

R. 31,961

UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FISICA APLICADA

BIBLIOTECA
FACULTAD DE CIENCIAS
GRANADA
Estanto <u>5</u>
Tabla <u>75</u>
Núm. <u>75</u>

UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha 25 AGO 1986
ENTRADA NUM. 3470

T
13
73

PROPIEDADES ELECTROKINETICAS Y DE ADSORCION
DE TENSIOACTIVOS IONICOS
SOBRE CELESTINA (SO₄ Sr)
Y SU APLICACION A LA FLOTACION

MIGUEL A. CABRERIZO VILCHEZ

TESIS DOCTORAL

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
Nº Documento <u>613504241</u>
Nº Copia <u>121194889</u>

PROPIEDADES ELECTROKINETICAS Y DE ADSORCION DE
TENSIOACTIVOS IONICOS SOBRE CELESTINA (SO_4) Y SU
APLICACION A LA FLOTACION.

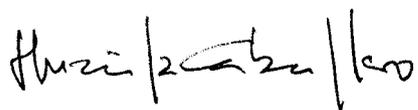
Memoria presentada para aspirar al Grado de Doctor en
Ciencias (Sección de Físicas)

por

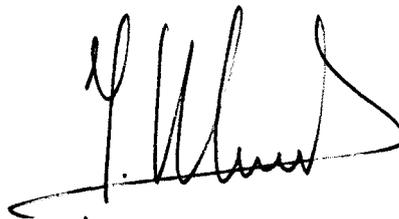
Miguel A. Cabrerizo Vílchez

Visado en Granada a 18 de Agosto de 1986.

DIRECTORES DE LA TESIS



Prof. Dr. D. Fernando
González Caballero,
Catedrático de Física
Aplicada



Prof. Dr. D. José
Morales Bruque,
Profesor Titular de
Física Aplicada

DOCTORANDO



Miguel A. Cabrerizo Vílchez,
Licenciado en Ciencias
(Sección de Físicas)

DEPARTAMENTO DE FISICA APLICADA

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE GRANADA

A mi padre.
A Encarna, a Miguel Angel,
Isaac y Angeles.

*La realización de un trabajo de investigación,
base de una tesis doctoral, requiere la
colaboración de todo un equipo, así como la
participación de otras personas que, aun no
perteneciendo a él, su actividad puede resultar
trascendente para el desarrollo del mismo.*

*Por ello podría resultar demasiado extensa, además
de incompleta, una lista exhaustiva de agradecimientos.*

*No obstante quiero dejar constancia de mi sentir
hacia aquellas personas que más directamente se han
relacionado con este trabajo.*

*Al Prof. Gerardo Pardo por su estímulo y motivación,
tan necesarios en determinadas ocasiones.*

*A los directores de la tesis, Fernando González
Caballero y José Morales Bruque,
por su eficaz dirección, continua
colaboración y aportaciones en todos los sentidos,
que hicieron posible superar facetas, ciertamente
difíciles, del trabajo y que han constituido, a mi
juicio, un ejemplo de compenetración en la
actividad investigadora del Departamento.*

*A Angel Delgado de quién aprendí
el cariño e interés por el trabajo universitario.*

*A M^a José Gálvez y a Juan Salcedo por su
continuo apoyo durante la realización del
mismo y con los que he compartido muchas horas de
laboratorio.*

*En definitiva, a todos los compañeros, mi más
profundo agradecimiento y el sentimiento de que se
consideren coautores del mismo.*

I. INTRODUCCION

I. 1. ANTECEDENTES Y JUSTIFICACION

DEL TRABAJO

3

I. 2. PLANIFICACION

9

II. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES.

II. 1. MATERIALES.

13

II. 1.1. CELESTINA.

13

II. 1.2. REACTIVOS QUIMICOS.

17

II. 1.2.1. Generales.

17

II. 1.3. AGENTES TENSIOACTIVOS.

19

II. 2. METODOS EXPERIMENTALES.

23

II. 2.1. DETERMINACION DEL POTENCIAL ZETA

MEDIANTE MEDIDAS DE POTENCIAL DE FLUJO. 23

II. 2.1.1. Dispositivo experimental.

23

II. 2.1.2. Método operativo.

28

II. 2.2. ADSORCION EN LA INTERFASE

SOLIDO/LIQUIDO.

31

<u>II. 2.2.1. Determinación de la concentración de equilibrio por colorimetría.</u>	33
<u>II. 2.2.2. Determinación de la concentración de equilibrio por colorimetría infrarroja.</u>	35
<u>II. 2.2.3. Calibrado de los métodos de análisis</u>	36
<u>II. 2.2.4. Densidad de adsorción, y su error experimental.</u>	37
II. 2.3. ADSORCION EN LA INTERFASE AIRE/DISOLUCION	41
<u>II. 2.3.1. Fundamentos y aplicabilidad del tensiómetro de anillo.</u>	42
<u>II. 2.3.2. Dispositivo de medida automática de tensión superficial.</u>	44
II. 2.3.2.1. Dispositivo.	45
II. 2.3.2.2. Método operativo.	51
II. 2.3.2.3. Cálculo de γ y de su error.	51
II. 2.4. FLOTACION EN CELULA DE LABORATORIO	57
<u>II, 2.4.1. Dispositivo experimental y método de medida.</u>	57

III. PROPIEDADES ELECTROKINETICAS

<u>III. 1. LA CELESTINA EN DISOLUCION</u>	63
III. 1.1. KINETICA DE DISOLUCION	64
III. 1.2. EQUILIBRIOS IONICOS	66
<u>III. 2. CARACTERIZACION ELECTRICA DE LA INTERFASE CELESTINA/DISOLUCION ACUOSA</u>	72
III. 2.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES	78
<u>III. 2.1.1. Determinacion del punto de carga nula</u>	78
<u>III. 2.1.2. Efecto de la concentración de electrolitos sobre ζ</u>	82

<u>III. 2.1.3. Efecto de tensioactivos sobre ζ</u>	89
III. 2.1.3.1. Alquilsulfonatos de sodio	89
III. 2.1.3.2. Cloruros de alquilamonio.	96
III. 2.1.3.3. Dodecilsulfato de sodio.	107
III. 2.1.3.4. Oleato sódico.	111
III. 2.2. DISCUSION DE RESULTADOS	114
<u>III. 2.2.1. Signo de la carga superficial</u>	114
<u>III. 2.2.2. Mecanismo de generación de la carga interfacial.</u>	115
<u>III. 2.2.3. Clasificación de los electrolitos.</u>	116
<u>III. 2.2.4. Punto de carga nula.</u>	118
<u>III. 2.2.5. Efecto sobre ζ de los tensioactivos</u>	119

IV. ADSORCION EN LA INTERFASE SOLIDO/DISOLUCION ACUOSA DE TENSIOACTIVO

<u>IV. 1. INTRODUCCION</u>	125
<u>IV. 2. FUNDAMENTOS</u>	128
IV. 2.1. CLASIFICACION GENERAL DE ISOTERMAS	129
IV. 2.2. MODELOS DE ADSORCION	136
<u>IV. 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES</u>	141
IV. 3.1. ISOTERMAS DE ADSORCION	141
<u>IV. 3.1.1. Cinética de adsorción</u>	141
IV. 3.2. ISOTERMAS DE ADSORCION DE CLORUROS DE ALQUILAMONIO	145
<u>IV. 3.2.1. Influencia de la concentración de tensioactivo</u>	145
<u>IV. 3.2.2. Influencia del pH</u>	149
IV. 3.3. ISOTERMAS DE ADSORCION DE DODECILSULFONATO Y DODECILSULFATO DE SODIO	149
<u>IV. 3.3.1. Influencia de la concentración de colector</u>	149
<u>IV. 3.3.2. Influencia del pH</u>	152

IV. 3.4. CALCULO DE LA ENERGIA LIBRE, ENTALPIA Y ENTROPIA DE ADSORCION	152
<u>IV. 4. DISCUSION DE RESULTADOS</u>	169

V. ADSORCION EN LA INTERFASE AIRE/DISOLUCION.

<u>V. 1. INTRODUCCION.</u>	191
<u>V. 2. RESULTADOS EXPERIMENTALES.</u>	195
V. 2.1. MEDIDAS DE LA TENSION SUPERFICIAL EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE CLORUROS DE N-ALQUILAMONIO Y N-ALQUILSULFONATO DE SODIO.	195
V. 2.2. ISOTERMAS DE ADSORCION.	198
V. 2.3. ECUACION DE ESTADO.	204
V. 2.4. CALCULO DE LA ENERGIA LIBRE ESTANDAR DE ADSORCION.	225
<u>V. 3. DICUSION DE LOS RESULTADOS.</u>	230

VI. FLOTACION.

<u>VI. 1. INTRODUCCION.</u>	241
<u>VI. 2. RESULTADOS EXPERIMENTALES.</u>	244
VI. 2.1. ENSAYOS DE FLOTACION CON CLORUROS DE ALQUILAMONIO.	244
<u>VI. 2.1.1. Influencia del pH.</u>	244
<u>VI. 2.1.2. Influencia de la concentración de colector.</u>	248
VI. 2.2. ENSAYOS DE FLOTACION CON ALQUILSULFONATO DE SODIO	256
<u>VI. 2.2.1. Influencia de la concentración.</u>	256
<u>VI. 2.2.2. Influencia del pH.</u>	256
VI. 2.3. ENSAYOS DE FLOTACION CON DODECILSULFATO DE SODIO.	259
<u>VI. 2.3.1. Influencia del pH de la disolución.</u>	259

<u>VI. 2.3.2. Influencia de la concentración.</u>	262
VI. 2.4. ENSAYOS DE FLOTACION CON OLEATO SODICO.	262
<u>VI. 2.4.1. Influencia del pH-en la-recuperación.</u>	262
VI. 2.5. EFECTO DE LA ADICION DE ALGUNOS ELECTROLITOS INORGANICOS SOBRE LA RECUPERACION.	265
<u>VI. 2.5.1. Efecto del $SO_4^{2-} Na_2$ sobre la flotación con C2DA</u>	265
<u>VI. 2.5.2. Efecto del $Cl_2 Sr$ y del $Cl_3 Al$ sobre la flotación con DSS.</u>	268
<u>VI. 2.5.3. Efecto del $Cl_2 Sr$ y del Cl_2 sobre la flotación con SDS.</u>	268
<u>VI. 3. DISCUSION DE RESULTADOS.</u>	271
V II. CONCLUSIONES.	289
VIII. BIBLIOGRAFIA.	301

I. INTRODUCCION

I. INTRODUCCION

I. 1. ANTECEDENTES Y JUSTIFICACION DEL TRABAJO

Es amplia la experiencia adquirida en los últimos años por nuestro grupo de investigación en el campo de la Termodinámica de Interfases y sus aplicaciones tecnológicas. Los problemas físicos y fisicoquímicos más importantes, en relación con las interfases sólido/líquido y líquido/aire, han sido abordados por nuestro equipo, y ello desde la perspectiva del tratamiento de problemas, de apariencia diversa, pero con una fundamentación básica común. Así ocurre con el estudio del transporte de permeantes a través de diafragmas porosos inactivos, del tintado de substratos fibrosos o de la adsorción de tensioactivos sobre especies minerales inmersas en fase acuosa. En todos los casos, la coexistencia de dos fases en contacto, sólida y líquida, determina la existencia de una zona, la interfase, cuyas propie-

dades son esencialmente distintas de las correspondientes a cualesquiera de las dos por separado. Dichas propiedades, cuya sistematización encuentra un marco adecuado y coherente en la Termodinámica, a través de las magnitudes de "exceso superficial", son las responsables de comportamientos semejantes en sistemas que aparentan ser tan diferentes. A nivel molecular, encuentran su razón de ser en la reordenación interna que se ha de experimentar como consecuencia de poner en contacto sistemas energéticamente distintos. Ella sería la responsable, por ejemplo, de la aparición en la interfase, en numerosas ocasiones, de una "doble capa eléctrica", cuya estructura es más o menos compleja, dependiendo del sistema en cuestión, pero que justifica en cualquier caso, la existencia "de facto" de una caída de potencial eléctrico desde algún punto del interior de la fase sólida hasta algún punto del interior de la líquida. Es hoy bien sabido que la existencia de una doble capa eléctrica justifica propiedades tan diversas como son la estabilidad de coloides hidrófobos o la migración de partículas cargadas en el seno de una suspensión, por efecto de un potencial eléctrico aplicado. Los fenómenos electrocinéticos, en su conjunto, serían la expresión final de una serie de propiedades que deben su existencia precisamente a la existencia de una interfase. El conocimiento en profundidad de tales fenómenos forma hoy parte del "background" científico de nuestro grupo de investigación.

Por otra parte, cuando se modifica la estructura de una interfase, por adición de algún elemento ajeno a la misma, tiene lugar nuevamente una reordenación a nivel molecular, denominada "adsorción", que puede alterar profundamente las propiedades de la misma. Es éste, quizá, uno de los aspectos más apasionantes que la fisico-química ofrece al científico dedicado a la inves-

tigación en este campo, no sólo por la extraordinaria dificultad que implica la descripción teórica de esta zona, heterogénea, tan compleja, sino por la poca accesibilidad experimental directa a la misma. Sólo a la interfase sólido gas les son aplicables los más sofisticados métodos espectroscópicos, (como el ESCA ("electron spectroscopy for chemical analysis")), debiendo recurrirse con frecuencia a procedimientos experimentales indirectos que, junto con los modelos teóricos adecuados, permiten la estimación de los parámetros característicos de la interfase. Tal es el caso, por ejemplo, del potencial zeta, tan utilizado y a la vez tan desconocido, del que incluso se llega a cuestionar su realidad física.

En todo caso, el campo de la adsorción tiene unas implicaciones prácticas inmediatas de enorme trascendencia. De ello es buena prueba el que, durante muchos decenios, incluso siglos en algunos casos, se ha estado haciendo uso de ella en una forma totalmente empírica, aunque con resultados muy positivos. Tal ha sido el caso del empleo de determinados colorantes por los antiguos tintoreros, para el teñido y ornamentación del lino y el algodón, o la adición de "aceites" y ciertas resinas para la separación selectiva y recuperación, por flotación, de especies minerales.

Hoy día, con el considerable grado de desarrollo de las técnicas experimentales y el sofisticamiento de los procedimientos de cálculo, es posible la interpretación de los fenómenos antes citados y la caracterización de las energías implicadas en el "reordenamiento" al que aludíamos más arriba, lo cual supone la posibilidad de control de los fenómenos a este nivel, con la consiguiente mejora de rendimientos y ahorro de costes.

La experiencia adquirida por nuestro grupo en temas de adsorción en las interfases sólido/líquido y

líquido/aire es también amplia, en especial en lo referente a los mecanismos de interacción de colorantes y otros aditivos catiónicos sobre fibras de celulosa, así como los de tensioactivos iónicos sobre superficies minerales. Por esta razón, y por lo anteriormente comentado, hemos creído conveniente abordar un problema en el que se conjuguen la investigación en las dos interfases mencionadas y su aplicación práctica en algún problema concreto.

En este trabajo hemos realizado el estudio del comportamiento fisico-químico de una especie mineral, la celestina (SO_4Sr), inmersa en una fase acuosa, así como las propiedades de adsorción de una serie de tensioactivos iónicos, del tipo n-alquilamonio, n-alquilsulfonatos y n-dodecilsulfato, en las interfases sólido/líquido y líquido/aire, aplicando los resultados obtenidos a la interpretación de la flotación de dicho mineral en disoluciones acuosas de aquellos tensioactivos, así como de diversos electrolitos inorgánicos.

La elección de tal sistema es doble. Por una parte, el mineral en sí presenta atractivos suficientes como para que le dediquemos nuestra atención. Así, desde un punto de vista básico, por ser un mineral perteneciente, al igual que la fluorita, barita, schelita, anglesita, etc, al grupo de los "ligeramente solubles", presenta aspectos de su comportamiento en fase acuosa que están aún abiertos a la investigación, en especial los relacionados con la interfase, siendo muy pocos, por otra parte, los estudios realizados en tal sentido, sobre todo los procedentes del mundo occidental.

