, en nuestro caso, a partir de $C=1,5 \cdot 10^{-5}$ M. Este hecho puede servir como confirmación indirecta de que el signo de la carga superficial del vidrio Pirex es negativo, ya que la adición de cationes de elevada carga positiva provoca un desplazamiento del signo de ζ hacia la zona positiva. Todo esto es confirmación de las experiencias realizadas por distintos investigadores (ver, por ej. Freundlich y Ettisch (102)) utilizando electrodos de vidrio y, como electrolitos, sales de Al^{3+} , de Th^{4+} , cristal violeta, etc. En todos los casos estos electrolitos tienen una gran influencia sobre ζ pero no afectan a la caída total de potencial a tra

yés de la interfase, ψ_0 . La inversión de ζ hay que explicarla mediante una complicada variación de la caída de potencial en la doble capa eléctrica. Esta variación, representada esquemáticamente en la figura 5, se explica admitiendo la existencia de fuerzas de adsorción de los iones (de gran carga y pequeños radios iónicos) o de sus productos de hidrólisis, (ver ref. (9), pg.230). La capa adsorbida contiene, por tanto, mayor carga eléctrica que la existente sobre la pared y por ello, en la parte externa de la doble capa, (plano exterior de Helmholtz), la carga (y el potencial) deben invertirse para mantener la electroneutralidad del sistema (Fig.5). Con la nomenclatura de Gouy (9), hablaríamos entonces de la formación de una "triple capa eléctrica".

De la observación de las figuras 36 y 37, y de lo anteriormente expuesto, se deduce que ζ disminuye, en general, por la adición de electrolitos y que la influencia de los iones de signo opuesto al de la superficie y de elevada carga es mucho mayor que la de los iones monovalentes, ya que estos influyen menos sobre el espesor de la doble capa eléctrica.

En cuanto al punto de carga nula del vidrio Pirex, hemos querido determinarlo con la mayor exactitud posible, porque, como afirman Iwasaki y De Bruyn (103), "es una de las propiedades fundamentales de las interfases, relacionada con la doble capa eléctrica". Por ello, y teniendo en cuenta los comen

tarios que hicimos en el apartado II.2.4, hemos estudiado la variación de ζ en función de la concentración en la disolución de los iones que determinan el potencial, en nuestro caso el pH. Tanto con agua desionizada como con $\text{ClK } 10^{-2} \text{ M}$ como electrolito soporte, los valores de ζ son, en todo el intervalo de pH considerado, de signo negativo. Hemos determinado, mediante una extrapolación de los datos obtenidos a pH inferior a 4 y ajuste de estos datos por el método de mínimos cuadrados, que el punto de carga nula está situado a un pH 1,2 lo cual confirma el carácter de iones determinantes del potencial de los H^+ y OH^- .

V.2.3.- CUARZO

Una de las principales razones que nos movieron a considerar el cuarzo como objeto de nuestro estudio es que éste óxido representa una de las gangas minerales más corrientes en las menas que se tratan mediante procesos de flotación.

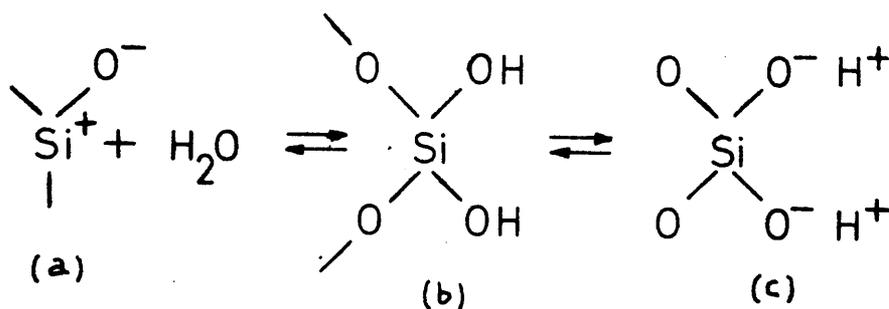
Además de esto, su gran estabilidad química y su estructura cristalina tan simple lo hacen material idóneo para este tipo de ensayos.

V.2.3.1.- ORIGEN DE LA CARGA SUPERFICIAL. IONES DETERMINANTES DEL POTENCIAL.

Es necesario establecer, ante todo, el mecanismo de generación de la carga sobre la superficie del cuarzo, cuando éste se introduce en agua. Sólo así podremos encontrar una explicación adecuada a los resultados experimentales obtenidos, que nos muestran las curvas de dependencia del potencial electrodinético en función de la concentración de distintos electrolitos. Estos resultados, en general, hacen evidente la existencia de una cierta carga superficial cuando se introduce el cuarzo en agua o una disolución acuosa. Todas las investigaciones, incluyendo el presente trabajo, coinciden en la afirmación de que ésta carga es de signo negativo (104), (105),

(106).

Según Carman (107) e Iler (108), el mecanismo por el que se origina la carga superficial consiste en la hidratación de la superficie del sólido, seguida de la disociación, en mayor o menor extensión, de los grupos hidroxilo, según las condiciones de pH. Se puede representar esquemáticamente el mecanismo de la reacción electroquímica reversible que tiene lugar en la interfase, de la siguiente forma:

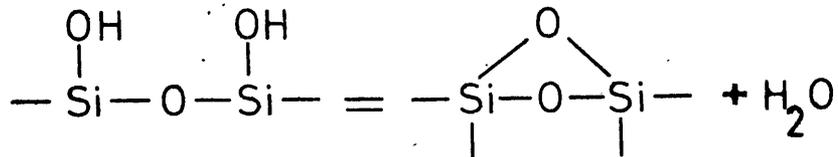


Es decir, la hidratación de la superficie resulta de la fijación de un grupo hidroxilo por cada átomo de silicio de la superficie, (a), (las otras tres valencias de éste átomo están saturadas por átomos de oxígeno, manteniéndose así la coordinación tetraédrica) y de un ión hidrógeno por cada oxígeno de la superficie. Se origina con ello una superficie equivalente al ácido ortosilícico, SiO_4H_4 (b). La carga negativa se adquie

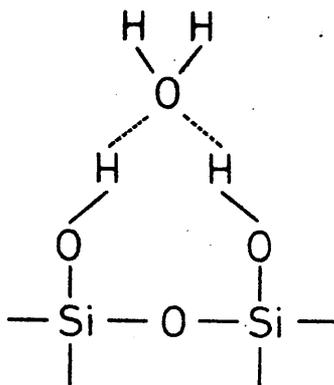
re por la disociación de los grupos silanol $\equiv\text{Si-OH}$ de la superficie, cuyo grado de disociación es igual a 9,8 (Roller, Erin (109)). La transferencia de cargas a través de la interfase sólido-líquido está determinada, por tanto, por el equilibrio entre los iones H^+ y OH^- de la disolución y los iones del retículo cristalino. Es evidente, por ello, que estos iones son los determinantes del potencial. Este hecho ha sido confirmado en el presente estudio.

Si la trituration del cuarzo se hubiera realizado al vacío, la superficie creada estaría formada por "huecos" positivos de átomos de Si^{4+} y de iones oxígeno (huecos negativos). La carga global neta sería probablemente nula o muy débil (5).

Las investigaciones de Fripiat y colaboradores, sobre los sistemas geles de sílice y geles silicoaluminosos-vapor de agua (110), (111), permiten afirmar que una superficie, formada en las condiciones antes dichas, a temperatura ordinaria y expuesta a una cierta presión de vapor de agua, se recubre de una monocapa de grupos hidroxilo que, debido a la disociación de las moléculas de agua a nivel de la interfase, se fijan sobre los puntos activos de la superficie, creando grupos silanol del tipo $\equiv\text{Si-OH}$. Este agua no puede desorberse más que calentando la muestra al vacío a temperaturas superiores a 500 °C. El mecanismo de deshidratación es:



Si la tensión de vapor crece, la capa hidroxílica se cubre, según el valor de la tensión de vapor, de una capa más o menos completa de moléculas de agua llamada "agua residual", retenida sobre la superficie por fuerzas más enérgicas que la de Van der Waals. Es muy probable que, sobre una superficie débilmente cargada, como la del cuarzo, los enlaces sean del tipo puentes de hidrógeno. Esta idea, debida a Siderov (112) y Zhadanov (113) fué confirmada por Fripiat (114), trabajando con geles de sílice.



Los protones que provienen de la disociación del agua residual son el origen de propiedades superficiales importantes. A temperatura ambiente, estos protones tienen una movilidad que está esencialmente restringida a la fase super

ficial y por ello son los principales contribuyentes a la conductividad eléctrica superficial (5). El estado altamente ionizado del agua residual ha sido confirmado por los trabajos de Picckett, Lemcoe, y Ducros y Dupont (Ver ref. 9).

La dependencia de la carga superficial, y por tanto del potencial zeta, con el pH se muestra en el apartado II.3.2 , figuras 45 - 47. Tal como dijimos, ζ aumenta con el pH hasta que, a un pH aproximadamente 10, el efecto de compresión de la doble capa predomina sobre el de aumento de ψ_0 . En nuestro trabajo hemos comprobado que el signo de ζ es negativo para valores de pH superiores a 1,43. Se supone que a valores inferiores la carga sería positiva, aunque éste hecho no se puede comprobar directamente puesto que, en estas condiciones de gran conductividad, los efectos de polarización de los electrodos de Pt impiden la medida del efecto electrocinético. En general, el cuarzo fija muy difícilmente una carga positiva, en este caso un protón y este fenómeno es debido, probablemente (5), (106), a la fuerte polarización de los grupos OH superficiales, unidos a pequeños iones tetraivalentes. El ión oxígeno del grupo OH está, después de la hidratación de la superficie, unido al Si por un enlace covalente idéntico al que une los Si-O de la masa del cristal.

V.2.3.2.- INFLUENCIA DE LOS ELECTROLITOS SOBRE LA DOBLE CAPA ELECTRICA DEL CUARZO.