También desde un punto de vista socio-económico, la celestina es un mineral de extraordinaria importancia. En efecto, a doce kilómetros al suroeste de Granada capital se encuentra, formando un depósito sedi-

mentario completamente mineralizado, el cerro de Montevives, considerado por la bibliografía internacional especializada como el segundo yacimiento más importante del mundo de celestina, después del existente en San Agustín, junto a Torreón, al norte del Estado de Coahuila en Méjico. De la magnitud del yacimiento de Montevives da una idea el hecho de que la producción de celestina en 1983 ascendió a 33000 toneladas, pero se le estima una capacidad de producción anual de hasta 60000 toneladas.

El mineral obtenido, de una pureza mínima del 90 % en So_4Sr , se vende en sus dos terceras partes al Japón en donde las empresas Honjo Chemical Corp. y Sakai Chemical Industry Co. lo transforman en carbonato de estroncio de alta pureza (>98 %) y nitrato de estroncio, dominando el mercado internacional de estos productos. El resto de la producción se exporta a Estados Unidos y Europa, utilizándose, desde 1980, una parte de la misma por la empresa PROINSUR, S.A. establecida en Motril (Granada) para la fabricación de CO_3Sr de grado técnico (contenido mínimo en carbonato del 95 %) y de $(\text{NO}_3)_2\text{Sr}$. El primero se vende a empresas que realizan electrolisis de zinc (70 %), transformación a otros productos químicos (25 %) y construcción de imanes (5 %) siendo sus principales mercados Australia y Europa. El nitrato fabricado por PROINSUR se vende principalmente a USA, de forma que, en 1984, ya cubría el 47 % de las importaciones norteamericanas de este producto, llegando al 71 % (!) en el primer semestre de 1985*

El carácter, a veces denominado "estratégico", de la celestina proviene de las aplicaciones de los productos derivados de la misma, principalmente

* Estos datos proceden de "Industrial Minerals", Nov. 1985, pp. 21-35

de las formas carbonato y nitrato. Así, cabe destacar como aplicaciones principales de estos compuestos, su empleo en la industria de vidrios especiales para televisión, cerámicas para revestimientos especiales, como aditivos en pinturas de alta estabilidad térmica, que las hacen adecuadas para fines aero-espaciales, o como elementos de aplicaciones electrotérmicas por su uso en la fabricación de ferritas pesadas, en la electrolisis del zinc o de ciertos elementos de las memorias de los computadores, amén de algunas aplicaciones muy especiales, como, para la fabricación de "grandes" cristales usados en la industria electrónica en forma de fluoruro de estroncio, como desecante en forma de óxido, y como combustible empleado en cohetes espaciales, en forma de perclorato de estroncio.

Esta somera visión del importante papel que el yacimiento de Montevives desempeña y de la potencialidad que el mismo tiene para generar riqueza en el entorno geográfico de nuestra provincia, podría justificar, y para nosotros así fué, el dedicar nuestra atención a tal especie, después de que, durante años, hemos investigado propiedades análogas sobre la fluorita de la Sierra de Lujar. Nuestro estudio, cremos, complementa otros de carácter geológico que se han hecho en nuestra Facultad de Ciencias, (véase bibliografía al final de esta Memoria).

Por otra parte, ha sido también intención de este trabajo el profundizar en el conocimiento de los mecanismos de adsorción de tensioactivos iónicos sobre superficies minerales (del tipo que nos ocupa: ligeramente solubles) inmersos en fase acuosa, así como en la interfase entre dicha fase y otra gaseosa, en nuestro caso aire. En este sentido, como ya hemos indicado, nuestro grupo lleva años trabajando en este tema, y lo

que se presenta en esta Memoria constituye, por lo tanto, un paso más en dicha línea de investigación.

I. 2. PLANIFICACION

Esta Memoria se ha subdividido, para su realización, en ocho Capítulos, en los que se exponen sistemáticamente las distintas etapas de nuestra investigación.

El Capítulo II está dedicado a la descripción de los materiales y aparatos utilizados y los métodos experimentales empleados en las experiencias de adsorción, de determinación del potencial zeta y de flotación. Se ha hecho especial hincapié en las aportaciones originales de este trabajo, como es, por ejemplo, el dispositivo automatizado de medida de tensión superficial.

En el Capítulo III nuestra atención se ha centrado en la caracterización eléctrica de la interfase celestina/disolución, mediante la determinación del potencial zeta y el análisis de las variables que lo modifican.

En el Capítulo IV hemos estudiado la adsorción de diferentes tensioactivos iónicos en la interfase sólido/líquido, centrándonos fundamentalmente en la obtención de las isoterms a diferentes temperaturas y en su interpretación, basada en el cálculo de las magnitudes termodinámicas asociadas a dicho proceso.

El Capítulo V recoge los resultados de un estudio sobre adsorción de los tensioactivos antes mencionados en la interfase aire/disolución, en unas condiciones experimentales de elevada fuerza iónica. Se ha

hecho un análisis crítico sobre la aplicabilidad de diversas ecuaciones teóricas de estado para monocapas cargadas, proponiéndose una nueva forma para la contribución a la presión superficial debida a las fuerzas de cohesión entre las cadenas hidrocarbonadas.

En el Capítulo VI se estudia la influencia que sobre la flotación de la celestina tienen los parámetros que la afectan, como la concentración de agente colector, el pH de la disolución o la longitud de la cadena alquílica del colector ensayado, buscándose las posibles correlaciones entre los resultados de flotación y los obtenidos en las experiencias electrocinéticas y de adsorción en ambas interfases.

Por último, en los Capítulos VII y VIII se resumen las conclusiones generales obtenidas en el trabajo y se recoge la bibliografía utilizada en la discusión del mismo.

II. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

II. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES.

II. 1. MATERIALES.

II. 1.1. CELESTINA.

Desde un punto de vista cristalográfico, la celestina (SO_4Sr) es un mineral, como la baritina (SO_4Ba) y la anglesita (SO_4Pb), característico de la clase bipiramidal del sistema rómbico (rómbico holoédrico, u ortorómbico). Como se muestra en la Fig. II-1, presenta coordinación tetraédrica del azufre (hexavalente) con el oxígeno, estando cada átomo de estroncio coordinado con 12 átomos de oxígeno, formando parte estos de 7 grupos sulfato (Povasennykh, 1972). Es característica su exfoliación perfecta según el plano (001) (Foto 1). Estas caras presentan los átomos de oxígeno en su superficie, comunicando a esta una carga residual negativa.

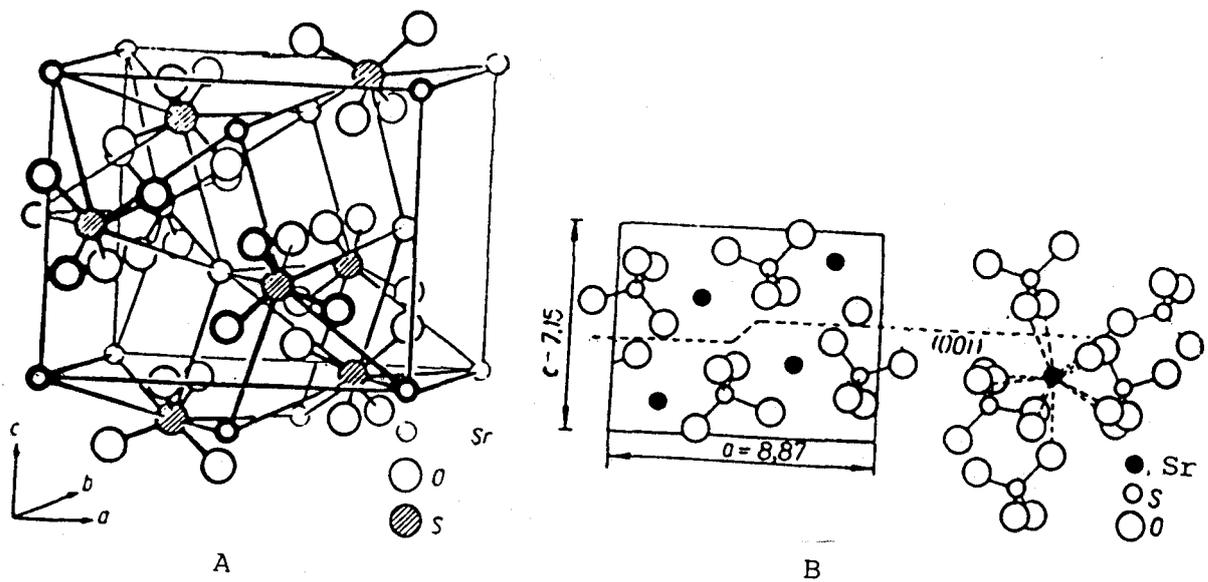


Fig. II-1. Estructura Cristalográfica de la celestina: A) Vista general, B) Coordinación con el Sr y plano de exfoliación (001).

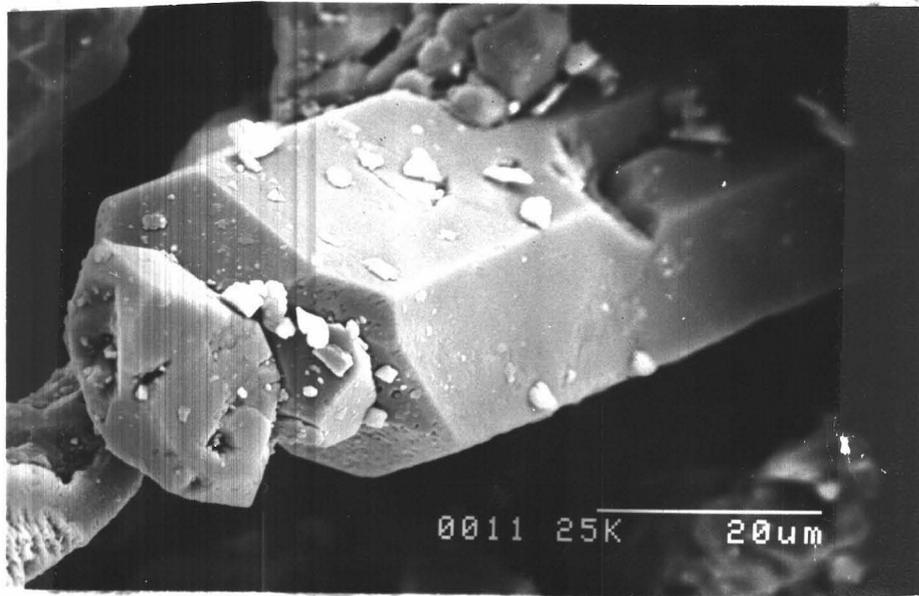


Foto 1

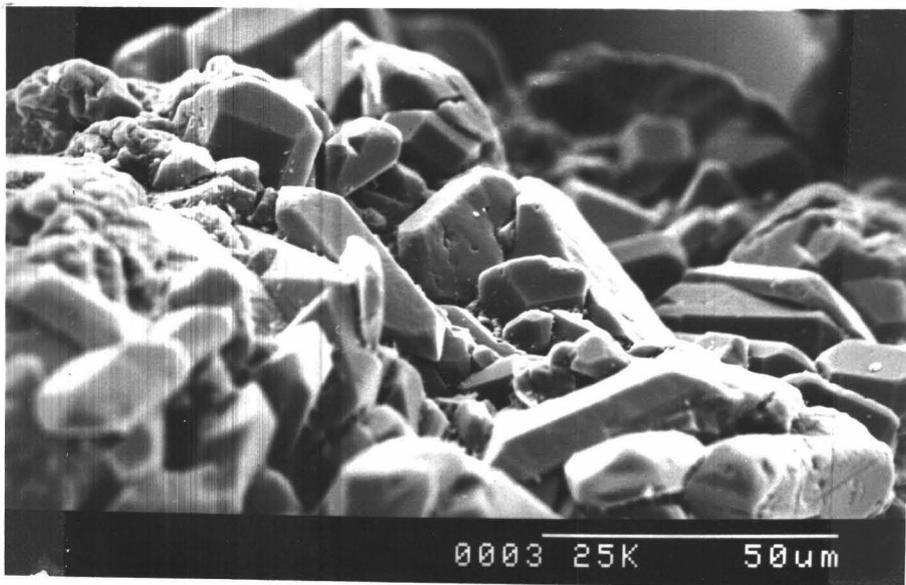


Foto 2

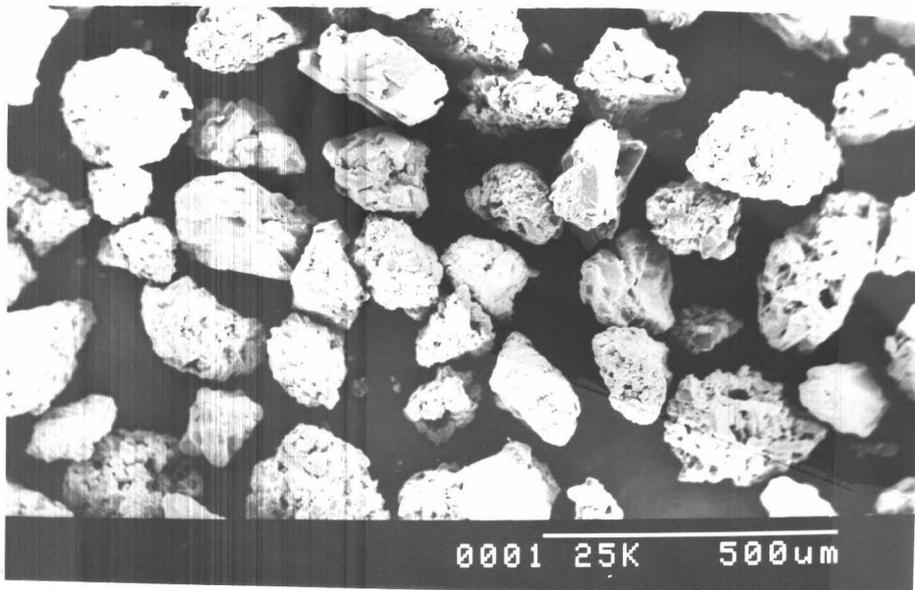


Foto 3

Es un mineral poco frágil y de dureza 3 a 3.5 en la escala de Mohs, con densidad 3.96 gcm^{-3} a 25°C . Los índices de refracción están comprendidos entre 1.622-1.631. Su aspecto externo es variable, aunque deba su nombre al color azulado o gris azulado con que a veces se presenta (Klockmann y Ramdohr, 1961).

La celestina es poco soluble en agua, $1.14 \times 10^{-4} \text{ kgm}^{-3}$, y $1.34 \times 10^{-4} \text{ kgm}^{-3}$ en una disolución 0.01 kmolm^{-3} de NaCl (James y Collins, 1971).

Las muestras que se han utilizado en este trabajo proceden del cerro de Montevives, (Granada), siendo este yacimiento de celestina el segundo en importancia del planeta (Griffiths, 1985). El mineral procedente de este yacimiento forma agregados de cristales submicroscópicos, interpenetrados y de bordes irregulares (Ortega et. al. 1974), como se observa en la Foto 2.

Para su preparación, con vistas a nuestros experimentos, se separó en primer lugar a mano el mineral de otros que lo acompañan, tales como cuarzo. El análisis mediante difracción de rayos X mostró para las muestras seleccionadas una pureza cercana al 100%, con menos del 5% de calcita e indicios de cuarzo. Una vez triturada hasta un tamaño de aproximadamente 1 cm de diámetro, se molió en un molino de martillos Culatti. La muestra resultante se tamizó con un vibrador y un juego de tamices de acero inoxidable y mallas de nylon, recogándose las fracciones 180-200, 100-180, 90-100 y $40 \mu\text{m}$. Las fracciones 40-90 y $40 \mu\text{m}$ se separaron finalmente por sedimentación, utilizando la ley de Stokes.

Para retirar las limaduras de hierro provenientes de la molturación, se pasó repetidas veces la muestra entre los polos de un electroimán cuya densidad de flujo magnético es de 1.35 T . Con objeto de eliminar las impurezas de calcita se trataron las muestras con una

disolución $0,01 \text{ kmol/m}^3$ de HCl hasta un pH 4; posteriormente se lavaron con agua desionizada hasta que la conductividad del agua de lavado permaneciera constante. El secado de las muestras se hizo a temperatura ambiente para evitar cualquier posible alteración de la energía superficial (Carta et al., 1970; 1973).

Con diversas muestras así tratadas se procedió a un nuevo análisis mediante difracción de rayos X, encontrándose entonces en los diagramas tan sólo los picos característicos de la celestina.

La superficie específica, obtenida mediante el método B.E.T. con N_2 para la fracción 40-90 μm es de $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$.

II. 1.2. REACTIVOS QUIMICOS.

II. 1.2.1. Generales.

El agua utilizada en la preparación de las distintas disoluciones fue primero destilada y luego sometida a un proceso de purificación en el dispositivo "Milli-Q, Reagent Water System" de Millipore, en el que el agua pasa primero por una columna de carbón activado, luego por un lecho mezclado de resinas cambiadoras de iones y, finalmente, por un cartucho filtrante de $0.2 \mu\text{m}$ de poro. A la salida de este dispositivo la resistividad del agua es $10 \text{ M}\Omega\text{cm}$, pero, dado que las disoluciones no se prepararon en atmósfera inerte, sino en condiciones ambientales, la conductividad final del agua fue siempre del orden de $10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, con un pH de 6-6.5.

En la Tabla II-1 mostramos la identificación, procedencia y calidad de los diferentes productos químicos empleados.

TABLA II.1

<u>Electrolito</u>	<u>Fabricante</u>	<u>Calidad</u>	<u>n°catálogo</u>
NaCl	Carlo Erba	Reactivo puro	479687
NaNO ₃	Merck	Pro analysi	2449153
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Merck	Pro analysi	4178571
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Merck	Pro analysi	3644820
Th(NO ₃) ₄ ·5H ₂ O	Merck	Pro analysi	2171821
HCl	Carlo Erba	Reactivo puro	403871
HNO ₃	Probus	Reactivo	52294
NaOH	Merck	Pro analysi	9631581

II.1.3. AGENTES TENSIOACTIVOS.

Se han empleado como agentes tensioactivos en este trabajo los cloruros de alquilamonio, (número de átomos de carbono en la cadena alquílica: 10 (C1DA), 12 (C2DA) y 14 (C4DA)), las sales sódicas de los ácidos alquilsulfónicos, (número de átomos de carbono en la cadena alquílica: 12 (DSS), 14 (TSS) y 16 (HSS)), dodecil sulfato sódico (SDS) y la sal sódica del ácido oléico (OS).

Las aminas, suministradas por Merck y Fluka, son de calidad "puriss" obteniéndose a partir de ellas los correspondientes cloruros de alquilamonio mediante el método descrito por Ralston et al (1941).

Los alquilsulfonatos de sodio, así como el SDS, de Merck, tienen una pureza mínima garantizada del 99%.

El ácido oléico es un producto de calidad "puriss", suministrado por Fluka, obteniéndose su sal sódica mediante el método descrito por Iskra et al (1973).

La naturaleza del grupo polar del agente tensioactivo determina su carácter aniónico o catiónico, así como el grado de ionización en disolución acuosa. La solubilidad y la concentración micelar crítica (CMC) de los mismos depende fundamentalmente de la longitud de la cadena hidrocarbonada.

En la Tabla II-2 se indican algunas de las propiedades más características de los agentes tensioactivos utilizados en este trabajo.

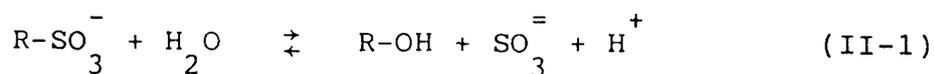
Los alquilsulfonatos de sodio, por ser sales de ácido y base fuertes, no presentan hidrólisis apreciable en tales disoluciones (Reed y Tartar, 1936;

TABLA 11.2. PROPIEDADES DE LOS COLECTORES UTILIZADOS

Agente tensioactivo	Masa molecular (g)	P. de fusión (°C)	P.de ebullición (°C)	C.M.C. (M) a 25 °C	Solubilidad (M) a 25 °C	Ionización
Cloruro de decilamonio	193,76	--	--	$4 \cdot 10^{-2}$	--	D E B I L
Decilamina	157,30	15 - 16	220,5	--	$5,2 \cdot 10^{-4}$	
Cloruro de dodecilamonio	221,82	184 - 186	--	$1,3 \cdot 10^{-2}$	--	
Dodecilamina	185,36	28,3	247-249	--	$2,0 \cdot 10^{-5}$	
Cloruro de tetradecilamonio	249,87	--	--	$4 \cdot 10^{-3}$	--	
Tetradecilamina	213,41	37 - 38	291-292	--	$1,2 \cdot 10^{-6}$	
Dodecil sulfonato de sodio	272,38	--	250	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$	
Tetradecil sulfonato de sodio	300,43	--	--	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	
Hexadecil sulfonato de sodio	328,40	--	--	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	
Dodecil sulfato de sodio	288,38	--	--	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$0,8 \cdot 10^{-2}$	

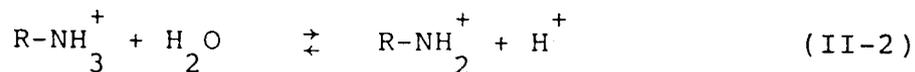
Handbook of Chemistry and Physics (1976-77); Ralston y Hoerr (1942); McAteer y Kinnard (1964); Schubert (1967) Reed y Tartar (1936); Mukerjee y Mysels (1971); Aplan y Fuerstenau (1962).

Aplan y Fuerstenau 1962; Hanna y Somasundaran, 1976). Sutherland y Wark (1955), sin embargo, han apuntado que estos compuestos experimentan una hidrólisis irreversible, aunque muy lenta, según la reacción:



De cualquier forma, en las condiciones de nuestros ensayos el efecto de la reacción de hidrólisis puede considerarse despreciable, dado que siempre se ha trabajado con disoluciones recientemente preparadas.

En disoluciones acuosas de pH básico, los cloruros de alquilamonio se hidrolizan reversiblemente para formar moléculas de alquilamina, según la reacción:



Para el C2DA, el pK de esta reacción es 10.62 a 25 °C (Rogers, 1962). Un cálculo simple permite demostrar que a pH 10.62, la concentración total de dodecilamina neutra en disolución es igual a la de iones dodecilamonio.

A pH 8 la concentración de amina neutra es sólo el 0.23 % de la concentración de dodecilamonio iónico presente, lo cual pone de manifiesto que para valores inferiores de pH el cloruro de alquilamonio se puede considerar enteramente disociado. En la Fig.II-2 se muestra un diagrama que permite conocer las cantidades relativas de cada una de las especies existentes en la disolución, en función del pH de la misma. Diagramas semejantes pueden encontrarse en las publicaciones de Gaudin (1957) y Smith (1973).

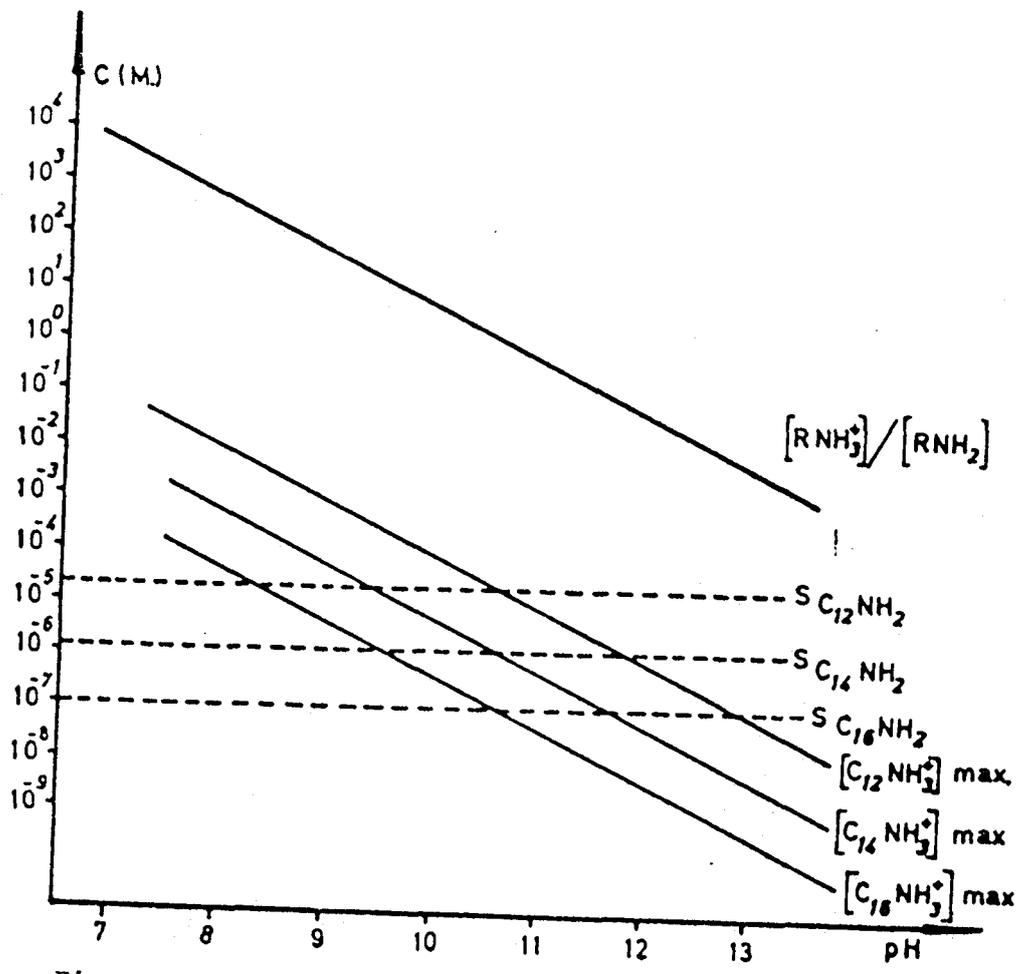
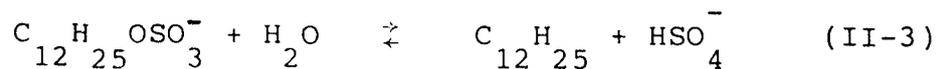


Figura II.2. Concentración de las especies iónica y molecular para distintas aminas primarias en función del pH.

En relación al OS en disolución, destacamos que, por debajo del pH de formación (11.2), el OS se hidroliza, y debido a la poca solubilidad del ácido oléico, éste precipita en forma de fina dispersión.

Por su parte, el SDS se hidroliza en disoluciones fuertemente ácidas (pH<4) según la reacción:



La velocidad de esta reacción es, sin embargo, bastante lenta. En disolución 10^{-3} M de este compuesto a pH 2, la velocidad de hidrólisis es 1.3×10^{-8} mol L⁻¹ d⁻¹ (Muramatsu y Inoue, 1976), lo suficientemente baja como para considerarla despreciable en nuestras condiciones experimentales, ya que se ha trabajado siempre con disoluciones recién preparadas y muy pocas veces a pHs inferiores a 4.

II. 2. METODOS EXPERIMENTALES.

II. 2.1. DETERMINACION DEL POTENCIAL ZETA MEDIANTE MEDIDAS DE POTENCIAL DE FLUJO.

II.2.1.1. Dispositivo experimental.

El dispositivo experimental utilizado para la determinación del potencial ζ por el método del potencial de flujo es básicamente el mismo descrito en traba-

jos previos realizados en el Departamento (González-Caballero, 1974; Hidalgo Alvarez, 1979). El diseño de la célula de medida, construída en vidrio Pyrex, está basado, salvo modificaciones, en el de Yopps y Fuerstenau (1964) y Cases (1967), y un esquema de la misma puede verse en la Fig. II-3. Es interesante destacar en ella, que está dotada de electrodos móviles, lo que le confiere una gran versatilidad, por cuanto que permite trabajar con diafragmas porosos de diferente permeabilidad hidráulica, por cambio del tipo de partículas, o por utilizar diferentes relaciones sección/longitud del tabique poroso.

En conjunto, el dispositivo de medida de potencial de flujo (Fig.II-4) consta de las siguientes partes:

- a) Célula de medida, que contiene el diafragma poroso.
- b) Circuito de conducción y almacenamiento del gas impulsor de las disoluciones que circularán a través del tabique poroso.
- c) Instrumentación electrónica
- d) Sistema de termostatación por agua.

El gas utilizado para impulsar las disoluciones es nitrógeno, N₄₇, al que previamente se le ha hecho pasar por los frascos lavadores (F y G) que contienen una disolución diluida de sosa y agua destilada, respectivamente. Con esta operación se eliminan las pequeñas cantidades de CO₂ que pudiera contener el nitrógeno y que podrían modificar la conductividad del medio líquido y, por ende, las propiedades electrocinéticas del sistema en estudio.

Por medio del sistema de electroválvulas (C) se puede conducir el gas hacia los recipientes (B), en un sentido y luego en el inverso, así como conectar

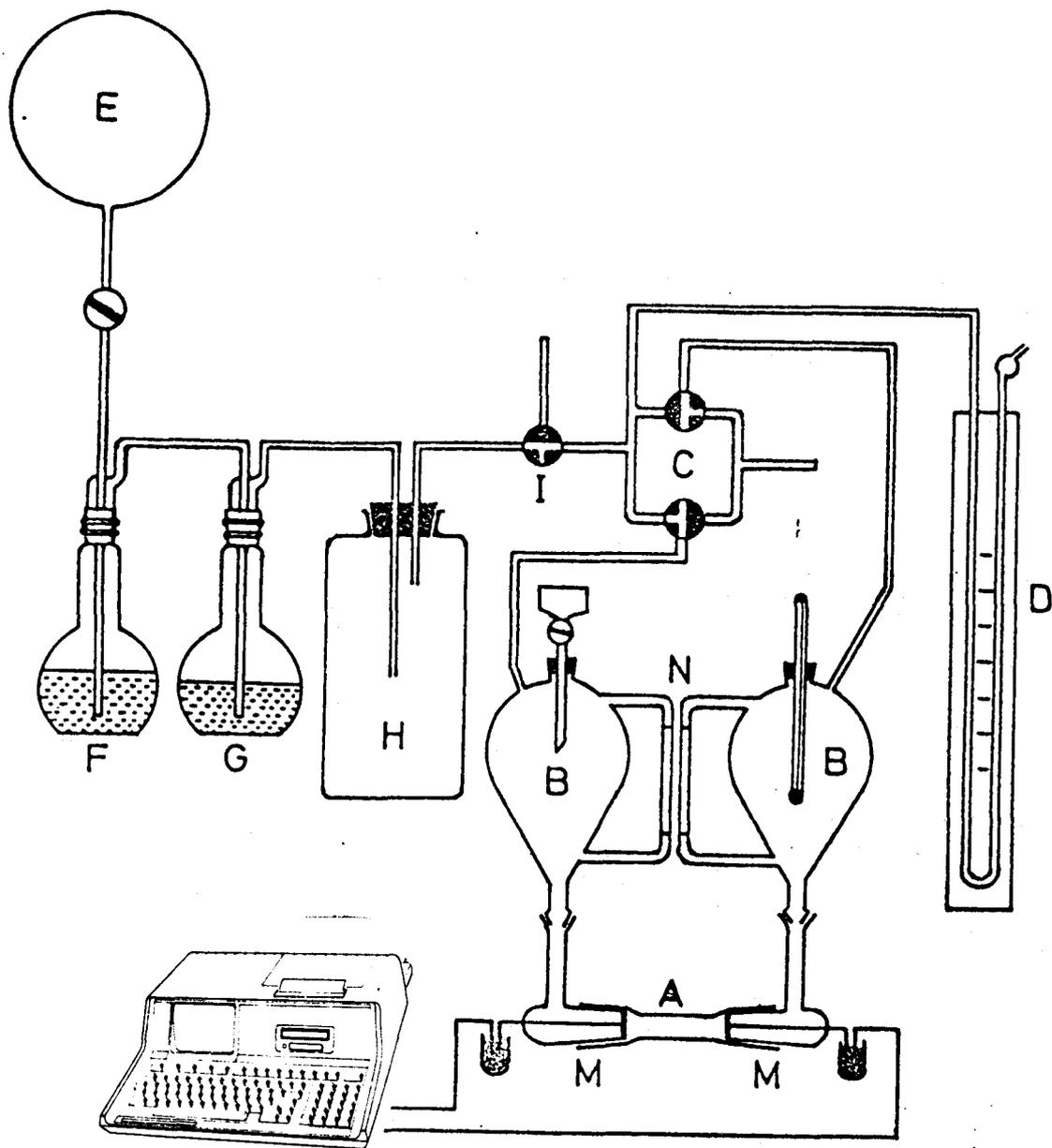


Fig. II.4. Dispositivo de medida del potencial de flujo.

todo el sistema con el exterior, anulando la compresión que forzaba al líquido a circular a través del sistema y manteniendo la presión en un gran recipiente (M) conectado al conjunto (ver Fig. II-4).