En el capítulo IV hemos presentado los resultados obtenidos al determinar ζ en función de la concentración de una gama de electrolitos con aniones y cationes de valencia comprendida entre 1 y 4. Estos datos los utilizamos para interpretar el efecto que, sobre la doble capa eléctrica de la interfase cuarzo - disolución, ejercen estos electrolitos, siempre bajo el criterio interpretativo de los modelos teóricos expuestos en el Capítulo II de esta Memoria. Este efecto lo interpretamos en términos de adsorción o desorción preferente de iones de un signo frente a los de signo contrario, además de los procesos de cambio iónico que tienen lugar en los grupos hidroxilo de las capas superficiales hidratadas.

En cuanto al primero de ellos, la adsorción puede realizarse sobre el plano exterior de Helmholtz o sobre el plano de Stern dependiendo del tamaño y la carga de los iones. En cuanto al cambio iónico, debido al carácter ácido de los grupos silanol, de la superficie, es de esperar que el cambio catiónico sea mucho más probable que el aniónico. El resultado de un proceso de cambio catiónico es en todos semejante a un proceso de adsorción física sobre el plano exterior de Helmholtz, ya que

en ambos casos se origina una capa de iones de signo contrario a los de la superficie, que forman la armadura exterior del condensador molecular, que hemos dicho constituye la doble capa eléctrica.

En el apartado II.3.1.2 se muestran los resultados obtenidos empleando ClK como electrolito. Lo que más llama la atención cuando se observa la figura 39 es el gran aumento que se produce en el valor de $|\zeta|$ cuando se incrementa el valor de la concentración de electrolito hasta aproximadamente $5 \cdot 10^{-5}$ N. Este hecho, obtenido cuando se utiliza la conductividad $\lambda=C/R$ es decir, cuando se supone que los efectos de conductividad superficial han sido corregidos, no ha sido detectado en otras investigaciones análogas, ya que, en general, los mínimos que se obtienen en la zona de bajas concentraciones son atribuidos sin más, a los efectos de conductividad superficial. En este sentido, es significativa la frase de Gaudin y Fuerstenau (80) en la cual afirman, refiriéndose al cuarzo, que "sólo los experimentos llevados a cabo con disoluciones de fuerza iónica superior a 10^{-4} M proporcionan valores correctos de ζ ". No conocemos en la literatura investigaciones en las que sistemáticamente se corrijan los efectos de la conductividad superficial cuando se utilizan distintos electrolitos y se determine ζ para todo el intervalo de concentraciones en el que es posible

ble realizar las medidas. Solo Cases (5) introduce estas correcciones, pero restringe su estudio a la dependencia con el pH del potencial zeta de distintos minerales.

Los resultados obtenidos a concentraciones $< 5 \cdot 10^{-5} \text{ N}$ nos inducen a pensar que, en estas condiciones de débil fuerza iónica, hay un efecto de adsorción de Cl^- que predomina sobre el de compresión de la doble capa. La interacción de la superficie con los iones Cl^- podría deberse a fuerzas de tipo electrostático (pensemos que los grupos silanol están fuertemente polarizados) y de origen químico. Cuando aumenta la concentración de ClK , los K^+ , más pequeños (radio iónico $1,33 \text{ \AA}$, frente a $1,81$ de los Cl^-), pueblan con mayor densidad el plano exterior de Helmholtz, haciendo más acentuado el efecto de compresión de la doble capa.

En todo momento el potencial ψ_0 es constante, por serlo el pH a lo largo de todas las experiencias, y por ello la estructura de la doble capa, en estas circunstancias, sería la que muestra la fig. 10, pero considerando que ζ aumenta con la concentración hasta $C = 5 \cdot 10^{-5} \text{ N}$. A partir de ese valor, la variación de zeta es la normal en estos casos, es decir, disminuye a medida que aumenta la fuerza iónica, con una velocidad, en la zona de mayores concentraciones, que concuerda aceptablemente con las predicciones teóricas de Belton y El

ton (loc. cit.) para estos electrolitos. El cloruro potásico, por tanto, se comporta como electrolito indiferente siempre que lo utilicemos en disoluciones de fuerza iónica superior a 10^{-4} N.

Para establecer el criterio de validez de la extrapolación gráfica de ζ a concentración cero (es decir, utilizando agua desionizada), la hemos realizado considerando como "bueno" el valor de ζ para $C = 10^{-4}$ N. Sólo con esa suposición se obtiene el valor -66 mV que hemos considerado como verdadero para el potencial zeta del cuarzo en agua desionizada. (Véase fig. 39, línea de puntos).

Las experiencias realizadas con este mismo electrolito, pero a un pH mayor (9,7), (fig. 40), nos ponen de manifiesto el carácter de iones determinantes del potencial de los H^+ y OH^- . Para una misma fuerza iónica de la disolución, observamos en la fig. 41 que el valor de ζ viene impuesto por la concentración de H^+ y OH^- y no por la de ClK. Esto nos indica que la estructura de la doble capa sería la que indica la fig. 9.

El efecto de los electrolitos divalentes lo hemos presentado en el apartado IV.2.3.1.3. Lo que más resalta de estas experiencias (Véanse figs. 39 y 42) es, en primer lugar, la ausencia de efectos apreciables de disminución de ζ debidos a la conductividad superficial. En segundo lugar, hay que desta

car la gran semejanza en la forma de la curva ζ -log C obtenida para el Cl_2Ba , con la obtenida empleando ClK. Las dos líneas son prácticamente paralelas en la zona de concentraciones superiores a 10^{-4} M, pero los valores obtenidos con Cl_2Ba son sistemáticamente inferiores a los obtenidos con ClK. Si tenemos en cuenta que el radio iónico del Ba^{++} es $1,34 \text{ \AA}$, prácticamente igual al del K^+ , hemos de admitir que la afinidad de los primeros sobre la superficie del cuarzo es superior a la de los K^+ . Aún a débiles concentraciones, los iones Ba^{++} pueblan la zona difusa de la doble capa e impiden que los cloruros, mayores que ellos y de menos carga, puedan ejercer algún tipo de interacción con la superficie, en forma análoga a como lo hacían en el seno de disoluciones de ClK. La extrapolación realizada en la zona de menores concentraciones (línea punteada, fig. 38), confirma la afirmación anteriormente hecha de la práctica ausencia de efectos de conductividad superficial. El Cl_2Ba se comporta, al igual que el ClK, como electrolito in diferente, ya que el único efecto que ejerce sobre la doble capa es el de su compresión, no invirtiendo el signo de ζ para ningún valor de concentración ensayado.

Los resultados obtenidos con CO_3Na_2 ponen nuevamente de manifiesto el carácter determinante del potencial de los iones H^+ y OH^- . Ausentes los efectos de conductividad superficial,

los resultados de la fig. 42 indican que, para una misma concentración de carbonato, es el pH el que determina el valor de ψ_0 y por tanto de ζ . En general, los valores de ζ son mayores que los obtenidos con ClK y Cl_2Ba (consideramos la zona de mayores concentraciones) lo cual implicaría la existencia de los dos procesos ya citados, es decir, adsorción aniónica de carbonatos y cambio catiónico.

En cuanto al efecto que las sales de Al^{3+} y Th^{4+} ejercen sobre la doble capa eléctrica del cuarzo, es evidente que, debido a su gran carga y pequeño radio iónico, estos iones se adsorben sobre la superficie, ya que la hacen positiva, incluso a muy pequeñas concentraciones.

La interacción de estos iones con la superficie es, en parte, de origen electrostático y en parte de origen químico, siendo sus efectos muy apreciables. Según el valor de la concentración de Al^{3+} o de Th^{4+} , la doble capa se representa esquemáticamente por la fig. 5 y el sistema se describe por las relaciones:

$$\psi_0 = \text{Cte}$$

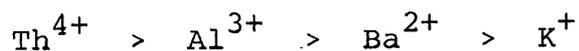
$$\sigma_0 = \sigma_s + \sigma_d$$

$$\sigma_d = - \sqrt{\frac{\epsilon \kappa T}{2 \pi} \sum n_{i0} \left[\exp\left(-\frac{z e \psi_d}{\kappa T}\right) - 1 \right]}$$

donde, como sabemos, ψ_0 es el potencial de superficie, σ_0 la

densidad de carga superficial, σ_s la densidad de carga del plano de Stern y σ_d , id. de la capa difusa.

Si consideramos en conjunto los resultados obtenidos con las sales de K^+ , Ba^{2+} , Al^{3+} , y Th^{4+} observaremos que, mientras los dos primeros se comportan como electrolitos indiferentes que no activan la superficie, los dos últimos se comportan como electrolitos no determinantes del potencial, pero que activan la superficie, hasta el punto de invertir el signo del potencial zeta. Tanto el K^+ como el Ba^{2+} se adsorben sobre el plano exterior de Helmholtz y pueblan la capa difusa, mientras que los Al^{3+} y Th^{4+} se adsorben sobre el plano de Stern, en la zona interna de la doble capa. La afinidad de los cationes sobre la superficie decrece, por tanto, en el orden:



Estos resultados son, como ha demostrado Blazy (115), de una gran importancia cuando se estudia la relación entre el comportamiento electrocinético de las superficies ante los distintos electrolitos y su influencia en la flotación de los minerales. Esta se ejerce a través de su carácter activador o depresor de la superficie, ya que está relacionado con la carga global de la partícula.

La adición de iones multivalentes negativos, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ provoca en la doble capa eléctrica unos efectos que son muy parecidos a los debidos al ClK utilizando dos pH distintos. Los valores inferiores a la concentración $5 \cdot 10^{-5}$ M deben considerarse como anómalos debido a los efectos de conductividad superficial. A partir de esa concentración, los resultados obtenidos nos inducen a pensar en la existencia de un proceso de adsorción de los aniones, aunque, debido a su gran volumen iónico, ésta debe ser pequeña, como lo muestra el hecho de que los valores de ζ no son excesivamente grandes. La gran cantidad de iones K^+ existentes poblarían rápidamente la capa difusa, impidiendo la penetración de los aniones y acentuando el efecto de compresión de la doble capa.

Los efectos del ClH y KOH sobre la interfase cuarzo-disolución ya han sido comentados en parte, a propósito de los efectos de conductividad superficial (Apartado V.2.1). Queremos destacar aquí que, en todas las experiencias en función del pH, los valores de zeta han sido de signo negativo, y sólo por extrapolación hemos determinado que el punto de carga nula se encuentra a pH 1,43. Las experiencias de Gaudin y Fuerstenau (loc.cit.) con muestras de cuarzo de origen no especificado daban un P.C.N. a pH 3,7. Estos resultados han sido

criticados por Li y de Bruyn (106), los cuales suponen que las diferencias con sus resultados, que mostraban un P.C.N. inferior a dos, eran debidas a diferencias en la preparación y a la distinta pureza del mineral. Las medidas de Ohyama y Usui (116), aunque no utilizan concentraciones de ClH superiores a $10^{-3}N$, sugieren, sin embargo, un punto de carga nula para el cuarzo inferior al pH 3. Otras investigaciones, llevadas a cabo con distintos silicatos, dan para el cuarzo valores del punto de carga nula inferiores a pH 2. (Cases (5), Deju y Bhappu (117)).

V.2.3.3.- ESTRUCTURA DE LA INTERFASE EN AUSENCIA DE ADSORCION ESPECIFICA.

En ausencia de adsorción específica, se pueden deducir la composición y la estructura de la doble capa a partir de los resultados experimentales que se muestran en las figuras 41 y 47, con ayuda de la teoría de la doble capa de Stern.

En los dos apartados anteriores hemos discutido el carácter de iones determinantes del potencial de los H^+ y OH^- . Según el modelo teórico de Stern-Grahame, esto quiere decir que el potencial ψ_0 de superficie depende únicamente, a fuerza iónica

de disolución constante, de la actividad de los iones hidrógeno en la disolución, según la ecuación, ya citada,

$$\psi_0 = \frac{RT}{F} \log \frac{a_{H^+}}{a_{H_3O^+}}$$

donde a_{H^+} representa la actividad de los H^+ en el punto de carga nula. A 20°C, esta relación toma el valor:

$$\psi_0 = 0,058 \left[(pH)_{PCN} - pH \right] \text{ volt} \quad (70)$$

Esta ecuación, en principio, se puede utilizar para calcular el potencial de superficie de nuestro sistema. Sin embargo, en un reciente artículo de R.J. Hunter y H.J.L. Wright (100), se ha criticado rigurosamente el uso de esta ecuación y se ha puesto de manifiesto que mediante ella se obtienen valores muy superiores al verdadero potencial de superficie. Es interesante, a este respecto, recordar que estas discrepancias entre los valores experimentales y los calculados fueron también atribuidas al socorrido "efecto de conductividad superficial" (Wijga y Overbeek (118)). Según la ecuación 70 y, teniendo en cuenta que el punto de carga nula del cuarzo es 1,43 el potencial a través de la doble capa, o potencial superficial de nuestro cuarzo en agua pura, es decir, a pH 7, es $\psi_0 = -323$ mV. Según Modi y Fuerstenau (101), en disoluciones di-

luidas y en ausencia de conductividad superficial, es de esperar que exista una casi identidad entre ζ y ψ_0 . En nuestro caso el valor de ζ obtenido en las anteriores condiciones es -101 mV (Ver fig. 47), valor muy por bajo del obtenido para ψ_0 empleando la ecuación (70). Si los resultados experimentales los consideramos correctos, hemos de admitir que la teoría adolece de defectos.

Las modificaciones propuestas, sin embargo, (Ver ref. 119), no aportan nada definitivo, de validez general, y aumentan la complejidad del tratamiento y la arbitrariedad del modelo. En el caso particular de la sílice, se han propuesto varias teorías, entre las que destaca la de Lyklema (120). Este modelo está basado en el hecho de que, como demostraron van Lier, de Bruyn y Overbeek (121), la superficie de la sílice está recubierta por una capa amorfa de mineral hidrolizado. Según Lyklema, ésta capa superficial estaría cargada por los iones determinantes del potencial y parcialmente neutralizada por los contraiones existentes en esta misma capa.

Ante estas consideraciones, no es extraño que el potencial de superficie obtenido termodinámicamente con éste modelo, no corresponda exactamente con el potencial electrostático que se usa en el modelo de Gouy-Stern-Grahame.

Otra cuestión importante a considerar es la carga del plano exterior de Helmholtz, de potencial ψ_d . En las consideraciones que estamos considerando, ésta se debería a la adsorción de tipo físico de los iones de signo contrario a la superficie sobre dicho plano. En nuestro caso, se debería a los iones K^+ hidratados que se adsorben sobre el plano de potencial ψ_d , estando el de Stern vacío de iones (ausencia de adsorción específica).

Según el principio de electroneutralidad, la carga del plano exterior de Helmholtz es igual a la de la superficie, y se tiene (ecuación 36):

$$\sigma_o = -\sigma_d = 2 \sqrt{\frac{\epsilon_K T}{2 \pi} n_o} \cdot \sinh\left(\frac{zF\psi_o}{2RT}\right)$$

donde los símbolos tienen el significado que se explica en el capítulo II. A 20°C se tiene:

$$-\sigma_d = 11,67 \cdot 10^{-6} \sqrt{C_o} \sinh 19,80 \psi_o \text{ coul/cm}^2$$

donde C_o es la concentración de los iones en la disolución, expresada en mole/litro. Los iones antagonistas no pueden, en estas condiciones, aproximarse a la superficie más allá del plano

exterior de Helmholtz. Las figuras 6 y 10 representan la estructura de la doble capa en el caso de cada una de las experiencias realizadas a pH constante, que se muestran en la figura 41. A pH constante, el potencial ψ_0 es constante y disminuye por la acción del ClK, sin cambiar de signo. Hay adsorción de iones antagonistas sobre el plano exterior de Helmholtz y compresión de la doble capa. El espesor de la doble capa está dado por la relación (ver ecuación 41):

$$\text{A } 20 \text{ } ^\circ\text{C:} \quad d \text{ (cm)} = 1/\chi = 1/ 3,28 \cdot 10^7 \text{ z. } \sqrt{C_0}$$

Las experiencias realizadas en función del pH, utilizando distintas fuerzas iónicas constantes (fig. 47), tienen una interpretación basada en una estructura de la doble capa semejante a la que se muestra en la fig. 9. Los ψ_{oi} son los distintos valores que el potencial de superficie va tomando a medida que se modifican las condiciones de pH, es decir, de la concentración de iones determinantes del potencial.

Se puede calcular la cantidad de iones K^+ adsorbidos sobre el plano exterior de Helmholtz, basándose en el hecho, demostrado por Li y de Bruyn, (106) de que, cuando la fuerza iónica total de la disolución está comprendida entre 10^{-4} y 10^{-3} M, o para valores de pH < 9, el potencial ψ_d y el valor experimen-

tal del potencial electrocinético, ζ , son prácticamente coincidentes.

Si Γ_{K^+} es la cantidad de iones potasio adsorbidos sobre el plano exterior de Helmholtz, en moles/cm², cuando la carga de la superficie es negativa, se tiene, según la ecuación 35:

$$z_+ F \Gamma_{K^+} = \sqrt{\frac{\epsilon \kappa T n_0}{2 \pi}} \left[\exp \left(- \frac{z e \psi_d}{\kappa T} \right) - 1 \right] \quad (71)$$

A 20 °C, esta expresión es:

$$\Gamma_{K^+} = 1,87 \cdot 10^{-12} \left[\exp \left(-19,80 \psi_d \right) - 1 \right] \quad (72)$$

Los resultados figuran en la Tabla 34, siendo Γ_{K^+} los valores obtenidos, utilizando $\psi_d = \zeta$, a partir de la curva de variación de potencial electrocinético en función del pH, a fuerza iónica total igual a 10⁻³ M (Fig.47). Como se observa, la cantidad de iones K⁺ adsorbidos sobre el plano exterior de Helmholtz crece con el pH, como corresponde por el hecho de que ψ_0 y la carga superficial crecen a medida que aumenta la concentración de iones determinantes del potencial.

A fuerza iónica mayor (10⁻² y 10⁻¹ M), el potencial ψ_d es mayor que el correspondiente de ζ (106). Es interesante, en es

te sentido, citar las conclusiones de una investigación de Lyklema y Overbeek (122) en las que afirman que el plano de corte de la doble capa tiene un espesor variable y tiende a aumentar a medida que lo hace el potencial de superficie. Por ello los valores reales de ζ deben ser mayores que los calculados basándose en la ecuación de Smoluchowski, que no tiene en cuenta la dependencia de η con la intensidad del campo eléctrico. Existe, sin embargo, un valor límite para ζ a una concentración dada de electrolito, a pesar de que el potencial de superficie pueda seguir aumentando; este hecho ha sido comprobado por Li y De Bruyn (106).

T A B L A 34

VARIACION DE Γ_{K^+} (EN MOLES/CM² $\times 10^{12}$) EN FUNCION DEL pH.

pH	1,4	2,3	2,7	3,0	3,8	4,2	5,6	6,5	7,9
Γ_{K^+}	0	0,53	0,84	1,28	1,79	2,43	4,8	6,1	8,0

V.2.4.- FLUORITA

En el capítulo IV, apartado IV.2.4., hemos presentado los resultados experimentales obtenidos al medir los valores que toma el potencial ζ de la fluorita, cuando ésta se sumerge en disoluciones acuosas de distintos electrolitos. Nuestra pretensión ha sido estudiar la influencia de estos electrolitos sobre la doble capa eléctrica, identificar los iones determinantes del potencial y proponer un mecanismo que explique, a la luz de nuestros resultados, la generación de la carga superficial sobre la fluorita.

La fluorita es un mineral que presenta unas características superficiales y un comportamiento frente a la hidratación, análogo al de otros sólidos iónicos. Estos, en general, se caracterizan por una pequeña, pero significativa, solubilidad en agua, lo cual es motivo de que las propiedades electrocinéticas sean complejas y de que los resultados sean difíciles de interpretar y, en numerosas ocasiones, no concuerden con los obtenidos por distintos autores, ni cualitativa ni cuantitativamente.