En todo caso, un manómetro de mercurio (D) permite seguir las evoluciones de la presión en el interior de los recipientes (B) que contienen la disolución. El control de temperatura, pH, conductividad, etc, de las disoluciones utilizadas se realiza a través de las aberturas establecidas al efecto en los recipientes B). Todas las uniones entre los diferentes elementos se realizaron mediante juntas roscadas SVL, que aseguran el carácter estanco de las mismas. Ello nos permitió introducir todo el conjunto en un recipiente, de forma prismática (de 45x22x30 cm, construido en vidrio), lleno del agua proveniente de un termostato (Haake F3). Se consigue así mantener el sistema a la temperatura de $25.00 \pm 0.05^{\circ}\text{C}$ (determinada mediante un termómetro Crison con una sonda de platino de inmersión PT 100 tipo C).

La diferencia de potencial eléctrico que se genera cuando la disolución fluye a través del tabique poroso, se mide mediante una unidad de adquisición de datos Hewlett Packard, (3421A Data acquisition control unit), gobernada mediante un ordenador HP 86b. Este dispositivo nos ha permitido, en las condiciones de trabajo seleccionadas, una resolución de $10 \mu\text{V}$ en las lecturas de potencial eléctrico, con una impedancia de entrada de $10^{10} \Omega$. La frecuencia de toma de datos con este dispositivo en el modo programado es de 23.92 Hz. Acoplado al conjunto, se ha dispuesto un "plotter" (HP7475A) para la representación gráfica de los datos obtenidos.

La conductividad de las distintas disoluciones se midió con un conductímetro Radiometer, CDH2E y un electrodo de vidrio. El pH de las mismas se determinó

con un pHmetro Radiometer pHM64. Para el ajuste del pH se emplearon disoluciones de CLH y NaOH de distintas concentraciones. La resistencia eléctrica de los diafragmas minerales se midió con un puente de resistencias (Philips GM 4249).

En todas las experiencias se trabajó con tabiques de 7 mm de diámetro y 43 mm de espesor, utilizándose 7 g de la fracción de tamaño 100-180 μm .

II. 2.1.2. Método operativo.

El método operativo utilizado, que comprende la preparación del tabique mineral y la generación del potencial eléctrico por flujo de disoluciones acuosas de los diversos compuestos ensayados es básicamente el mismo que el descrito por González-Caballero (1974) e Hidalgo Alvarez (1979); sin embargo, el empleo de una unidad de adquisición de datos controlada por ordenador, hacen que la recogida y procesado de los datos de potencial eléctrico se hayan realizado en forma distinta a como hasta ahora se realizaba en nuestro grupo de investigación. Efectivamente, una vez estabilizado el flujo de líquido a través del tabique mineral, a una presión dada, se procede a la lectura y almacenamiento en el ordenador de los datos de potencial eléctrico provenientes de la UAD. Cuando se produce la descompresión y, por consiguiente se igualan las presiones a ambos lados del diafragma, el ordenador continúa recibiendo datos de potencial durante un cierto tiempo y a continuación nos presenta en pantalla un gráfico en el que se representan, en abscisas, el número de la medida y en ordenadas la diferencia entre el

primer valor de potencial que se registró y el correspondiente a esa medida, "autocero". Dependiendo del sentido del flujo del líquido y del signo del potencial zeta de la muestra, se pueden obtener dos posibles representaciones, que se muestran en las Fig. II-5, a y b.

Con este procedimiento se han podido detectar y cuantificar adecuadamente los potenciales de flujo desarrollados con muestras en disoluciones cuya conductividad era realmente alta (hasta $7000 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$). En estas condiciones la diferencia entre el potencial desarrollado a consecuencia del flujo y el debido a la polarización de los electrodos es muy pequeña, de apenas unos microvolts, lo que sin duda, constituye una dificultad para la estimación del potencial de flujo mediante el procedimiento convencional.

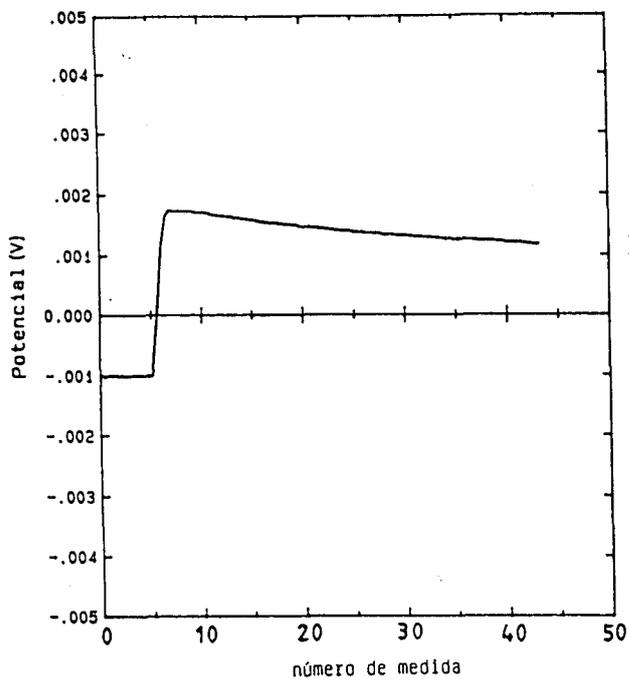
El potencial zeta (ζ) se ha determinado mediante la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski:

$$\zeta = \frac{\eta}{\epsilon_r \epsilon_0} \frac{E - E_0}{P} \lambda \quad (\text{II-4})$$

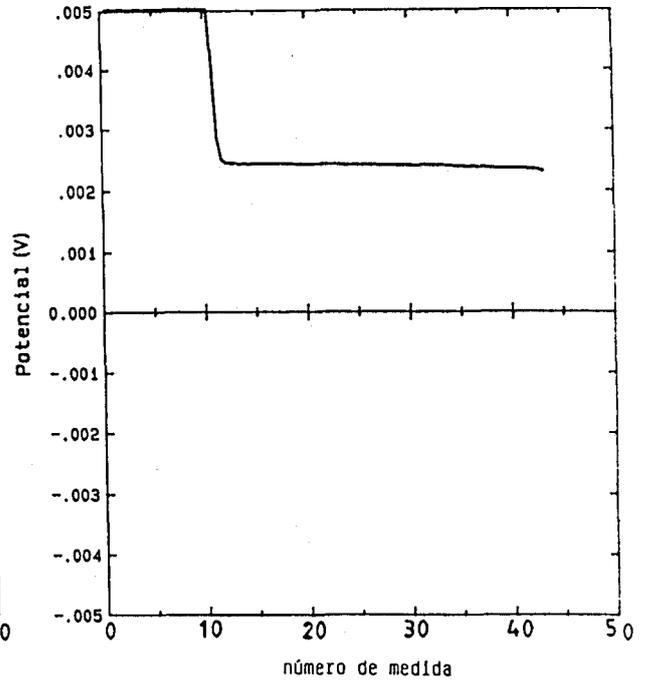
Donde E y E_0 representan el potencial generado cuando la diferencia de presiones es P y cero, respectivamente; η y ϵ_r son, respectivamente la viscosidad y la constante dieléctrica relativa de la disolución utilizada, y λ la conductividad de la misma. ϵ_0 es la constante dieléctrica del vacío. A 25°C , en disolución acuosa, se tiene:

$$\zeta = 9.59 \cdot 10^4 \frac{E - E_0}{P} \lambda \quad (\text{II-5})$$

Donde ζ , E y E_0 se expresan en mV, P en cm



A



B

Fig. II-5

de Hg y λ , en $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Se ha considerado válido un ensayo cuando, para una misma presión aplicada, el valor de $E-E_0$ es el mismo, tanto si el líquido circula tanto en un sentido como en el inverso. Es decir, cuando la relación $(E-E_0)/P$ es constante, independientemente del sentido del flujo. La diferencia de presión establecida a ambos lados del tabique mineral ha sido siempre próxima a 30 cm/Hg, valor considerado idóneo, de acuerdo con la resistencia mecánica del diafragma poroso y con el valor del potencial eléctrico desarrollado.

El tiempo de acondicionamiento del mineral con la disolución con la que se realizan las experiencias de potencial de flujo fue siempre de 24 horas, valor estimado de equilibrio, de acuerdo con las experiencias de cinética realizadas previamente, y que se describen en el Capítulo III de esta Memoria.

II. 2.2. ADSORCION EN LA INTERFASE SOLIDO/LIQUIDO.

El dispositivo experimental utilizado (Fig. II-6), así como el método seguido para la obtención de las isotermas de adsorción, se ha descrito en otro trabajo (Bruque, 1977). No obstante, en el presente trabajo se realizaron algunas modificaciones que mejoraban la prestación del dispositivo. Así, el eje del baño, o cubeta, de adsorción se sustituyó por otro idéntico de acero inoxidable al que, además de acoplarse las pinzas para sujetar las células de adsorción, se fijaron otras de mayor tamaño, para alojar frascos de mayor capacidad en los que

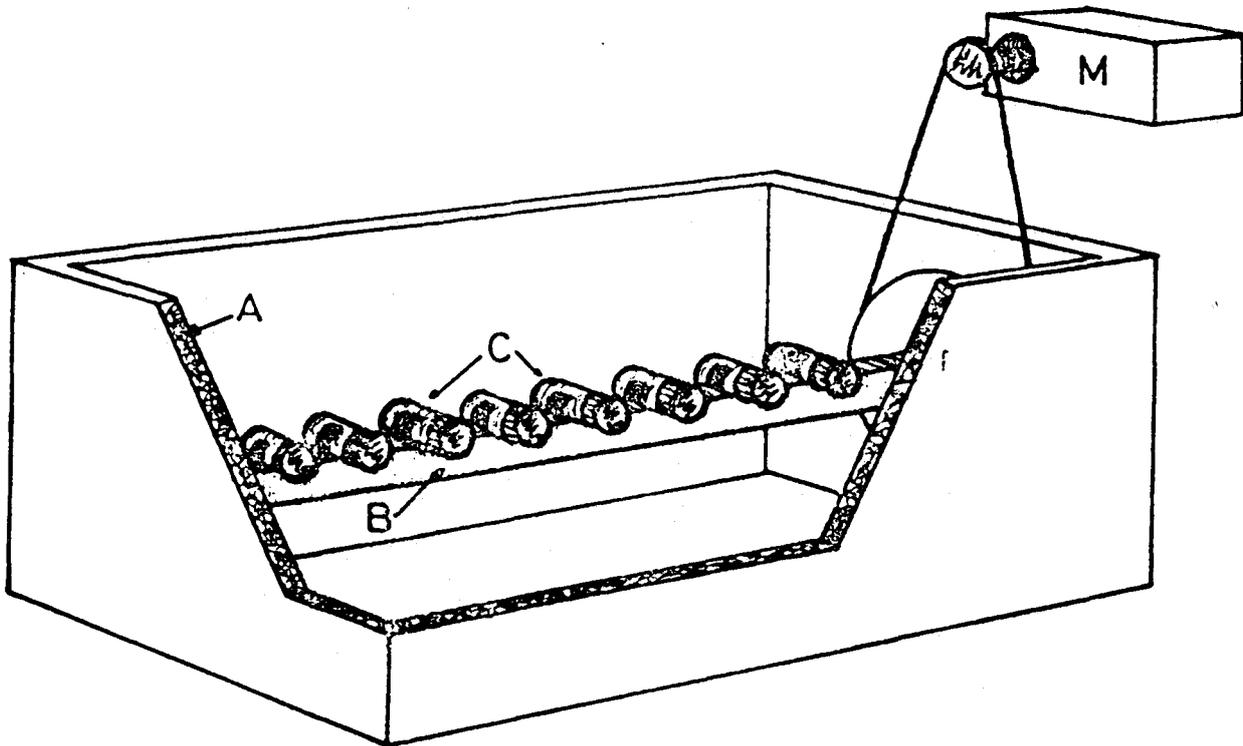


Fig. II-6 Dispositivo experimental para la adsorción en la interfase Sólido/líquido. A, poliestireno expandido; B, eje de acero inoxidable; C, células de adsorción; M, motor de velocidad regulable.

se acondiciona el mineral con la disolución para las experiencias de medida potencial de flujo. El motor se sustituyó por otro, trifásico, con caja reductora y un regulador de velocidad electrónico VARLEK modelo E 120/0.37 kW.

La temperatura del baño se controló mediante un termostato electrónico (CRISON thermometer 242) que emplea una sonda de platino, modelo PT100, tipo C.

En cuanto al procedimiento seguido en las experiencias de adsorción, 4 g de mineral, de la fracción 40-90 μm , se colocan en las células de adsorción, a la que se agregó 30 ml de disolución, previamente ajustada al pH deseado. Las células, así preparadas, una vez cerradas, se fijaron al eje del baño de adsorción, que giraba a velocidad regulable, procurando la formación de una dispersión de partículas lo más homogéneas posible. Trascorridas 24 horas se sacan las células del baño y se filtra la disolución, para su análisis.

Si es C_0 la concentración inicial de adsorbato en la disolución y C_e es la concentración final, de equilibrio, entre la disolución y la fase superficial adsorbida por el mineral, la cantidad adsorbida será $C_0 - C_e$. El problema experimental se centra, pues, en la determinación de C_e con la mayor exactitud posible.

II. 2.2.1. Determinación de la concentración de equilibrio por colorimetría

Este método ha sido empleado para la determinación de la concentración de disoluciones acuosas de SDS y de los alquilsulfonatos de sodio utilizados en este

trabajo. De entre los diversos métodos existentes, hemos empleado el de Jones (1945) que, aunque tedioso en su realización, da resultados satisfactorios. Digamos sin embargo, que en principio hicimos ensayos con el método de Pobiner y Hoffman (1982), aconsejado por estos autores para tensioactivos del tipo que comentamos.

Este método, en principio, presenta la ventaja sobre otros de no tenerse que llevar a cabo repetidas extracciones (como ocurre en el método del azul de metileno, de Jones). A pesar de lo afirmado por los autores, diversas pruebas, realizadas tanto en las condiciones que el método prescribía como en otras diferentes, arrojaron siempre resultados insatisfactorios, por lo que este procedimiento hubo de ser abandonado en el presente trabajo.

METODO OPERATIVO: Se toma un volumen de disolución acuosa que contenga entre 0.1 y 0.4 mg de tensioactivo y se completa hasta 20 cm³ con agua desionizada. Se neutraliza y luego se añaden 4 gotas de HCl 6N. Se agrega 1 cm³ de disolución acuosa de azul de metileno al 0.1 % y 30 de cloroformo y se agita el conjunto durante 1 minuto. Después se traslada todo a un embudo de decantación y se deja reposar durante 5 minutos. Decantada la fase orgánica, se añaden 20 cm³ de agua desionizada y se agita de nuevo durante 1 minuto, llevándose posteriormente a un embudo de decantación. Se filtra la fase orgánica a través de un tapón de algodón y se recoge el filtrado en un matraz aforado de 100 cm³ de capacidad. A la fase acuosa restante se le realizan tres extracciones adicionales en la forma descrita anteriormente. Posteriormente, se lava el tapón de algodón con cloroformo hasta completar los 100 cm³ de capacidad

del matraz aforado. Finalmente, se determina la transmitancia de la disolución orgánica (en este trabajo, mediante un espectrofotómetro Bausch & Lomb, modelo Spectronic 70), a una longitud de onda de 652 nm, empleando una célula de 1 cm de camino óptico y un blanco preparado en forma idéntica a la descrita para la disolución de tensioactivo.