En este sentido, son significativas de P. Somasundaran (84) acerca del valor del potencial zeta del apatito en disoluciones acuosas. En su artículo, expone los resultados contradictorios que existen en la bibliografía, desde los que obtienen valores

negativos de ζ (Dobias y col. (123)), en todo el intervalo de pH considerado (2 - 12), hasta los que afirman exactamente lo contrario (Borisov (124)), pasando por los que, como Mattson y col. (125), afirman que la carga superficial es positiva por debajo del pH 7,6 y negativa para valores superiores.

Somasundaran sugiere que esta inconsistencia en los datos experimentales proviene de que todos estos autores trabajan en unas condiciones en las que no se ha alcanzado el equilibrio mineral - disolución.

Con la experiencia que hemos adquirido en la realización de nuestras medidas creemos, sinceramente, que un error tan desproporcionado no es posible. Para determinar un valor de ζ hay que comprobar la constancia del cociente E/P en varios pasados continuados del fluido en ambas direcciones. Si las condiciones experimentales, sobre todo la conductividad de la disolución, varían aunque sea ligeramente, los valores obtenidos de E cambiarían continuamente y la medida no se podría realizar.

Ante estos problemas, optamos por hacer nuestras también la ideas expuestas por Buchanan y Heymann (126) referentes a que la carga de la superficie de un cristal iónico en su disolu-

ción saturada es una propiedad inherente a la naturaleza y conformación del cristal. Estos autores se basan en sus resultados con sulfatos "solubles" (Baritina, Yeso, Anglesita, Celestita) y en los estudios teórico - experimentales de Grimley y Mott (127). En general, hacen especial hincapié en la importancia de las propiedades del sólido, más que en las de la disolución, cuando se determina el potencial superficial de los sólidos iónicos.

Es evidente, y además es un hecho experimentalmente comprobado, que existe una dependencia entre el valor de ζ y el tiempo de acondicionamiento de un mineral con su disolución, hasta que se alcanzan las condiciones de equilibrio. Esta dependencia es, desde luego, tanto mayor cuanto más soluble sea el mineral. Por ello hemos insistido a lo largo de toda la exposición de esta Memoria, que es sumamente importante, para que los valores obtenidos tengan significado, que se trabaje en estas condiciones. En nuestras experiencias previas de cinética hemos comprobado que era necesario un tiempo de al menos dos horas de tratamiento de la fluorita para que los valores de la conductividad del agua, inicialmente $< 1 \cdot 10^{-6} \text{ mho} \cdot \text{cm}^{-1}$, alcancen un valor sensiblemente constante durante, al menos, 24 horas más, comprendido entre $7 \text{ y } 8 \cdot 10^{-6} \text{ mho} \cdot \text{cm}^{-1}$. El pH de la disolución era, en todos los casos, algo mayor que 6.

Termodinámicamente, hemos comprobado que el punto isoeléctrico teórico de la disolución en equilibrio con la fluorita se da a un pH igual a 8,4 (Ver apartado V.2.4.2), pero pensamos que la cinética de éste último desplazamiento debe ser tan lenta que justifica plenamente el que consideremos que trabajamos en condiciones de equilibrio, si no termodinámico, al menos "práctico".

Todo esto lo citamos tan detalladamente porque queremos resaltar el hecho de que también en el caso de la fluorita existen marcadas diferencias en cuanto a su comportamiento electrocristico. Así, Aplan y Fuerstenau (1) citan los valores obtenidos por Sun y afirman que el signo de la carga superficial en disolución saturada es positivo. Análogamente, Klassen y Mokrousov (128) confirman el carácter positivo de la superficie de la fluorita. Por el contrario, Blazy y Cases (129), (130), aseguran que el signo de la carga superficial de su fluorita en agua es negativo, aunque puede invertirse por la adición de determinadas substancias.

Nuestros resultados experimentales nos muestran que, en agua inicialmente desionizada, y después del tratamiento ya comentado, el valor del potencial ζ es +25 mV.

Nos afirmamos, por tanto, en las consideraciones antes expuestas acerca de la influencia que, sobre las propiedades elec-

trocinéticas de los minerales tiene la "historia" de dichos minerales, es decir, su origen (circunstancias de formación geológica), tratamientos, etc . Por ello creemos de gran interés la línea de investigación que pretendemos en nuestro Departamento y de la cual el presente trabajo es su comienzo. Con ella abordaremos problemas concretos, específicos de cada yacimiento, con unas peculiaridades que sólo un estudio minucioso de ellas puede llegar a interpretar y asimilar.

Al menos, esta es la línea de conducta que se ha seguido en los países más desarrollados y en eso es precisamente en lo que nos basamos para creer que estamos en la línea correcta y para pedir apoyo por parte de los que tienen en sus manos el control de la minería de nuestro país.

V.2.4.1.- INFLUENCIA DE LOS ELECTROLITOS SOBRE LA D.C.E. DE LA FLUORITA.

A la vista de los resultados obtenidos, podemos resumir el comportamiento de la superficie de la fluorita inmersa en agua , frente a la adición de distintos electrolitos, en los siguientes puntos:

- En primer lugar, hay un hecho llamativo que resalta el distinto carácter de la superficie de la fluorita frente

a la del cuarzo, que es la especie anteriormente ensayada. Nos referimos a que, en éste último caso, los efectos de conductividad superficial, cuando se utilizan concentraciones muy diluidas, son importantes y enmascaran los verdaderos valores. En el caso de la fluorita, observamos que esto no se da en ningún caso y en esta región inferior, de débiles concentraciones, el potencial zeta suele ser casi independiente de la concentración (figs. 48, 49, 50, 52).

- Los electrolitos de iones monovalentes, NO_3K y ClK se comportan como electrolitos indiferentes ya que solo actúan como contraiones, adsorbiéndose sobre el plano exterior de Helmholtz y comprimiendo la doble capa eléctrica a medida que aumenta su concentración. El potencial ψ_0 permanece constante y ζ disminuye, según se representa en la figura 10. La ligera diferencia que se observa entre las curvas obtenidas para cada una de las sales de potasio es posible que se deba a la distinta influencia de los aniones.

- La figura 48 y la 51 muestran el efecto de los iones fluoruro, calcio y bario sobre el potencial ζ de la fluorita. Destaca la gran afinidad de los iones F^- sobre la superficie, ya que incluso desde las concentraciones más bajas muestra una gran tendencia a disminuir el valor de ζ , llegando a

invertir el signo de la carga y posteriormente a hacerla más negativa. Esta conducta, totalmente diferente a la de otros aniones, como Cl^- y NO_3^- , es debida a que es uno de los iones que, por ser constituyente de la estructura reticular del F_2Ca , es determinante del potencial (1), (131).

- El efecto de los iones Ca^{++} es menos espectacular que el de los F^- , porque en general la adsorción de los iones de igual signo que la superficie es menos intensa que la que presentan los que tienen signo contrario. De todas formas, el efecto de los iones Ca^{++} es, a igualdad de pH, siempre mayor que el que ejercen otros iones de igual carga iónica, como los Ba^{++} . Esto se deduce de la observación de las figuras 48 y 51. Cuando la concentración de Ca^{++} es inferior a 10^{-4} M, el efecto de estos iones sobre ζ es prácticamente despreciable, manteniéndose sensiblemente constante y sólo a partir de esa concentración se observa un ligero aumento. Estas experiencias están realizadas a PH 5,6 y por ello es posible que, en estas condiciones, la influencia de los Ca^{++} no se haga sensible porque la concentración de F^- , que forman la otra cara de la doble capa, está prácticamente determinada a un pH dado. (Véase apartado V.2.4.2).

- Junto con los iones F^- y los Ca^{++} , los procedentes de la disociación del agua, H^+ y OH^- han resultado

ser iones determinantes del potencial, ya que el efecto de su adición sobre las disoluciones en las que se sumerge la fluorita es decisivo, tanto para determinar el valor absoluto de ζ como el signo de la carga superficial. En la fig. 49 se muestran los efectos que sobre el potencial zeta tiene la adición de ClH y KOH . Es evidente que un aumento de la concentración de H^+ motivaría la disminución de F^- en la disolución, como consecuencia de su transformación en FH . (Ver reacción (3) y fig. 59 del apartado V.2.4.2); ello motivaría un aumento del carácter positivo de la superficie (figs. 49 y 54). Igualmente, la adición de KOH provoca el desplazamiento de una serie de reacciones ((3), (5), (6) y (7), apartado V.2.4.2) que favorece, en conjunto, el carácter negativo de la superficie. El carácter determinante del potencial de los iones H^+ y OH^- es, pues, claro. También se pone de manifiesto en los resultados que se ofrecen en las figuras 50 y 51 en donde, como se ve, para una concentración dada de electrolito, bien de ClK o de Cl_2Ba , es el pH el que determina el valor y el signo de la carga superficial. La estructura de la doble capa en estos casos es la que se representa en la figura 9.

Es interesante hacer notar cómo, a pH inferiores al punto isoeléctrico de la disolución (P.I.E.), el Ba^{++} tiene una cierta afinidad de tipo no electrostático hacia la superficie, lo

cual se traduce en una adsorción de estos cationes sobre el plano de Stern, favorecida por el hecho de que el signo es contrario al de la superficie. Cuando la concentración es relativamente alta ($1,9 \cdot 10^{-3}$ M), el potencial zeta se hace cero, aunque no así ψ_0 , ya que consideramos existe adsorción específica, y a partir de ella los valores de ζ son positivos. El Cl_2Ba se comporta, por tanto, como electrolito indiferente que activa la superficie. Pensamos que para valores inferiores de pH también se adsorbe el Ba^{++} en cantidades crecientes sobre la superficie del mineral, pero este efecto es menos acusado a pH inferiores a 8,4 (P.I.E.) porque, entonces, el signo de la superficie es positivo.

Esta afinidad específica de los iones de pequeño radio y elevada carga es mucho más acusada en el caso de los iones Al^{3+} y Th^{4+} .