II. 2.2.2. Determinación de la concentración de equilibrio por colorimetría infrarroja

Para la determinación de la concentración de disoluciones acuosas de los cloruros de alquilamonio hemos utilizado un método de análisis cuantitativo, mediante espectrofotometría infrarroja, basado en el descrito por Kim y Plitt (1975) y optimizado, para el rango de concentraciones 5×10^{-6} hasta 10^{-3} kmol/m³, por Perea (1981).

El espectrofotómetro utilizado ha sido un Zeiss, IMR 16, de doble haz, de balance óptico nulo y que cubre la gama de longitudes de onda de 2.5 a 16 μ m (4000 a 625 cm^{-1}). La resolución del espectro es de 10 cm^{-1} /mm para el rango de número de ondas de 4000-2000 cm^{-1} , y de 5 cm^{-1} /mm para el rango de 2000 a 625 cm^{-1} . La ganancia del amplificador se ha mantenido en un valor bajo con objeto de disminuir el ruido de fondo. Para la determinación cuantitativa de la concentración hemos utilizado exclusivamente la banda de absorción que aparece a 2850 cm^{-1} , debido a que es la que mejor cumple la ley de Lambert-Beer. Para medir la absorbancia hemos empleado el método de la línea base, por ser ésta la técnica más adecuada para obtener valores de absorbancia proporcionales a la concentración de los componentes que se analizan (Zichy, 1972; Olsen, 1975).

METODO OPERATIVO: Se toman 25 cm³ de disolución de cloruro de alquilamonio a analizar y se ajusta el pH a un valor en torno a 11. Se añaden 2 cm³ de tetracloruro de carbono, agitándose el conjunto intensamente durante cinco horas (hemos diseñado y construido para ello un agitador oscilante, robusto, que soporta sin daños y tiempos largos de funcionamiento a la velocidad requerida y además puede agitar 22 muestras simultáneamente. Está provisto de un motor trifásico y un regulador electrónico de velocidad VARLEk E120). A continuación se pone la mezcla en un embudo de decantación y, después de haberla dejado reposar 30 minutos, se extrae la fase orgánica. Por último, utilizando una célula de líquidos con ventana de fluorita y con un paso óptico de 1 mm, se obtiene el espectro diferencial de la disolución de alquilamina en tetracloruro de carbono.

II. 2.2.3. Calibrado de los métodos de análisis

El calibrado de los dos métodos analíticos descritos anteriormente se ha realizado mediante los correspondientes métodos espectrofotométricos, a partir de muestras de disolución, de concentración conocida. En el caso de los dos tipos de tensioactivos aniónicos, se ha representado gráficamente la absorbancia de la muestra utilizada (A) frente a la masa (M), en mg, de tensioactivo presente en ella. Para los cloruros de alquilamonio se ha representado la adsorbancia en función de la concen-

tración de colector, C, en $(\text{kmol}/\text{m}^3) \times 10^4$.

Las Figs. II-7-9 muestran ambas representaciones y en la Tabla II-3 se dan las ecuaciones de las rectas de ajuste, obtenidas por el método de mínimos cuadrados.

Tabla II-3

DSS	$A=(0.15 \pm 0.27) + (2.11 \pm 0.01)m$
SDS	$A=(0.08 \pm 0.08) + (1.96 \pm 0.29)m$
C1DA	$A=(0.019 \pm 0.0083) + (253.98 \pm 11.50)C$
C2DA	$A=(0.021 \pm 0.007) + (323.83 \pm 10.21)C$
C4DA	$A=(0.0092 \pm 0.0056) + (529.91 \pm 19.68)C$

II. 2.2.3. Densidad de adsorción, y su error experimental

Para representar las isotermas de adsorción hemos utilizado el plano Γ_m (densidad de adsorción de tensioactivo, expresada en moles por gramo de adsorbente), $\log C_e$ en lugar del plano θ (grado, o fracción recubrimiento), $\log C_e$, ya que el empleo de θ introduce un parámetro suplementario, A_o , área del grupo polar de la molécula de tensioactivo, cuya estimación suele ser ambigua.

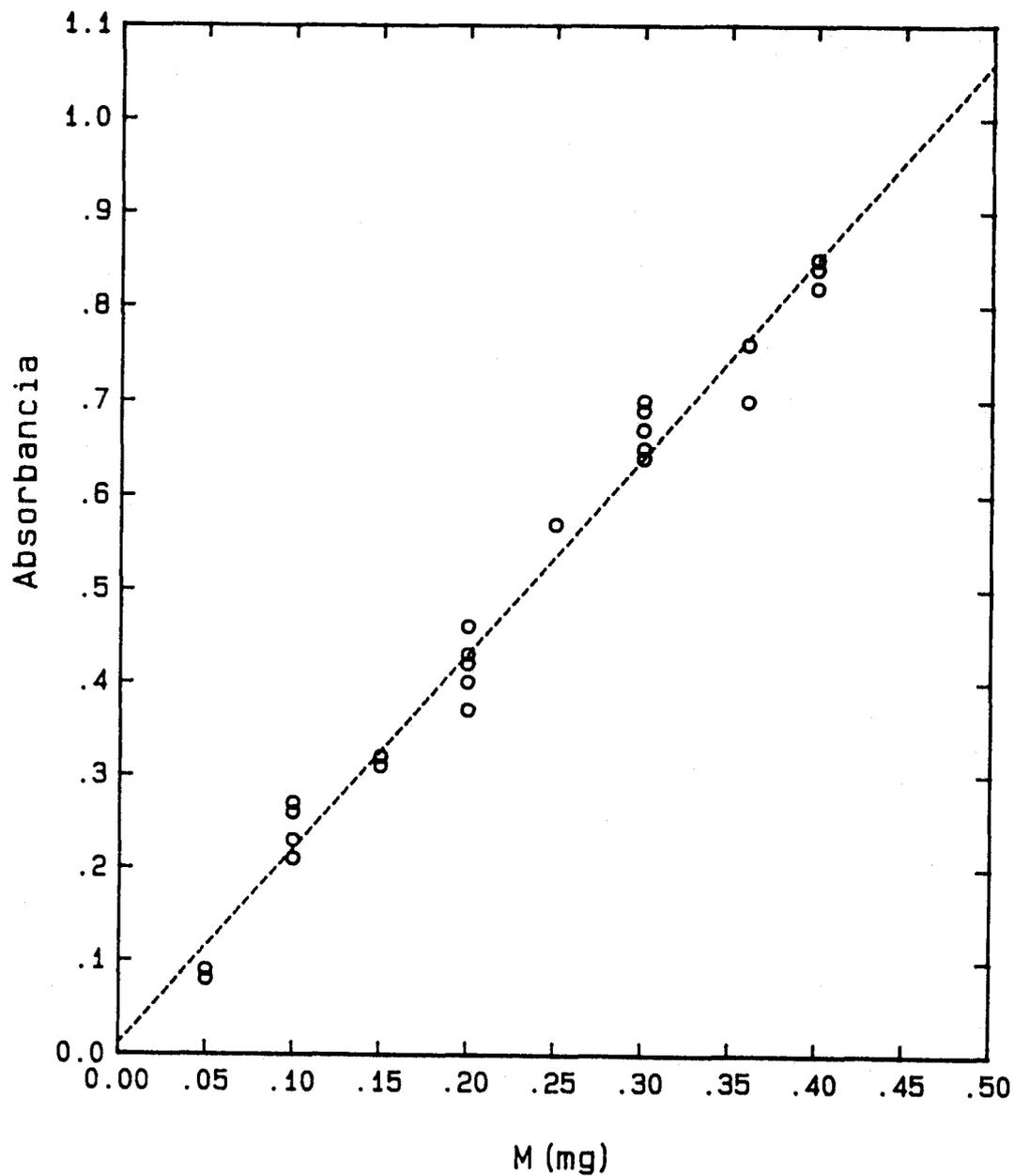


Fig. II-7. Rectas de calibrado para la determinación, mediante colorimetría, de la concentración de equilibrio del DSS.

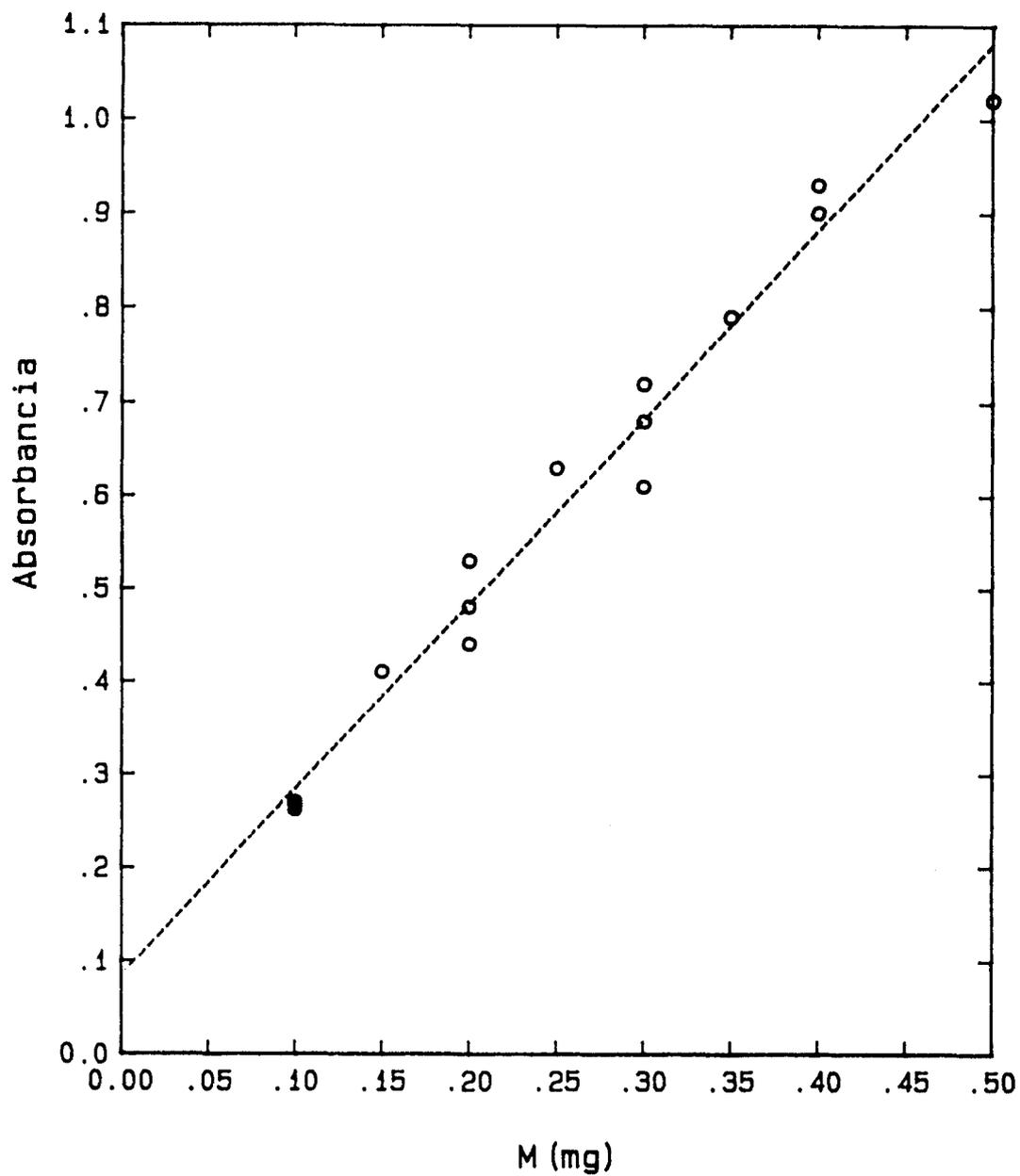


Fig. II-8. Rectas de calibrado para la determinación, mediante colorimetría, de la concentración de equilibrio del SDS.

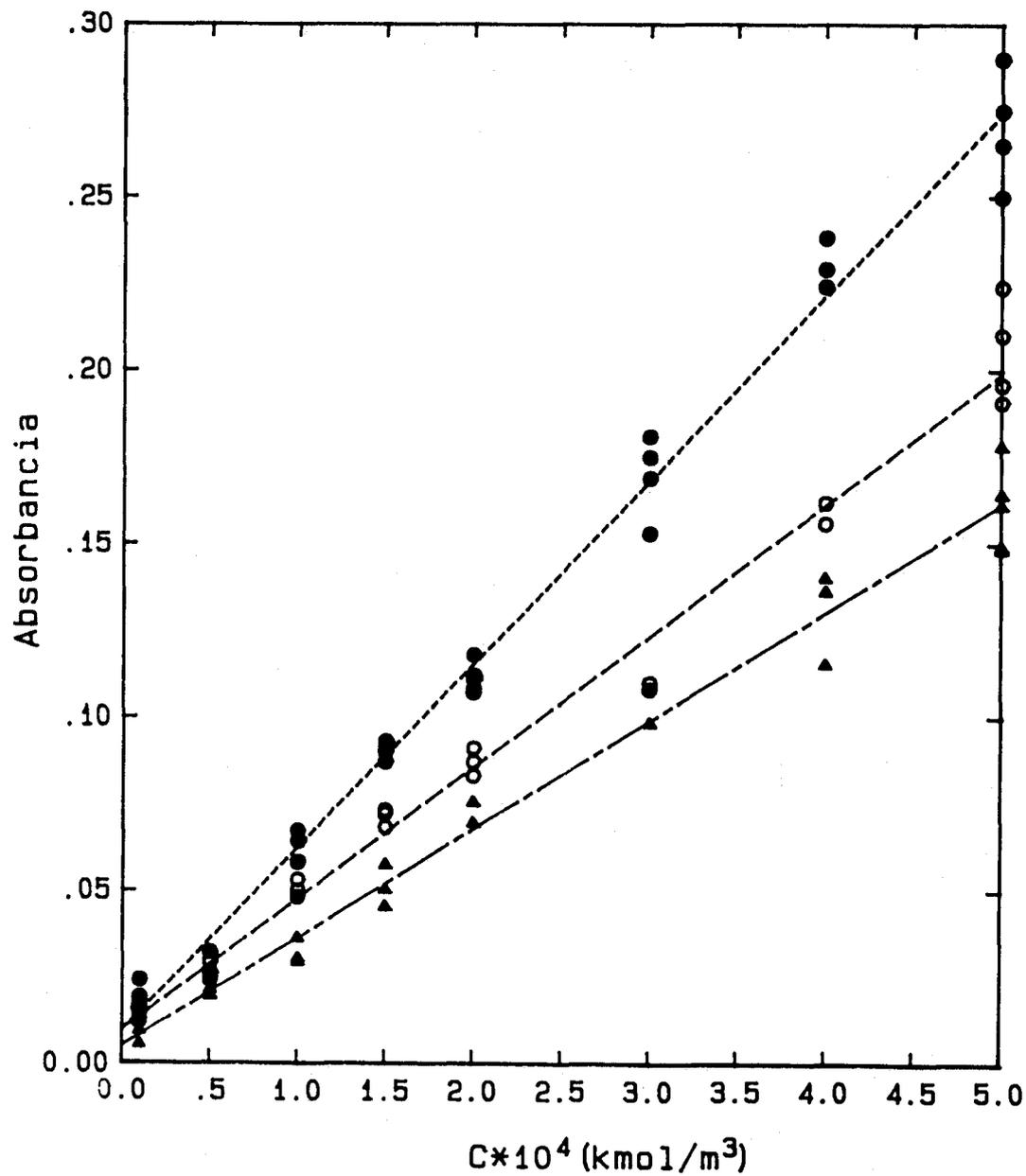


Fig. II-9. Rectas de calibrado para la determinación, mediante espectroscopía infrarroja, de la concentración de equilibrio de los cloruros de alquilamonio; ● C1DA, ○ C2DA y ▲ C4DA.

La densidad de adsorción, Γ_m , se calcula mediante la expresión:

$$\Gamma_m = \frac{V}{1000 m} (C_o - C_e) \quad (\text{II-6})$$

donde V es el volumen de disolución, en cm^3 , m la masa de mineral, en gramos, y C_o y C_e las disoluciones de tensioactivo en disolución, inicial y de equilibrio, respectivamente, en kmol/m^3 . Los valores de C_e se obtienen de las rectas de calibrado, a partir de la absorbancia determinada experimentalmente. Haciendo uso de la teoría de la regresión estadística (Dixon y Mossey, 1965) se puede estimar el error de C_e resultando éste ser menor o igual que el 6 % para los tensioactivos aniónicos y que el 7.5 % para los de tipo catiónico. De la expresión de Γ_m , es claro que los valores máximos de error se obtendrán en el dominio de pequeñas densidades de adsorción.

II. 2.3. ADSORCION EN LA INTERFASE AIRE/DISOLUCION

El estudio experimental de la interfase aire/disolución se ha realizado mediante determinaciones controladas de la tensión superficial de disoluciones acuosas de los diferentes tensioactivos ensayados. Para la realización de estas determinaciones, se ha diseñado, construido y puesto a punto un dispositivo automático de medida de tensión superficial, basado en el método clásico del anillo de Lecomte du Nöuy (1919).

II. 2.3.1. Fundamentos y aplicabilidad del tensiómetro de anillo

La aplicabilidad del método de du Nouy para la medida de tensión superficial de disoluciones de tensioactivo es todavía objeto de discusión. Así, Padday y Rusell (1960) y Boucher et al. (1967) afirman que no proporciona resultados reproducibles, al menos con los surfactantes con los que ellos han trabajado, aunque es bien conocida su idoneidad para líquidos puros. Presenta, sin embargo, una serie de ventajas en relación a otros métodos, que hacen de éste el más aconsejable a la hora de automatizarlo. Por otro lado, Mankovich (1968) mantiene que este método, si se tienen en cuenta precauciones "bien conocidas" es capaz de suministrar resultados reproducibles. Las precauciones a que se refiere Mankovich, así como también algunos otros autores, deben ir encaminadas a considerar y paliar los siguientes efectos:

a) El envejecimiento de la superficie. Se han citado tiempos, incluso del orden de semanas, para alcanzar valores estacionarios de tensión superficial cuando se trabaja con disoluciones de determinados surfactantes. Este hecho se ha interpretado (Lukenheimer y Wantkee, 1981; Matijevec et al., 1966; Nutting et al., 1940; Powney, 1935; Reed y Tartar, 1936; Tajima et al., 1970) como debido a la existencia de una barrera de potencial entre las moléculas alquílicas adsorbidas en la superficie y la capa eléctrica difusa formada por los contraiones, barrera tanto

más intensa cuanto mayor sea la concentración de iones alquílicos en la superficie, siendo cero su altura inicial. En la Fig. II-10 se muestra esquemáticamente esta interacción.

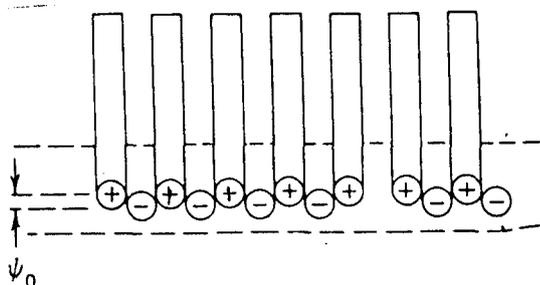


Fig. II-10. Empaquetada de Langmuir.

b) La relación entre el diámetro del anillo y el del recipiente de medida, la hidrofobicidad del mismo, y la altura de la superficie de la disolución respecto a la del borde de la célula, son factores que fueron analizados por Lukenheimer y Wantkee (1981), sugiriendo en tal estudio las condiciones experimentales en las que aquellos efectos se minimizan.

c) La relación entre el radio del anillo y el del hilo metálico con que éste se construye es también un factor a considerar. Gifford (1978) ha calculado un factor de corrección, en función del ángulo de contacto entre el menisco del líquido y el anillo, parámetro que no quedó recogido en la rigurosa teoría sobre el tensiómetro de anillo publicada recientemente por Huh y Mason (1975), los cuales confirman la necesidad e incluso mejoran el factor de corrección encontrado por Harkins y Jordan (1930).

Una vez examinada la aplicabilidad del

método y las circunstancias particulares de los sistemas empleados en este trabajo, así como el hecho de que numerosos autores han empleado este método (del anillo), obteniendo resultados acordes con los obtenidos mediante otros métodos, como el del peso de la gota, hemos considerado que el método del anillo es el idóneo para nuestros objetivos.

II. 2.3.2. Dispositivo de medida automática de tensión superficial

Existen en el mercado varios dispositivos automáticos para la determinación de la tensión superficial de líquidos (Lauda-tensiometer, 1969; Krus-tensiometer 1979). Estos dispositivos, adecuados para líquidos puros, no lo son tanto cuando se trabaja con disoluciones de tensioactivos, por cuanto que no incluyen en su automatización las operaciones específicas necesarias para la medida de γ en estos casos. Por esta razón, hemos abordado en este trabajo el diseño y construcción de un dispositivo totalmente automático y puesto a punto un método de medida de γ para disoluciones de tensioactivos que nos proponíamos cumpliera los siguientes objetivos: a) versatilidad en el sensor de medida (anillo, placa de Wihelmi, esfera, cono, estribo); b) facilidad de programación, control de posición y tiempo; c) posibilidad de gobierno automático de dispositivos periféricos; d) reproducibilidad; e) buen control del tiempo de envejecimiento de la superficie.

Tras algunas experiencias realizadas con un programa específico para este propósito, hemos medido³ la tensión superficial de una disolución 5×10^{-3} kmol/m

de dodecilsulfato de sodio con 10^{-2} kmol/m³ de ClNa a 298.15 K durante un tiempo de 3250 minutos (Fig. II-11). Se observa en ella que, ni aún al cabo de este tiempo, la tensión superficial alcanza un valor constante de equilibrio. Este hecho motivó el introducir modificaciones en el método experimental, que se describen más adelante, en el sentido de renovar la superficie de la disolución previamente a la realización de cada determinación de la tensión superficial.

II. 2.3.2.1. Dispositivo

Consta de los siguientes elementos:

1.- Célula de medida (Fig. II-12), diseñada por nosotros y construida en vidrio Pyrex por Afora, S.A.. Las dimensiones, 140 mm de diámetro por 80 mm de altura, evitan los efectos de pared y de bordes descritos por Lukenheimer y Wantkee (1981), y Furlong y Hartland, (1979). La célula posee dobles paredes para permitir el flujo de agua previamente termostatada a la temperatura de trabajo, en todos los casos 298.15 K. Dispone de una tapa, igualmente de dobles paredes, en la que se han practicado unos orificios pasantes para el acceso al interior del termómetro y demás dispositivos y para que pase el hilo de seda del que pende el anillo. El cierre de la célula se efectúa mediante una junta tórica y un sistema de resortes que aseguran el ajuste perfecto entre la tapa y la célula propiamente dicha.

2.- Sensor de medida, de tipo anillo, suministrado por Kruss (RFA), construido con hilo de aleación Pt-Ir (80 % Pt; 20 % Ir) de sección 0.1 mm^2 . El radio del anillo es 9.536 mm. El diámetro del mismo se midió con un microscopio de trazas, Carl Zeiss, de 0.001 mm de resolución.

015 5E-3 SDS

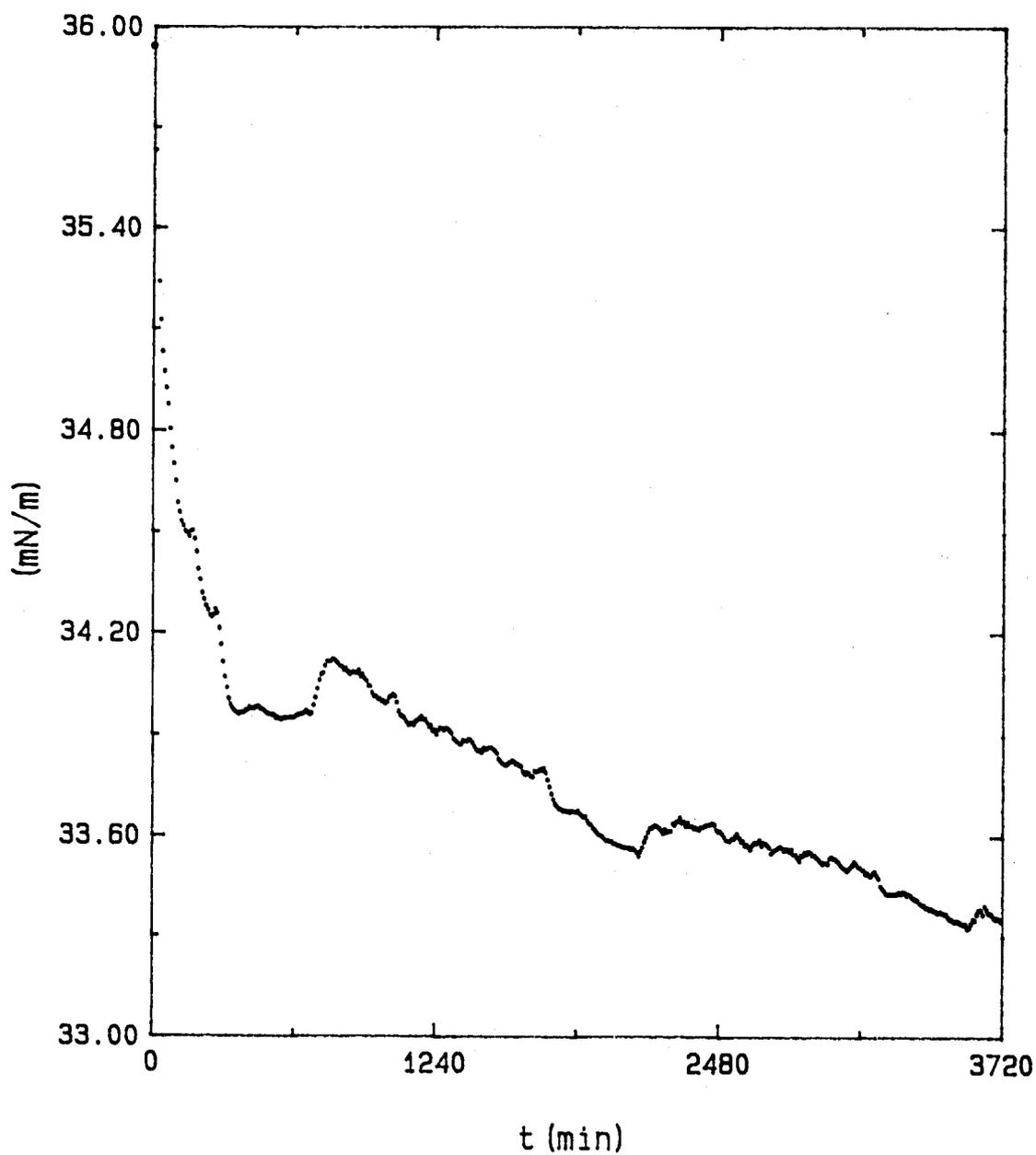


Fig. II-11. Tensión superficial en función del tiempo para una concentración de 5×10^{-3} kmol/m³ de SDS.

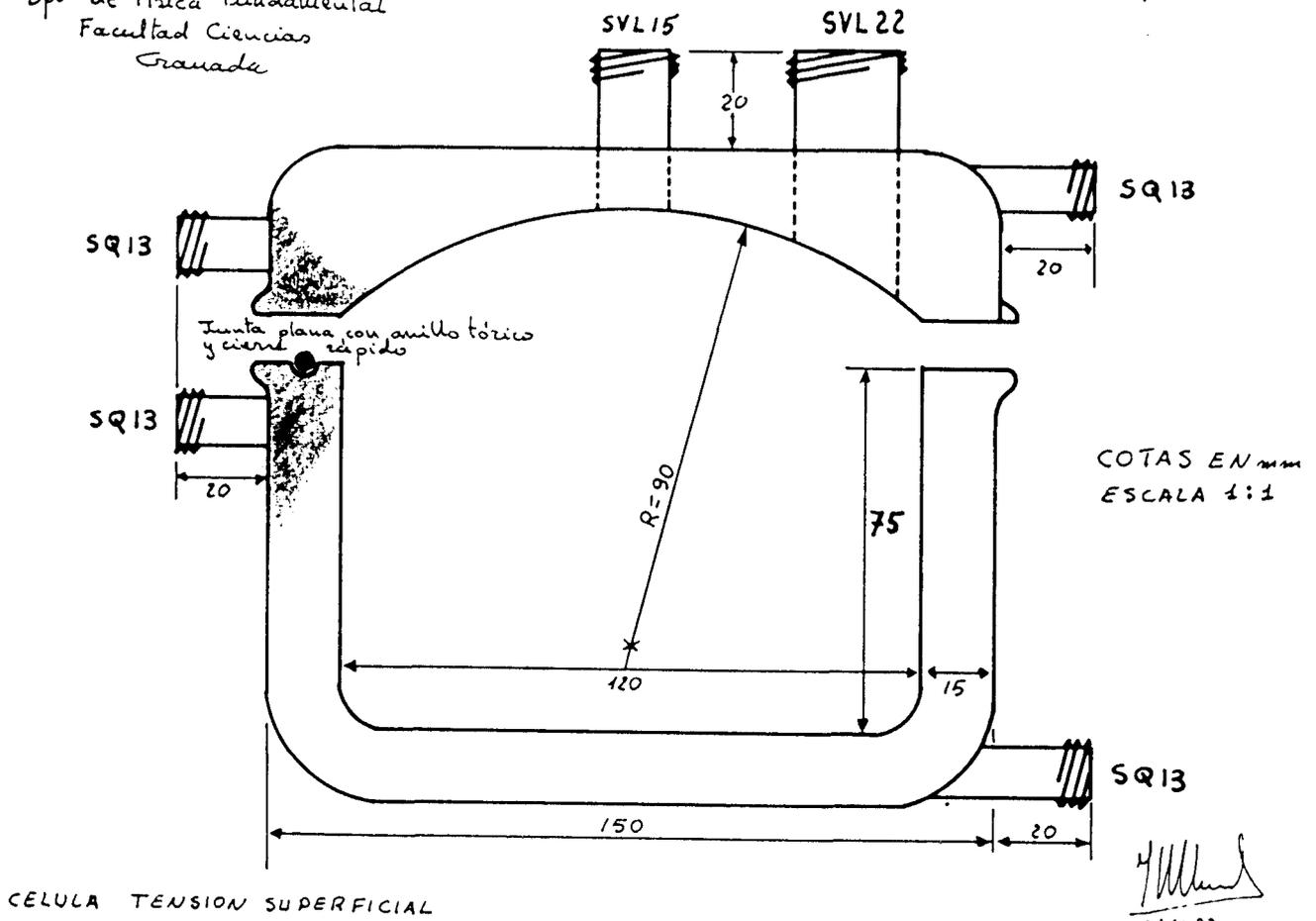


Fig. II-12. Célula de medida de tensión superficial.

3.- Balanza semimicro Mettler AE 163, utilizada como instrumento de medida de la tensión, siempre en el rango de 30 g, con una sensibilidad de 0.00001 g. Dispone de una interfase RS 232 para su conexión como periférico del ordenador.

4.- Dispositivo micrométrico para el desplazamiento de la célula, compuesto por una bancada de fundición, colocada en posición vertical en la que se desliza el soporte de la célula, construido en acero inoxidable. Dicho soporte está contra pesado al otro lado de la bancada con el fin de compensar holguras y regular la velocidad. El desplazamiento de la célula se realiza a una velocidad de 2 mm/minuto, con ayuda de un motor de inducción (Orient Motor Co., Japon) trifásico de 10 V.A.. Todo este conjunto, así como la balanza, se colocan en una mesa especialmente diseñada (Fig. II-13) para evitar vibraciones y servir como soporte rígido a los distintos elementos. A su vez, todo el equipo está situado en un local situado en el sótano de la Facultad de Ciencias, aislado de vibraciones y con una instalación de aire acondicionado y filtrado que mantiene la temperatura de la habitación a 298 ± 1 K.