En la figura 53 se pone de manifiesto que, a pesar de ser positivo el signo de la carga superficial en las condiciones de pH en las que se trabaja, el efecto de la adición de cloruro de aluminio o de nitrato de torio es muy acusado, llegando a tomar, en este último caso, valores de ζ desacomunadamente altos. En todos los casos la adsorción se realiza sobre el plano interior de Helmholtz, o plano de Stern, y la doble capa tiene una estructura análoga a la que se mues

tra en la figura 5, pero con la rama (b) hacia los potenciales positivos, aumentando el valor absoluto de ζ . Naturalmente, en las experiencias en las que no se ha mantenido constante el pH, también el valor de ψ_0 va siendo modificado, debido al carácter determinante del potencial de los iones H^+ y OH^- .

Por último, los resultados que se muestran en la figura 52, obtenidos con electrolitos de anión polivalente, pueden interpretarse admitiendo la existencia de una adsorción preferente de los iones que por su elevada carga, ejercen un efecto depresor sobre el potencial zeta que se pone de manifiesto, llegando a invertir su signo. Todos los aniones que invierten el signo del potencial zeta al aumentar su concentración, lo hacen para concentraciones de electrolito muy parecidas, oscilando entre $5 \cdot 10^{-5}$ M para el caso del SO_4K_2 y $8 \cdot 10^{-5}$ M para el caso del FNa. Relativamente hablando, la mayor afinidad por la superficie la muestran los iones F^- y OH^- , ya que tienen menor carga que los aniones di y trivalentes y, sin embargo, invierten el signo de ζ para concentraciones análogas. Ello es debido al carácter determinante del potencial que hemos dicho poseen los iones F^- , H^+ y OH^- .

Y.2.4.2.- MECANISMO DE GENERACION DE LA CARGA SUPERFICIAL

Ya hemos citado que en el caso de los sólidos iónicos había que tener muy en cuenta las especies iónicas que aparecen en el seno de la disolución en la cual se encuentran inmersos, porque estas son, fundamentalmente, las que darán cuenta de las propiedades de la doble capa iónica, que se origina en la interfase mineral-disolución. De todas estas especies, en el caso de la fluorita, los iones F^- y los Ca^{++} serán los únicos que podrán incorporarse al retículo cristalino o, por ser un proceso reversible, salir de él, dependiendo de sus concentraciones relativas en la disolución.

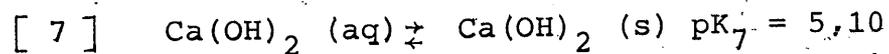
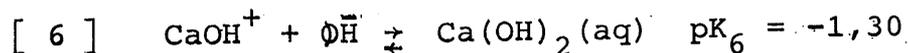
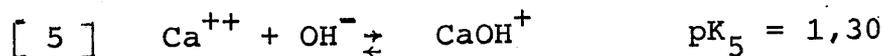
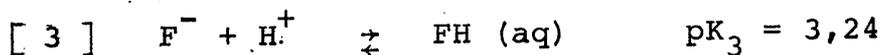
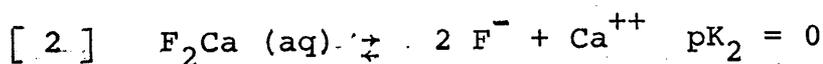
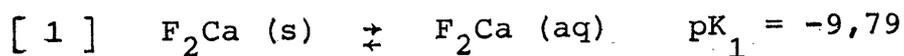
Estas especies, junto con las resultantes de su hidrólisis, en concentración variable, dependiendo de las condiciones de pH, son las que determinan la carga superficial.

El mecanismo bien podría deberse a una hidrólisis de los iones en disolución, seguida de su adsorción en la interfase. Ambos mecanismos serían termodinámicamente equivalentes y no se podrían distinguir, ya que proporcionan los mismos resultados finales.

En un reciente artículo de Prédali y Cases (132) se hace especial hincapié en la necesidad de estudiar la naturaleza y

la concentración de las especies iónicas existentes en las disoluciones saturadas del mineral, para poder explicar correctamente el mecanismo de generación de la carga.

Para el sistema fluorita - agua, y suponiendo que es prácticamente nula la cantidad de carbonatos que se pueden haber originado por el CO₂ del aire en contacto con la disolución (recordemos que las experiencias las hemos realizado en atmósfera inerte de N₂ seco), las reacciones en equilibrio que pueden existir son:



Las constantes de equilibrio se han obtenido a partir de las energías libres de formación de las especies consideradas (133) en condiciones standar (25°C ; P₀ = 1 atm).

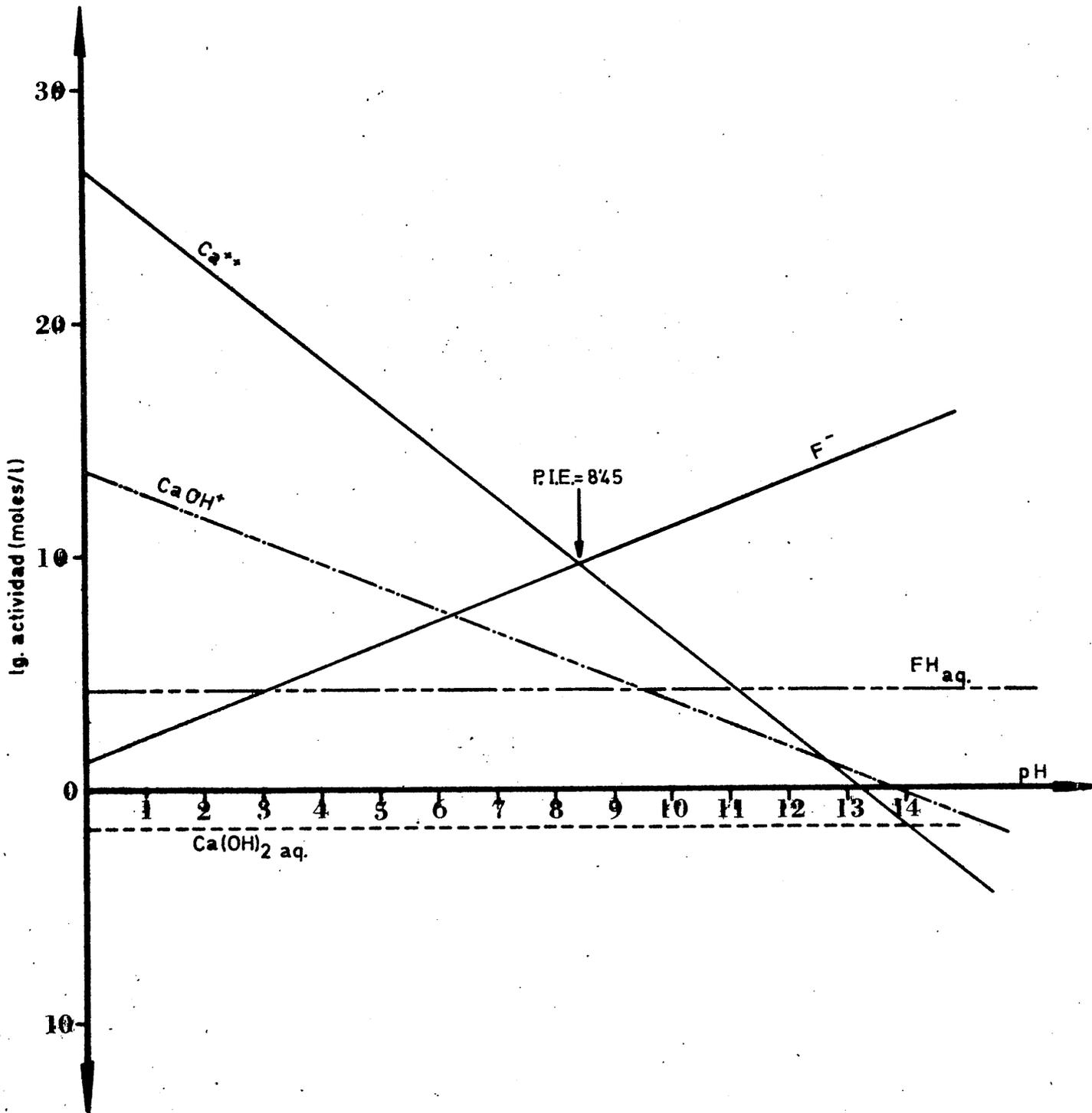


FIGURA 59.- Determinación del punto isoeléctrico y de los iones determinantes del potencial para el sistema fluorita - disolución acuosa, utilizando datos termodinámicos.

Se ha considerado, además, que la disolución está saturada en Ca^{++} y F^- provenientes, respectivamente, de la disociación del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (aq) , cuya concentración se calcula a partir de la solubilidad del hidróxido cálcico en agua, a 25°C y de la disociación del FH (aq), considerando la disolución saturada en FH.

Según las ecuaciones [1] a [7] y, siguiendo el método utilizado por Garrels Y Christ (134), hemos calculado el diagrama termodinámico que se muestra en la figura 59 y que representa la dependencia de la actividad de las distintas especies que se originan en la disolución en equilibrio con la fluorita, en función del pH. Este método de análisis, se ha utilizado en sistemas semejantes (135), (136), (137), y nos informa de que el punto isoeléctrico de la disolución en equilibrio con el mineral se da a $\text{pH} = 8,45$.

La figura 59 muestra también que, desde el punto de vista teórico, los iones Ca^{++} y los F^- son los principales iones determinantes del potencial, y las ecuaciones [3] [5] y [6] indican que los iones OH^- y H^+ controlan indirectamente la cantidad de aquellos iones, por lo que han de considerarse también como determinantes del potencial. Todo lo que teóricamente hemos determinado lo han confirmado nues-

tras experiencias.

A pH inferiores a 8,45, los iones Ca^{++} procedentes de la fluorita predominan sobre los F^- en el seno de la disolución y, debido a su carácter determinante del potencial, es decir, de la carga superficial, hacen que esta sea positiva en las condiciones de pH natural del agua (aprox. 6). A medida que aumenta el pH, aumenta la cantidad de iones F^- y la de Ca^{++} disminuye en virtud de los equilibrios [3] [5] y [6] produciéndose, por ello, un desplazamiento de ζ hacia los potenciales negativos. Si se disminuye el pH se produce el efecto inverso. Estas consideraciones teóricas han sido comprobadas experimentalmente y se muestran en la figura 54.

En general, el mecanismo de generación de la carga sobre la fluorita implica una serie de reacciones simultáneas y de procesos de adsorción que se llevan a cabo mediante unos pasos más rápidos y otros más lentos. Consideramos, a la luz de nuestros resultados, que la tendencia espontánea a aumentar el pH de las disoluciones acuosas de electrolitos fuertes en equilibrio con la fluorita, a partir de valores entre 6 y 6,5, es un proceso con una cinética muy lenta.

Estos procesos pueden acelerarse desde el exterior, si se

eleva el pH , por adición de una base, alcanzandose de esta manera el punto de carga nula de la superficie.

En general, la identidad entre el P.C.N. y el P.I.E. es só lo posible (Predali y Cases, (132)) cuando la superficie está constituida por una capa altamente hidratada, de forma que el entorno de los iones sobre la superficie sea el mismo que el que poseen en la disolución. Esto, naturalmente, implicaría el admitir que, conseguido este estadio de gran hidratación, los pK de las reacciones en disolución son equivalentes a los de las mismas reacciones verificadas sobre la superficie. Las propiedades electrocinéticas serían, desde entonces, independientes de la conformación estructural del mineral.

En nuestro caso, sorprendentemente, existe una coincidencia practicamente absoluta entre el P.C.N. obtenido (Ver fig.54) y el punto isoeléctrico teórico de la disolución.

Pensamos, sin embargo, que el P.I.E. real de la disolución en equilibrio con nuestro mineral debe ser inferior al teórico, debido a la poca tendencia que hemos observado a desplazarse el pH de las disoluciones hacia los valores crecientes. El grado de hidratación de la superficie no sería, por ello, muy elevado, coincidiendo así con las consideraciones expuestas recientemente por Sørensen (138).

En general, los datos de que disponemos confirman la falta de uniformidad en los valores obtenidos de estos dos puntos. Para un mismo mineral, es muy frecuente (132) encontrar que el P.C.N. y el P.I.E. son muy distintos y en otras ocasiones, prácticamente coincidentes. Lo más usual es que sean distintos, pero el hecho de que esto no sea siempre así justifica el que se investigue cada caso particular.

VI. CONCLUSIONES

VI. CONCLUSIONES

Los resultados generales del estudio que hemos realizado sobre dos efectos electrocinéticos, potencial de flujo y de sedimentación, así como las consecuencias deducidas de la aplicación de los métodos experimentales basados en ambos efectos, al estudio de las propiedades electrocinéticas de la fluorita y el cuarzo de la Sierra Albarrana, han sido expuestos y discutidos a lo largo de ésta Memoria.

Por ello las conclusiones que se deducen del estudio que aquí presentamos las podemos resumir en los siguientes puntos:

- (1) Debido al diseño original de nuestra célula de medidas de potenciales de sedimentación, hemos conseguido un dispositivo que permite determinar el potencial zeta de superficies sólidas, con unas características de reproducibilidad en las medidas que resuelven las dificultades que ésta técnica presenta y que, según creemos, son el motivo de la poca aceptación que, en general, tiene entre los investigadores que trabajan en estos temas.

Nuestra aportación para lograr lo antes dicho ha consistido en el diseño, construcción y puesta a punto de un dispositivo de medidas de potenciales de sedimentación que mejora esencialmente al ideado por Quist y Washburn y que, hasta la fecha, ha sido el utilizado por los escasos investigadores que han determinado el potencial ζ mediante este método.

Estas mejoras en la célula se refieren principalmente a la adecuada colocación de los puntos de medida de potencial de sedimentación, que suprime los efectos de remolino ante las embocaduras, asegurándose la laminaridad del flujo de partículas, así como a la protección del sistema respecto de las variaciones locales de temperatura y de los campos electromagnéticos externos.

- (2) La metodología utilizada en nuestras experiencias de medida de potencial de sedimentación permite reducir al mínimo las causas de error y seleccionar en cada caso las condiciones experimentales consideradas idóneas

para la determinación de las variables sometidas a estudio.

El aspecto más destacado de ésta metodología que proponemos consiste en el registro simultáneo al del potencial de sedimentación de las fluctuaciones relativas de material sedimentando ante los electrodos, hecho que es el principal determinante de la incertidumbre en la medida de E.

Así mismo, hemos desarrollado un dispositivo totalmente objetivo para la medida de los tiempos de sedimentación y flujo, que era otra de las partes del método que más dependía de la subjetividad del experimentador.

(3) Hemos demostrado que la técnica de medida de potencial de sedimentación puede aplicarse con éxito, al igual que otras técnicas, a la determinación de potenciales electrocinéticos de superficies sólidas. En efecto, los valores determinados utilizando las dos técnicas de medida que presentamos en esta Memoria son prácticamente coincidentes. Pen

samos que las discrepancias existentes en la bibliografía son debidas, además del distinto tratamiento a que someten los minerales a la falta de un adecuado planteamiento de las experiencias desde un punto de vista fundamental. Y es precisamente esto lo que, en esta técnica, hemos resuelto.

(4) Para unas condiciones determinadas de temperatura y conductividad de la disolución, el potencial de sedimentación sólo depende de la cantidad efectiva de material presente entre los electrodos y es independiente, dentro de los límites considerados, del tamaño de las partículas que sedimentan.

(5) Los resultados obtenidos utilizando vidrio Pirex como material de ensayo nos han permitido contrastar nuestro dispositivo de medida de potencial de flujo, habiendo confirmado, en todos los casos, las características electrocinéticas más importantes del vidrio Pirex, es decir, el signo negativo de la superficie vidrio-agua, el carácter de iones

determinantes del potencial de los H^+ y OH^- , el punto de carga nula, de un orden de valor semejante a los que se citan en la bibliografía, así como el carácter de electrolitos indiferentes de los electrolitos ClK , $ClNa$, Cl_2Ba , y el de electrolito activador de la superficie del $(NO_3)_3Al$.

(6) Por medio de la técnica de medida de potencial de flujo se ha demostrado que el cuarzo adquiere, en agua, una carga negativa, que se mantiene para valores de pH superiores a 1,43, que es el punto de carga nula experimental.

(7) Los iones H^+ y OH^- son los iones determinantes del potencial de la superficie del cuarzo. En efecto, los fenómenos electrocinéticos muestran que cuando el cuarzo se sumerge en una disolución acuosa, la superficie adquiere una carga cuyo valor y signo depende fundamentalmente del pH.

(8) Los efectos de conductividad superficial de las partículas de cuarzo son muy importantes en todos los casos en que se utilizan disolu-

ciones cuya fuerza iónica es inferior a 10^{-4} M.

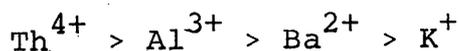
Este efecto parece ser debido a la extraordinaria movilidad sobre la superficie de los protones que resultan de la disociación del agua residual.

(9) En el caso de la fluorita, los efectos de conductividad superficial, o no aparecen o son despreciables, pero las determinaciones del potencial ζ con disoluciones de baja conductividad no presentan los máximos tan acusados que se presentan cuando se estudia el cuarzo. Este hecho creemos que es debido al diferente mecanismo de generación de la carga.

(10) Considerando en conjunto los resultados obtenidos con las sales de K^+ , Ba^{2+} , Al^{3+} , y Th^{4+} , hemos de considerar que las dos primeras se comportan como electrolitos indiferentes que no activan la superficie, mientras que las dos últimas tienen un comportamiento de electrolitos no determinantes del potencial, pero activan la superficie, hasta el punto

de invertir el signo del potencial zeta. Tanto el K^+ como el Ba^{2+} actúan de contraiones, adsorbiéndose sobre el plano exterior de Helmholtz y poblando la capa difusa. Los iones Al^{3+} y Th^{4+} se adsorben sobre el plano de Stern, en la zona interna de la doble capa, y el hecho de que inviertan el signo de ζ es una prueba del carácter negativo del potencial de superficie.

- (11) La afinidad de los cationes sobre la superficie del cuarzo decrece, por tanto, en el orden:



- (12) La adición de aniones multivalentes $Fe(CN)_6^{3-}$ y $Fe(CN)_6^{4-}$ provoca en la doble capa eléctrica del cuarzo unos efectos en todo equivalentes a los de los electrolitos indiferentes, no existiendo afinidad apreciable de estos aniones hacia la superficie, debido, según creemos, a su gran volumen iónico y a una carga del mismo signo que el de la superficie.

(13) La densidad de adsorción de K^+ sobre el plano exterior de Helmholtz de la doble capa del cuarzo es, en ausencia de otro tipo de adsorción, una función creciente, dependiendo del pH, hasta valores de éste próximos a 8.

El potencial ψ_0 y, por tanto, ζ crecen a medida que aumenta la concentración de iones determinantes del potencial, hasta que finalmente prevalece el efecto de compresión de la doble capa.

(14) Por medio de la técnica del potencial de flujo se ha demostrado que la fluorita está positivamente cargada, en disoluciones acuosas.

(15) Los iones F^- y Ca^{++} son los iones directamente responsables del potencial superficial ψ_0 cuando se sumerge la fluorita en disoluciones acuosas. En efecto, por ser los iones que constituyen el retículo cristalino, se origina, cuando el mineral se sitúa en el seno de la disolución, un proceso reversible mineral-disolución, en virtud del cual los iones del retículo pasan a la fase líquida,

y viceversa, dependiendo de sus concentraciones relativas en la disolución.

- (16) Junto con los iones F^- y Ca^{++} , los procedentes de la disociación del agua, H^+ y OH^- , han resultado ser iones determinantes del potencial de la fluorita, ya que el efecto de su adición sobre las disoluciones en las que se sumerge este mineral es decisivo, tanto para determinar el valor absoluto de ζ como el signo de la carga superficial.
- (17) El mecanismo de generación de la carga superficial sobre la fluorita implica la hidratación de la superficie, seguida de una serie de reacciones de hidrólisis de las especies iónicas resultantes, que pueden ser adsorbidas sobre la interfase
- (18) Los electrolitos de iones monovalentes NO_3K y ClK se comportan como electrolitos indiferentes frente a la interfase fluorita ~~di~~-solución, ya que sólo actúan como contraiones, adsorbiéndose sobre el plano exterior de Helmholtz y comprimiendo la doble capa eléctrica a medida que aumenta su concentra-

ción. En todo momento ψ_0 permanece constante y ζ disminuye progresivamente.