6.- Dispositivo de succión de líquidos, que consta de un aspirador (Ordisi) que acaba en un tubo de vidrio de 2 mm de diámetro interno, encargado de succionar la superficie "envejecida", siguiendo el método operativo de Bartholome y Shäfer (1950). La distancia relativa (altura) entre el extremo de este tubo y el anillo se controla por medio de un tornillo de paso fino y se mantiene fija a lo largo de toda la experiencia. Variando esta distancia fijamos la tensión de partida en cada medida, que normalmente regulamos en torno a un 75 % de la tensión máxima con el fin de evitar deformaciones excesivamente grandes de la superficie. Por otra parte, esta operación limpia la super-

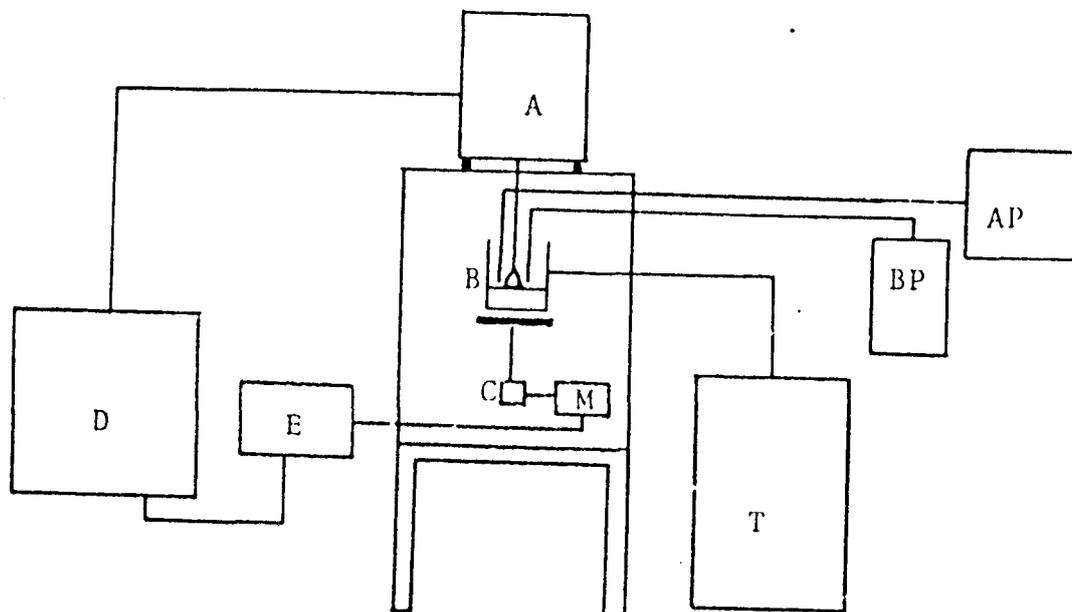


Fig. II-13. Diagrama de bloques del dispositivo de medida de tensión superficial.

ficie de espumas y burbujas que se pudieran formar en el proceso de llenado.

7.- Dispositivo para la adición de disolución a la célula, compuesto por una bomba peristáltica (Eyela) y un recipiente termostatizado que sirve de almacén de disolución. La adición de líquido se efectúa lentamente y tiene dos objetivos: a) por una parte, mantener el mismo nivel de disolución (Lukemheimer y Wantkee, 1981), b) por otra, restaurar en el seno de la disolución la concentración de partida, ya que si en una serie de medidas de γ (aproximadamente 20), realizamos en cada determinación succiones de la capa superficial, enriquecida en moléculas de surfactante, se producirá un empobrecimiento progresivo de la concentración de surfactante en disolución.

8.- Microordenador HP 86, que recibe y procesa los datos provenientes de la balanza y gobierna los periféricos: una unidad 3421A (Data acquisition/unit), que invierte la dirección del motor y conecta o desconecta los dispositivos de succión o relleno.

Por otra parte, es bien conocido el hecho de que cantidades insignificantes de impurezas, del orden de partes por millón, tienen un efecto notable sobre la tensión superficial de disoluciones de tensioactivos. De ahí que todo esmero en la limpieza de los distintos elementos componentes que entran en contacto con la disolución no sea excesivo. Para ello, se usó mezcla crómica para el lavado del material de vidrio, enjuagando después con abundante agua y finalmente con agua desionizada, no utilizando nunca detergentes de ningún tipo.

En lo que se refiere al anillo utilizado como elemento sensor en las medidas de γ , se introduce, para su limpieza, en SO_4H_2 caliente y se lava después con abundante agua desionizada, para finalmente ponerlo en

contacto durante algún tiempo con la misma disolución que se empleará en las medidas.

II. 2.3.2.2. Método operativo

Una vez preparada la disolución que se va a estudiar, se llena con ella el recipiente almacén y la célula, previamente colocados ambos en el dispositivo de medida. Tras un tiempo de termostatación (de una a tres horas), tiempo suficiente para alcanzar la temperatura de trabajo, se procede a la medida de la tensión. Esta se realiza según el método que se esquematiza en el diagrama de la Fig. II-14.

II. 2.3.2.3. Cálculo de γ y de su error

La tensión superficial, en mNm^{-1} , se obtiene mediante la ecuación:

$$\gamma = \frac{T_{\text{max}} \cdot 980}{2L} \cdot F = \gamma_m \cdot F \quad (\text{II-7})$$

donde T_{max} es el valor máximo de la lectura de la balanza en g, L la longitud de la circunferencia del anillo y F el factor de corrección de Harkins Jordan (1930). Este factor, que se encuentra tabulado en la Tabla II-4, es función de R^3/V donde R es el radio del anillo y V el "volumen del menisco" ("lamella"). Este cociente se calcula como sigue: si ρ es la densidad de la disolución y γ_m es la fuerza que se ejerce en el anillo, se define K como:

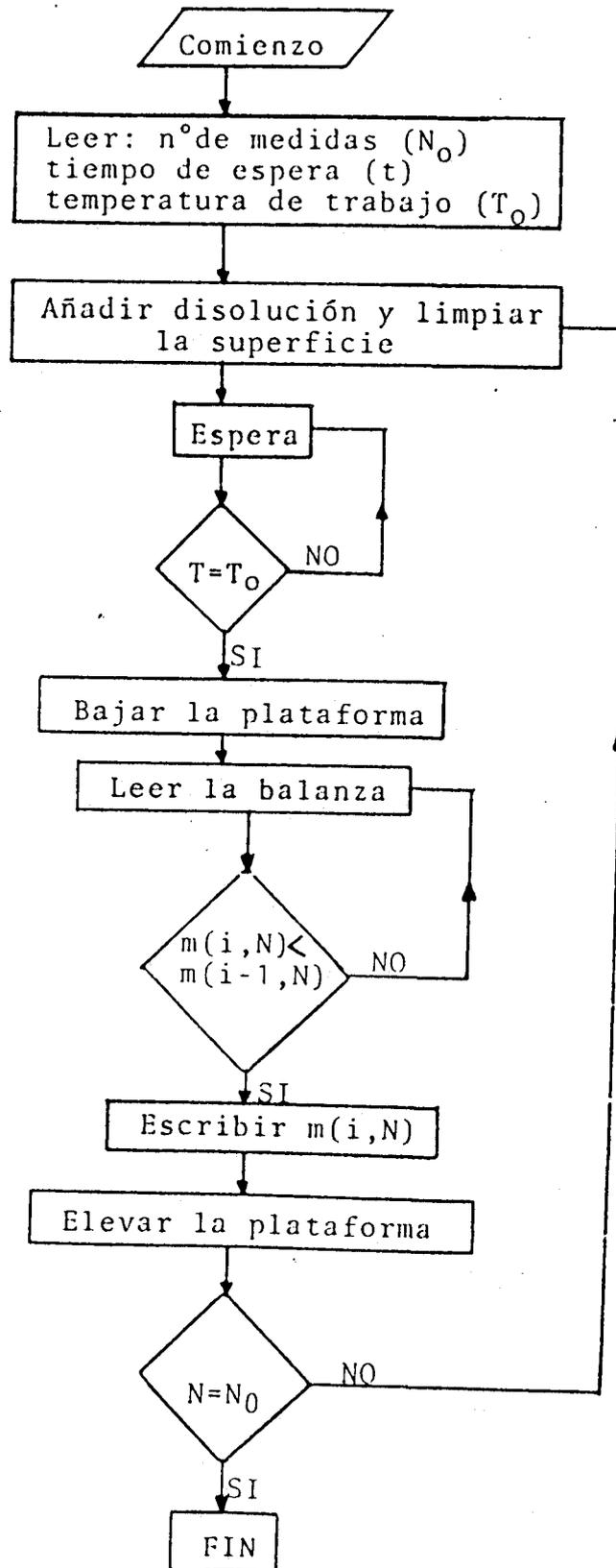


Fig. II-14. Diagrama de flujo en el que indicamos el método operativo seguido en las determinaciones de la tensión superficial.

$\frac{R^3}{V}$	F	$\frac{R^3}{V}$	F	$\frac{R^3}{V}$	F
0,40	1,016	0,72	0,957	1,70	0,895
0,41	1,013	0,74	0,955	1,75	0,893
0,42	1,010	0,76	0,953	1,80	0,891
0,43	1,007	0,78	0,951	1,85	0,889
0,44	1,005	0,80	0,949	1,90	0,888
0,45	1,002	0,82	0,947	1,95	0,886
0,46	1,000	0,84	0,946	2,00	0,884
0,47	0,998	0,86	0,944	2,1	0,881
0,48	0,995	0,88	0,942	2,2	0,879
0,49	0,993	0,90	0,940	2,3	0,876
0,50	0,991	0,92	0,939	2,4	0,873
0,51	0,989	0,94	0,937	2,5	0,870
0,52	0,987	0,96	0,936	2,6	0,868
0,53	0,985	0,98	0,934	2,7	0,865
0,54	0,983	1,00	0,933	2,8	0,862
0,55	0,981	1,05	0,929	2,9	0,860
0,56	0,980	1,10	0,925	3,0	0,858
0,57	0,978	1,15	0,922	3,1	0,855
0,58	0,976	1,20	0,920	3,2	0,853
0,59	0,975	1,25	0,916	3,3	0,851
0,60	0,973	1,30	0,914	3,4	0,849
0,62	0,970	1,35	0,911	3,5	0,847
0,64	0,968	1,40	0,909		
0,66	0,965	1,45	0,906		
0,68	0,963	1,50	0,904		
0,70	0,960	1,55	0,901		
		1,60	0,899		
		1,65	0,897		

Tabla II-4. Factor de conversión de Harkins-Jordan.

$$K = 4\pi R (\gamma_m) \quad (\text{II-8})$$

obteniéndose V mediante:

$$V = \frac{K}{\rho} = 0.0122 \frac{\gamma_m}{\rho} \quad (\text{II-9})$$

y así:

$$\frac{R^3}{V} = 71.27 \frac{\rho}{\gamma_m} \left[\frac{\text{g/cm}^3}{\text{dyn/cm}} \right] \quad (\text{II-10})$$

Una vez calculado R^3/V , de la Tabla II-4 obtenemos el correspondiente factor de corrección F.

Un análisis elemental de los errores implicados permite considerar un error absoluto medio de 0.05 mN/m para la tensión superficial de las disoluciones estudiadas en este trabajo.

En cuanto a la reproducibilidad del método aquí propuesto, hay que decir que las diferencias entre las distintas medidas de γ para una disolución dada en las mismas condiciones experimentales fueron casi siempre menores que el error instrumental mencionado. En la Fig. II-15 mostramos de nuevo la variación de γ con el tiempo para la disolución presentada en la Fig. II-16 y la comparamos con la obtenida con nuestro método.

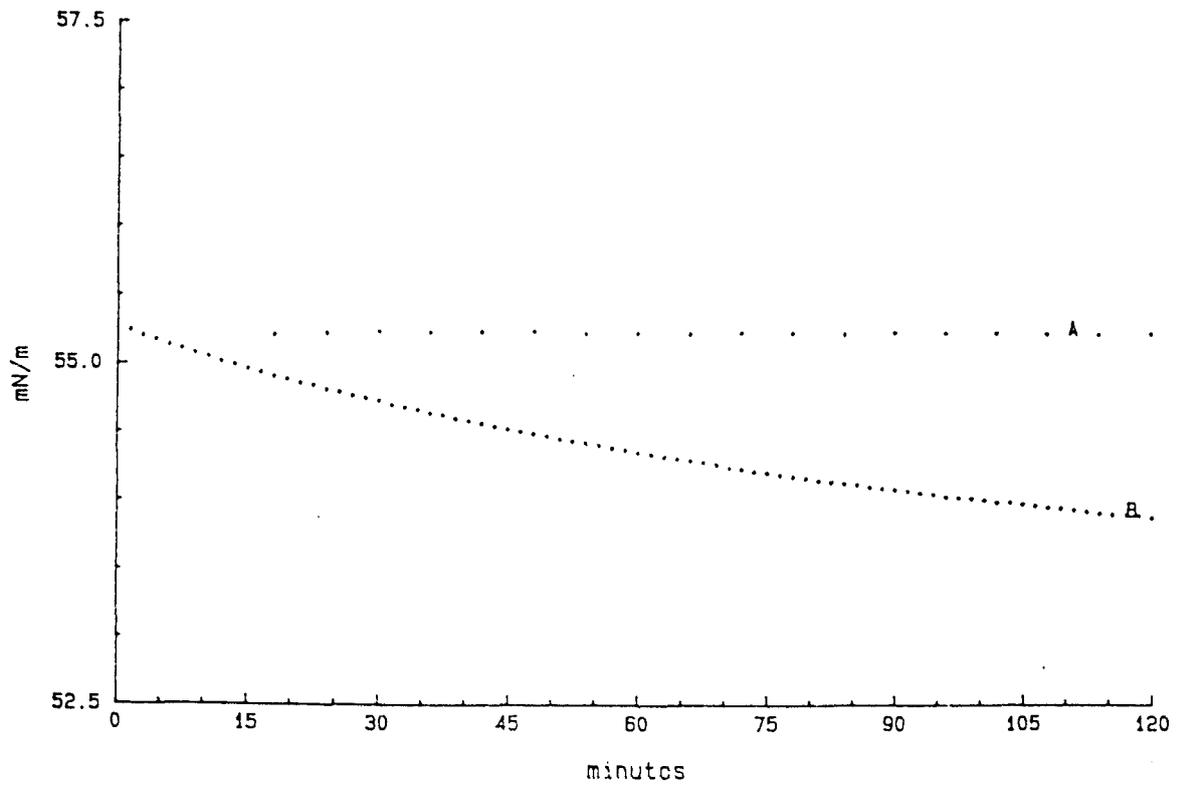


Fig. (II-15). Tensión superficial en función del tiempo: A) método propuesto, B) sin renovación de la capa superficial.