(19) A pH superiores al punto de carga nula de la fluorita, los iones Ba^{++} presentan una cierta afinidad de tipo no electrostático hacia la superficie, lo cual se traduce en una adsorción de estos cationes sobre el plano de Stern que origina, cuando su concentración es relativamente alta, una inversión del signo del potencial zeta. El Cl_2Ba se comporta, por tanto, como un electrolito indiferente que activa la superficie.

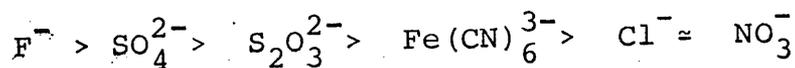
(20) Esta afinidad específica es mucho más acusada en el caso de los iones Al^{3+} y Th^{4+} , iones de pequeño radio y elevada carga. En ambos casos, su adición sobre las disoluciones acuosas en las que hay fluorita en equilibrio con ellas, es causa de un desproporcionado aumento de la carga global de las partículas.

(21) La afinidad de los cationes por la superficie de la fluorita, cargada positivamente, decrece en el orden:



(22) Los aniones SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ presentan afinidad de tipo no electrostático sobre la superficie de la fluorita, llegando a invertir el signo de la carga superficial a concentraciones relativamente bajas.

(23) La afinidad de los aniones sobre la superficie de la fluorita es, en orden decreciente:



(24) El punto de carga nula experimental de la fluorita se encuentra a un valor de $\text{pH}=8,4$. Este valor, aunque es igual al punto isoeléctrico teórico, creemos que se diferencia en algo más de una unidad de pH respecto al P.I.E. real, ya que la tendencia de las disoluciones en equilibrio con la fluorita a superar espontáneamente el valor de $\text{pH} 6,5$ es prácticamente despreciable. Esto supone admitir que los valores del pK para las reacciones en la superficie son distintos que los de las mismas reacciones en el seno de la disolución.

(25) Hemos determinado, mediante datos termodinámicos

nicos*, el diagrama teórico de las especies químicas en disolución, correspondientes al equilibrio fluorita-disolución acuosa, suponiendo que la disolución está saturada de iones Ca^{++} y F^- , que estarían en equilibrio con el mineral. El diagrama se ha determinado a partir del conjunto de reacciones que pueden tener lugar cuando la fluorita se hidroliza. Mediante el diagrama termodinámico de las especies iónicas se puede seguir la evolución de la carga superficial en función del pH, así como interpretar el mecanismo de generación de la carga sobre la fluorita. El punto de carga nula experimental ha resultado ser el mismo que el punto isoeléctrico de la disolución predicho teóricamente por la termodinámica, probando con ello la estrecha relación entre ambos puntos.

VII. BIBLIOGRAFIA

VII. BIBLIOGRAFIA

- (1) APLAN, F.F.; FUERSTENAU, D.W. "Principles of non metallic mineral flotation". Froth Flotation, 50th Anniversary Volume. A.I.M.E. Ed., New York, 1962.
- (2) DE BRUYN, P.L.; AGAR, G.E. "Surface Chemistry of Flotation". Froth Flotation, 50th ann. A.I.M.E. Ed. 1962
- (3) SUTHERLAND, K.L.; WARK, I.W. "Principles of Flotation" Austral. Inst. Min. Met., Melbourne, 1955
- (4) GAUDIN, A.M. "Flotation" 2nd Ed. MacGraw Hill Book Co. New York, 1957.
- (5) CASES, J.M. "Les phénomènes physico-chimiques à l'interface. Application au procédé de la flottation". Sc. D. thesis. Nancy, 1967.
Mem. Sci. de la Terre, n°14, 1968
- (6) WIJGA, P.W.O. Thesis, Utrecht, 1946
- (7) NAKAGAKI, M.; NAKAMURA, Y. Yakugaku Zasshi, 93 (4), 1973
- (8) SUGIURA, M.; YABE, A. Kogyo Kagaku Zasshi, 43, pg.478, 1969
- (9) OVERBEEK "Electrokinetic Phenomena". Colloid Science. Tomo I. Elsevier, 1952.

- (10) GRAHAME, D.C. Chem. Rev. 41, pp 441-501, 1947
- (11) QUINCKE, G. Pogg. Ann., 113, 513, 1861
- (12) FRUMKIN, A.N. J. Electrochem. Soc. 107, 461, 1960
- (13) DAMASKIN, B.B. Usp. Khim., 30, 220, 1961
- (14) PARSONS, R. "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering". Vol. 1, Interscience.
- (15) MOTT, N.F. y WATTS-TOBIN, R.J. Electrochimica Acta, 4, 79, 1961.
- (16) AUSTIN y PARSONS. Proc. Chem. Soc., 239, 1961
- (17) RYBALKA y LEIKIS. -Elektrokhimiya, 3, 383, 1967
- (18) PICKERING. -J. Electrochem. Soc. 115, 690, 1968.
- (19) BEUTNER y BAUR. Elektrochem. 19, 319, 1913; J. Amer. Chem. Soc. 36, 2040, 1914; Elektrochem. 19, 590, 1913.
- (20) FRUMKIN, A.N. J. Chim. Phys., 63, 6 pp 785-803, 1966
- (21) CRAXFORD. Trans. Faraday Soc. 36, 85, 1940
- (22) BARCLAY, I.M., BUTLER, J. Trans. Far. Soc., 36, 1940
- (23) VERWEY, E.J.W. Chem. Rev. 16, pg 363, 1935

- (24) KRUYT y OVERBEEK Trans. Farad. Soc. 36, pp110-116,
1940
- (25) VERWEY, E.J.W. Rec. Trav. Chem. 65, pg521, 1946
- (26) HELMHOLTZ, H. Ann. Phys. Chem., 7, pp337-382, 1879
- (27) GOUY, G. Ann. Phys., série 9, 7, pg129, 1917
- (28) CHAPMAN, D. Trans. Farad. Soc. 36, nº231, pg964, 1913
- (29) STERN, O. Z. Elektrochem. 30, pp 508-516, 1924
- (30) DEBYE, P. y HUCKEL, E. Phy. Zeits., 24, pp 185-206, 1923
- (31) FOWLER, R.H. Trans. Farad. Soc. 23, 434, 1927
- (32) KIRKWOOD, J.G. J. Chem. Phys., 2, 767, 1934
- (33) CASIMIR, H.B.G. "Tweedie Symposium over sterke Electrolyten en de elektrische Dubbelaag"
Ned. Chem. Ver., Utrecht
- (34) PRIGOGINE, I; MAZUR, P y DEFAY, R. J. Chim. Phys., 50,
146, 1953.
- (35) BIKERMAN, J.J. Phil. Mag., 33, 384, 1942
- (36) EIGEN y WICKE Z. Elektrochem., 56, 551, 1952

- (37) FALKENHAGEN y KELBG Ann. Physik 11, 60, 1953
- (38) SCHLOGL,R Z. Phys. Chem. 202, 379, 1954
- (39) BELL y LEVINE Trans. Faraday Soc. 53,143,1957
- (40) BRODOWSKY y STREHLOW Z. Elektrochem.,64,891,1960
- (41) HAYDON y TAYLOR Trans. Faraday Soc. 58,1233,1962
- (42) MALSCH,J. Physik. Z. 29,770, 1928
- (43) GRAHAME,D.C. J. Chem. Phys. 18,903, 1950
- (44) BOOTH,F. J. Chem. Phys. 23, 453, 1955
- (45) BUCKINGHAM,A.D. J. Chem. Phys. 25,428,1956
- (46) HASTED,J.B.; RITSON,D.M. y COLLI,C.H., J. Amer. Chem. Soc. 75, 5748, 1953
- (47) BOLT,G.H., J. Colloid Sci. 10, 206, 1955
- (48) SPARNAAY,M.J. Rec. Trav. Chim. 77,872, 1958
- (49) LEVINE Y BELL J. Phys. Chem. 64, 1188, 1960
- (50) PARKS,G.A. y DE Bruyn,P.L. J. Phys. Chem. 66,6,1962

- (51) FOX, T.R.C.: En "Interfacial Phenomena", de DAVIES, J.T.
y RIDEAL, E.K. Academic Press pg 116. 1963
- (52) Von SMOLUCHOWSKI "Handbuch der Elektrizitat und des
Magnetismus" Graetz, Liepzig, Vol II 1921
- (53) QUIST y WASHBURN J. Amer. Chem. Soc. 62, 3169, 1940
- (54) STOCK, J. Anz. Akad. Wiss. Krakau, (A) 131, 1913
- (55) DULIN, C.I. y ELTON, G.A.H J. Chem. Soc. 286, 1952
- (56) ELTON, G.A.H. y PEACE, J.B. J. Chem. Soc. 22, 1956
- (57) ELTON y HIRSCHLER J. Chem. Soc. 2953, 1952
- (58) ELTON, G.A.H. J. Chem. Physics 13, 1317, 1951
- (59) PEACE, J.B. y ELTON, G.A.H. J. Chem. Soc. 2186, 1960
- (60) BHUSAN ROY, C. J. Indian Chem. Soc. vol 38, n^o11,
pg 903, 1961
- (61) RASTOGI, R.P. y MISRA, B.M. Trans. Farad. Soc. 63, 584,
1967.
- (62) RASTOGI y MISRA Trans. Farad. Soc. 63, 2926, 1967.
- (63) RUTGERS, A.J. Nature, 157, 74, 1946.

- (64) RUTGERS, A.J. y NAGELS, P. Nature, 171, 568, 1953
- (65) JACOBS, G. Trans. Faraday Soc. 48, 355, 1952
- (66) S.R. DE GROOT y P. MAZUR "Non equilibrium thermodynamics" North Holland Publishing Co. 1962
- (67) OYERBEEK, J.Th.G. J. Colloid Sci. vol. 8 pg420, 1953
- (68) CASIMIR, H.B.G. Rev. Modern Phys. 17, 343, 1945
- (69) PRIGOGINE, I. "Introduction to thermodynamics of irreversible process. Interscience Publ. 1961
- (70) MAZUR, P y OYERBEEK, J.Th.G. Rec. Trav. Chim. 70, 83, 1951
- (71) MILLER, D.C. Chem. Rev. 60, 15, 1960
- (72) RASTOGI, R.P. y JHA, K.M. J. Phys. Chem. pg 586, 1966
- (73) R.P. RASTOGI, R.C. SRIVASTAVA y K. SINGH
Trans. Faraday Soc. 61, 854, 1965
- (74) RASTOGI, R.P. y K.M. JHA Trans. Far. Soc. 62, 585, 1966
- (75) RASTOGI, R.P., SINGH, K y SRIVASTAVA, M.L.
J. Physical Chem. 73, 46, 1969

- (76) RASTOGI, R.P., SRIVASTAVA, M.L. y SINGH, S.N.
J. Physical Chem. 74, 2960, 1970
- (77) RASTOGI, R.P., SINGH, K. y SINGH, S.N.
J. of Physical Chem. 73, 1593, 1969
- (78) WOOD, L.L.A. . J.A.M. Chem. Soc. 68, 432, 1946
- (79) FUERSTENAU, D.W. Mining Engineering pg. 834, 1956
- (80) GAUDIN, A.M., y FUERSTENAU, D.W. Min. Eng. Trans. AIME
pg. 66, Jan. 1955
- (81) GARHAM, K. y MADELEY, J.D. J. Appl. Chem., 12, pg. 485
1962
- (82) SOMASUNDARAN, P. y KULKARNI, R.D. J. Colloid and Interf.
Sci. Vol 45, n°3, 1973.
- (83) YOPPS, J.A. y FUERSTENAU, D.W. J. Colloid Sci. 19, 1, 1964
- (84) SOMASUNDARAN, P. J. of Colloid and Interf. Sci. Vol. 27
n°4, 1969
- (85) KULKARNI, R.D. y SOMASUNDARAN, P. Electrochem. Soc.
Fall Meeting, vol. 72-2, p. 451, Miami, Florida, 1972
- (86) SMITH, R.W. y TRIVEDI, N.N. 101st Ann. AIME meeting, 1972

- (87) J. FRED HAZEL Principles Appl. Water Chem.
Proc. Rudolf. Res. Conf. 4th, Rutgers State Univ..
pp. 301-27, 1965
- (88) MONAGHAN, B. y W.W. WHITE, J. Phys. Chem. 39, 935, 1935
- (89) EYERSOLE, W.G. y W.W. BOARDMAN J. Phys. Chem 46,
954, 1942
- (90) GHOSH, CHOUDHURY y DE Trans. Fard. Soc. 50, 955, 1954
- (91) BIKERMAN, J.J. "Physical Surfaces" Physical Chemistry
/A Series of Monographs . Academic Press 1970; pg 410
- (92) FRIPIAT, J. y col. "Chimie Physique des Phenomenes
de Surface". Masson. 1971 ; pg 246
- (93) GHOSH, RAKSHIT y CHATTORAJ.- J. Indian Chem. Soc., 30,
601, 1953
- (94) BULL y GORTNER.- J. Physic. Chem 30, 111, 1932
- (95) STREET, N.- Australian J. Chem 9, 467, 1956
- (96) PHILIP B. LORENZ Clays and Clay Minerals Vol 17,
pp 223-231, 1969

- (97) P. BENES y M. PAULENOVA.- Kolloid - Z. u. Z. Polymere
251, 766 - 771 (1973)
- (98) RUTGERS y DE SMET Trans. Farad. Soc. 41,758,1945
- (99) BELTON,D.P. y ELTON, G.A. Proc. Int. Cong. Surface
Activ. 2nd, London 3,28, 1957
- (100) HUNTER,R.J. y WRIGHT, H.J.L. J. of Colloid and Interf.
Sci. , Vol. 37, n°3, 1971
- (101) MODI,H.J. y FUERSTENAU,D.W. J. Phys. Chem 61,640,1957
- (102) H. FREUNDLICH y G.ETTISCH .- Z. Physik. Chem, 116,
401, 1925
- (103) I. IWASAKI y P.L. DE BRUYN.- J. PHYS. Chem.,62,594,1958
- (104) CASES,J.M. Journal de Chimie Physique, 66,n°10,
pg. 1602, 1969
- (105) CASES,J.M. Journal de Chimie Physique,n°7-8, vol 64
p. 1101, 1967
- (106) H.C. LI y P.L. DE BRUYN.- Surface Science,5,p 203,1966
- (107) I.C. CARMAN .- Trans. Farad. Soc. 36, 964, 1940

- (108) ILER, R.K. "Colloid Chemistry of Silica and Silicates"
Cornell University Press., Ithaca, Nw.Y., 1965
- (109) ROLLER, P.S. y ERWIN, G.Jr. J. Am. Chem. Soc. 62, 161,
| 1940
- (110) FRIPIAT, J.J. .- Bull.Gr.Fr.Arg., 9, 23, 1957
- (111) FRIPIAT, J.J. y UYTTERHOEVEN, J..- J. Phys. Chem., 66,
800, 1962
- (112) SIDEROV, A.N. Optica i Spectrosckopyja, SSSR, 8, 806,
| 1960
- (113) ZHADANOV, S.P. Dokl. Akad. Nank. SSSR, 69, 99, 1960
- (114) FRIPIAT, J.J., M.C. GASTUCHE y R. BRICHARD
J. Phys. Chem 66, 805, 1962
- (115) BLAZY, P. C.R. Acad. Sci., Paris, 254, pp 3193-3194
| 1962
- (116) O. OHYAMA y S. USUI Tech. Rept. Tohoku univ. Japan
XXI, 2, 205, 1957
- (117) DEJU, R.A., BHAPPU, R.B. Trans AIME 235, p 329, 1966
- (118) WIJGA, P.W.O. y OVERBEEK, J.Th..- Rec. Trav. Chim.
Pays-Bas, 65, 556, 1946

- (119) BERUBE, Y.G., y DE BRUYN, P.L. J. Colloid Interf. Sci. 27, 305, 1968
- (120) LYKLEMA, J. J. Electroanal. Chem. 18, 341, 1968
- (121) VAN LIER, J.A.; DE BRUYN, P.L. y OVERBEEK, J.Th.G. J. Phys. Chem. 64, 1675, 1960
- (122) J. LYKLEMA y J.Th.G. OVERBEEK, J. Colloid Sci. 16, 501, | 1961
- (123) DOBIAS, B.; SPURNY, J. y SKIRIVAN, D. Rudy (Prague) 8, (12), 407, 1960
- (124) BORISOV, Y.K. Khim. Prom. 19, (4), 213, 1954
- (125) MATTSON, S y col..- Kungl. Lantbrukshogskolans Ann., 18, 128, 1951
- (126) BUCHANAN, A.S. y HEYMANN, E. J. Col. Sci. vol 4, 1949
- (127) GRIMLEY, T.B. y MOTT, N.F. Faraday Soc. Discussion, 1, 3, 1947
- (128) KLASSEN, Y.I. y MOKROUSOV, V.A. "An Introduction to the Theorie of Flotation" Butterworths, London, 1963
- (129) BLAZY, P; CASES, J.M.- Compt. Rendus Acad. Sci. Paris 258 - 1, 250, 1964

- (130) CASES, J.M. . . . Comunicación personal
- (131) BUCHANAN, A.S. y HEYMANN, E. . . . Proc. Roy. Soc. A195:
150, 1948
- (132) PREDALI, J.J. y CASES, J.M. . . . Journal of Colloid and
Interfase Science, Vol 45, n°3, 1973
- (133) HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS. . . . The Chemical
Rubber Co., 1973
- (134) GARRELS, R.M. y CHRIST, C.L. . . . "Equilibre des mineraux
et de leurs solutions aqueuses" Monograph. de Chimie
Minerale. Gauthier - Villars, Paris, 1967
- (135) PARKS y DE BRUYN J. Phys. Chem 66, 967, 1962
- (136) SMITH, G.W. y SALMAN, T. . . . Can. Metallurgical Quart.,
5, 93, 1966
- (137) SOMASUNDARAN, P. y AGAR, G.E..- J. Colloid Interf. Sci.
24,, 433, 1967
- (138) EMIL SØRENSEN J. Colloid and Interf. Sci. Vol 45,
N°3, December 1973

A P E N D I C E .

RELACION DE COMPONENTES DE LOS CIRCUITOS
DE LAS FIGURAS 19,23,24,25 y 26

Componente	Valor	Tolerancia %	Tipo
R ₁	2K Ω	5	
R ₂	1K Ω	"	
R ₃	560 Ω	"	
R ₄	560 Ω	"	
R ₅	560 Ω	"	
R ₆	560 Ω	"	
R ₇	1K Ω	"	
R ₈	1K Ω	"	
R ₉	3K9	"	
R ₁₀	6K8	"	
R ₁₁	2K Ω	"	
R ₁₂	1K Ω	"	
R ₁₃	2K Ω	"	
C ₁	640 μ F	"	
P ₁	50KLin	"	
T ₁ , T ₂			BC 149
T ₃ , T ₄			BC 159
T ₅			BC 147
CI			SN7413
LDR1,, LDR2			LDR-03

DILIGENCIA:

Reunido el Tribunal examinador en el día de
Fecha, constituido por:

- D. JUAN DE DIOS LOPEZ GONZALEZ
- D. GERARDO PARDO SANCHEZ
- D. BERNARDO GARCIA OLMEDO
- D. FRANCISCO SANCHEZ MARTINEZ
- D. MANUEL J. TELLO LEON

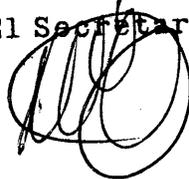
Juzgar la Tesis Doctoral del Licenciado Don
Fernando Gonzalez Caballero

con la calificación de Sobresaliente Cum Laude.
 y para que conste, se extiende firmada por
 los componentes del Tribunal, la presente diligen-
 cia.

Granada, a 22 de Junio de 1974

El Secretario,

El Presidente,



El Vocal,



El Vocal,



El Vocal,



Biblioteca Universitaria de Granada



01052278