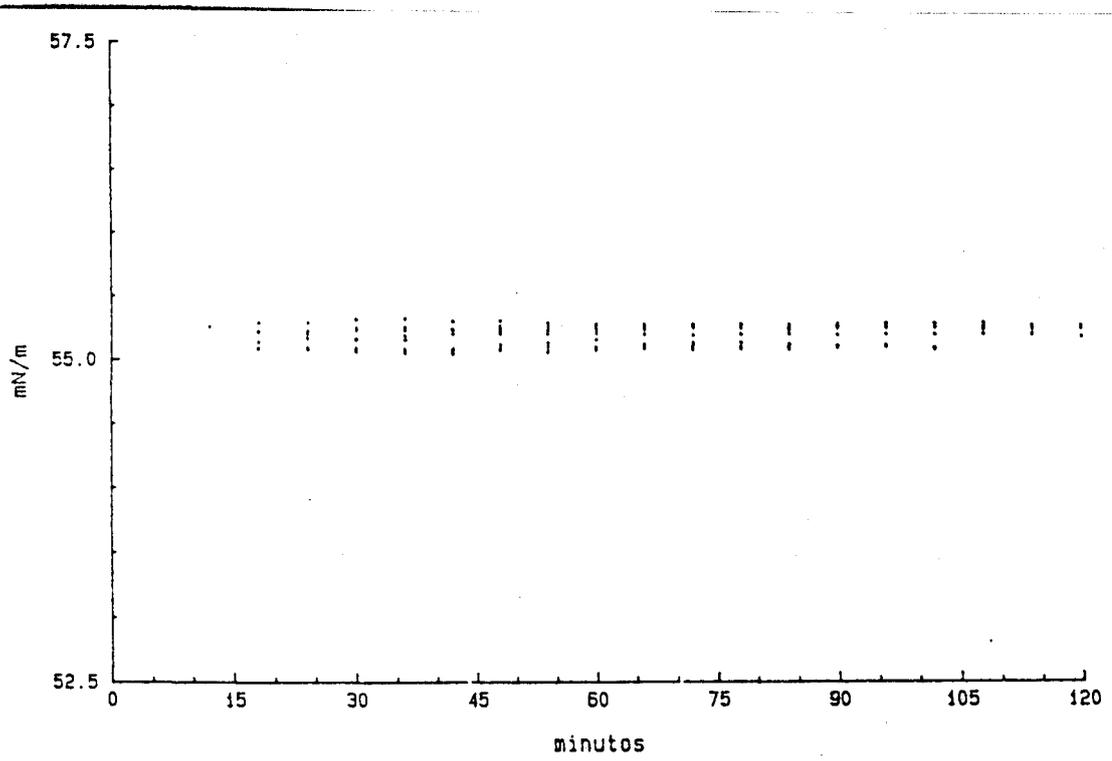


Fig. (II-16). Tensión superficial en función del tiempo para ocho series de determinaciones.

II. 2.4. FLOTACION EN CELULA DE LABORATORIO

En la práctica de la flotación de menas complejas, el problema con el que nos enfrentamos es el de optimizar el efecto de un gran número de variables que la condicionan. Algunas de ellas son muy críticas, y por esta razón es necesario el poder disponer, para su estudio, de un dispositivo experimental que permita el control rígido de cada uno de estos parámetros.

Un dispositivo muy adecuado es el llamado tubo Hallimond, diseñado originalmente por Hallimond (1944-45) y modificado posteriormente, primero por Ewers (Shuterland y Wark; 1955) y luego por Fuerstanau et al. (1957).

II. 2.4.1. Dispositivo experimental y método de medida

En la Fig. II-17 mostramos el esquema general del dispositivo utilizado en las experiencias de flotación. Esencialmente, es idéntico al descrito previamente por Bruque (1977), aunque con algunas modificaciones en el sistema de medida y regulación del flujo de nitrógeno. Esta se realiza mediante un rotámetro (B), conectado inmediatamente a continuación del manómetro regulador de la presión de salida de la bala de nitrógeno (N 47), conectado a una llave de tres vías (3a), una de cuyas salidas se une a un tubo de vidrio con cabeza semiesférica esmerilada, que permite una fácil conexión con el tubo Hallimond y la otra al exterior, para descomprimir la tubería y evitar el golpe de ariete, que provocaría un desalojo del líquido contenido en el tubo

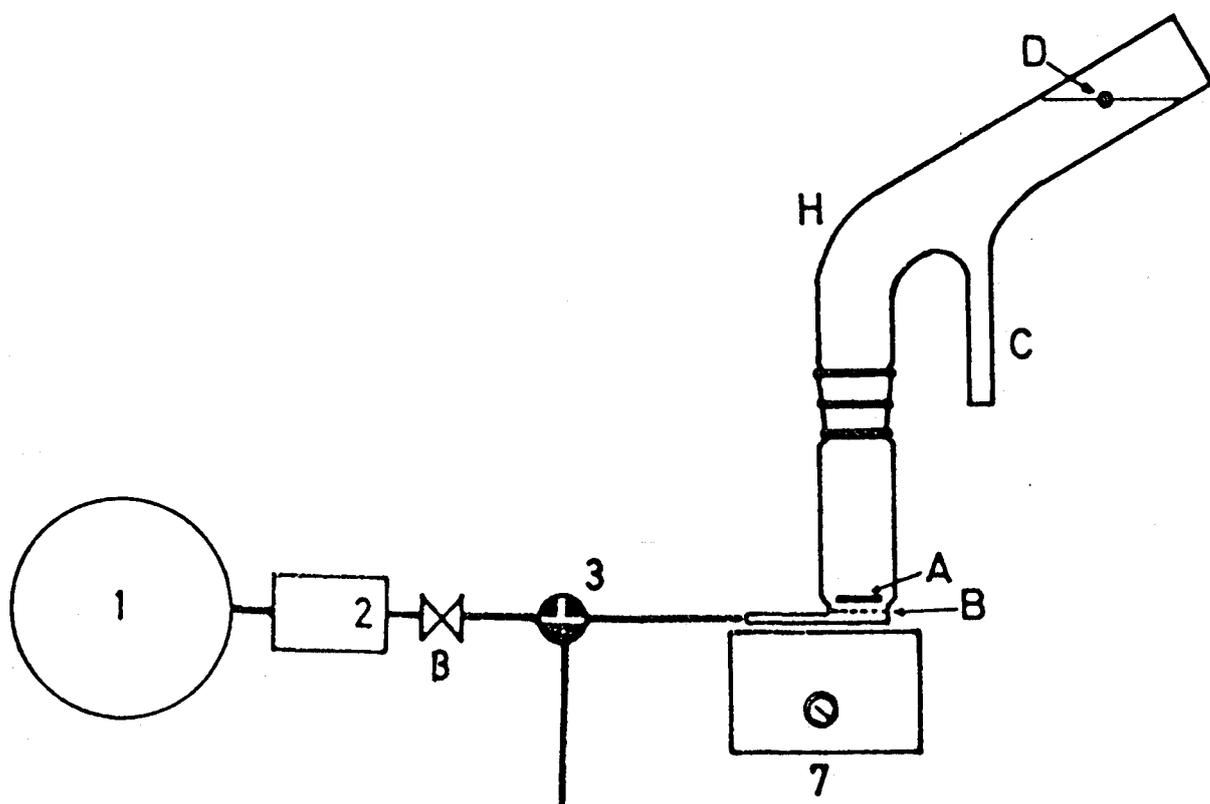


Fig. (II-17). Esquema general del dispositivo utilizado en la realización de las experiencias de flotación donde 1, nitrógeno comprimido; 2 manorreductor; B, válvula de regulación; 7, agitador magnético; A, imán revestido de teflón; B, placa porosa; C, colector del producto flotado; D, nivel de llenado; H, tubo Hallimond.

Hallimond.

El calibrado del régimen de flujo de gas se realizó mediante el procedimiento convencional de medir el tiempo de desalojo de un cierto volumen, conocido, de líquido, del interior de una bureta invertida.

Los parámetros propios del dispositivo de flotación, como son la naturaleza del gas utilizado, porosidad de la placa porosa, forma de agitación, así como las condiciones de trabajo (temperatura, flujo de gas, tiempo de acondicionamiento del mineral con la disolución, tiempo de flotación, etc) se fijan previamente en base a ensayos preliminares (Tabla II-5) y se mantienen constantes a lo largo de la serie de experiencias. Por ello, la información que se obtiene de las mismas es totalmente relativa y de carácter cualitativo.

Las experiencias de nuestros ensayos de flotación son:

masa de muestra, 3 gramos de la fracción 180-200 μ m
tiempo de acondicionamiento, 3 minutos
tiempo de flotacion, 3 minutos
flujo de nitrógeno, 10 litros/hora

Si F es la cantidad de mineral flotada y S la cantida total de mineral introducida en el tubo Hallimond, la recuperación viene dada por:

$$R(\%) = \frac{F}{S} 100 \quad (\text{II-12})$$

Los ensayos de reproducibilidad realizados muestran que el error en la determinación de la cantidad de mineral flotada es como máximo del 5 %.

Tabla II-5

masa inicial (g)								
1			2			3		
ta	tf	R	ta	tf	R	ta	tf	R
	1	19		1	3		1	15
1	2	10	1	2	5	1	2	24
	3	10		3	8		3	30
	1	16		1	6		1	22
2	2	37	2	2	28	2	2	28
	3	14		3	57		3	39
	1	12		1	20		1	11
3	2	40	3	2	34	3	2	35
	3	59		3	46		3	42

(ta) tiempo de acondicionamiento en minutos

(tf) tiempo de flotación en minutos

(R) recuperación de la celestina en %

concentración de colector: 5×10^{-5} kmol/m³ de C2DA

concentración de electrolito: 10^{-2} kmol/m³ de ClNa

pH de la disolución 6.3

III. PROPIEDADES ELECTROKINETICAS

III. PROPIEDADES ELECTROKINETICAS

III. 1. LA CELESTINA EN DISOLUCION

La solubilidad de los minerales es de una gran importancia desde el punto de vista de su influencia sobre cualquier fenómeno que tenga su origen en las propiedades de la interfase mineral/disolución. Así ocurre por ejemplo con los procesos de flotación, íntimamente ligados a la adsorción de los tensioactivos (colectores) en dicha interfase. Asimismo, la composición química de la fase acuosa es fundamental en la determinación del estado de carga eléctrica de la interfase mineral/disolución. Este hecho ha sido repetidas veces puesto de manifiesto en la bibliografía (Blazy et al., 1964a; Houot, 1968; Prédali, 1969; Hanna y Somasundaran, 1967) y hoy se acepta como algo perfectamente establecido.

En todo caso, la celestina es un mineral cuya solubilidad (diez veces mayor que la de la fluorita y unas cincuenta mayor que la de la barita) aunque pequeña, no puede considerarse despreciable en procesos en los que, como la flotación, su efectividad depende de la formación de una capa de moléculas de colector, adsorbidas sobre la superficie del mineral. Por ello hemos prestado especial atención a este aspecto del comportamiento de nuestro mineral en disolución y, en lo que sigue, caracterizaremos cualitativa y cuantitativamente las propiedades derivadas de la solubilidad de la celestina en medio acuoso.

III. 1.1. CINETICA DE DISOLUCION

Debido a la individualidad de cada especie mineralógica, y con objeto de establecer el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio entre el mineral, de una granulometría dada, y la disolución, a unas condiciones también dadas de temperatura, hemos realizado la cinética de disolución de nuestra celestina.

Para ello, hemos estudiado la conductividad eléctrica de una disolución de SO_4Sr sintético (Merck) en función de la concentración de esta disolución. Los resultados se muestran en la Fig. III-1. Por otra parte, se ha medido la conductividad eléctrica de una disolución en la que estaba inmerso el mineral. Para ello, se dispuso en un frasco de 500 cm³ de capacidad (Pyrex) una muestra de 1 g de celestina (fracción 100-180 μm) en agua, obtenida del sistema Milli-Q, el frasco se introdujo a su vez en un recipiente con agua mantenida a temperatura constante (25 ± 0.05 °C). Mediante una célula de conductividad (CDC 104 de Radiometer) inserta en el frasco permanentemente a través de una junta roscada

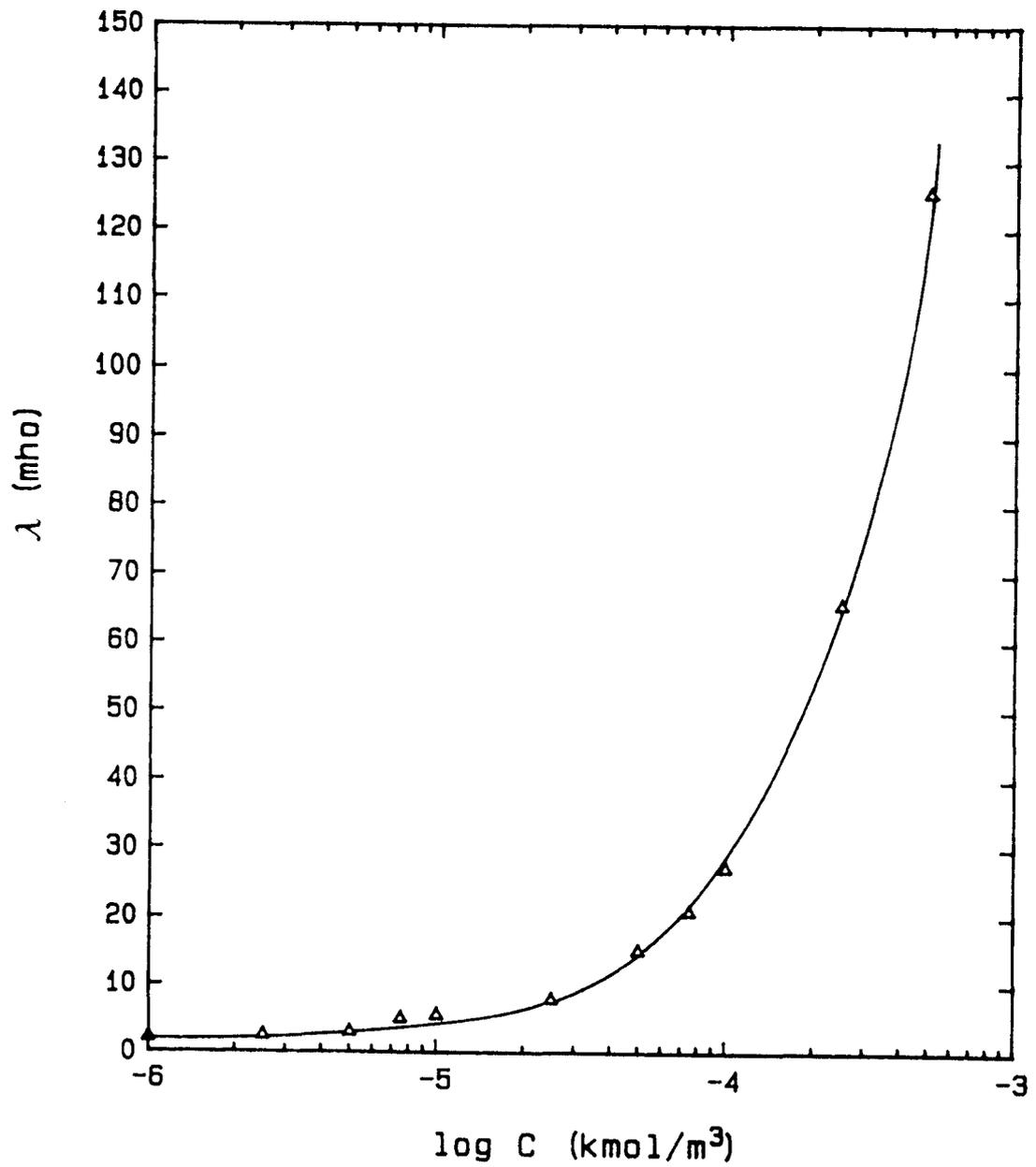


Fig. III-1. Conductividad eléctrica λ en mho ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$), en función del logaritmo decimal de la concentración de SO_4Sr sintético. $T=298.15 \text{ K}$.

(para evitar la contaminación de la disolución por el CO₂ atmosférico) se midió la conductividad eléctrica de la disolución en función del tiempo (agitando previamente a cada medida). Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. III-2.

A partir de los datos de las dos gráficas anteriores se construyó la gráfica concentración-tiempo que se muestra en la Fig. III-3.

De ella se deduce que un tiempo de dos horas es suficiente para considerar que el proceso de disolución se ha completado.

III. 1.2. EQUILIBRIOS IONICOS

De acuerdo con Prédali y Cases (1973), es necesario estudiar la naturaleza y la concentración de las especies iónicas existentes en disolución para poder explicar correctamente el mecanismo de generación de la carga de una especie mineral inmersa en medio acuoso.

Los equilibrios iónicos que han de considerarse por la solubilidad de la celestina en una disolución 10^{-2} kmol/m³ de ClNa son los siguientes:



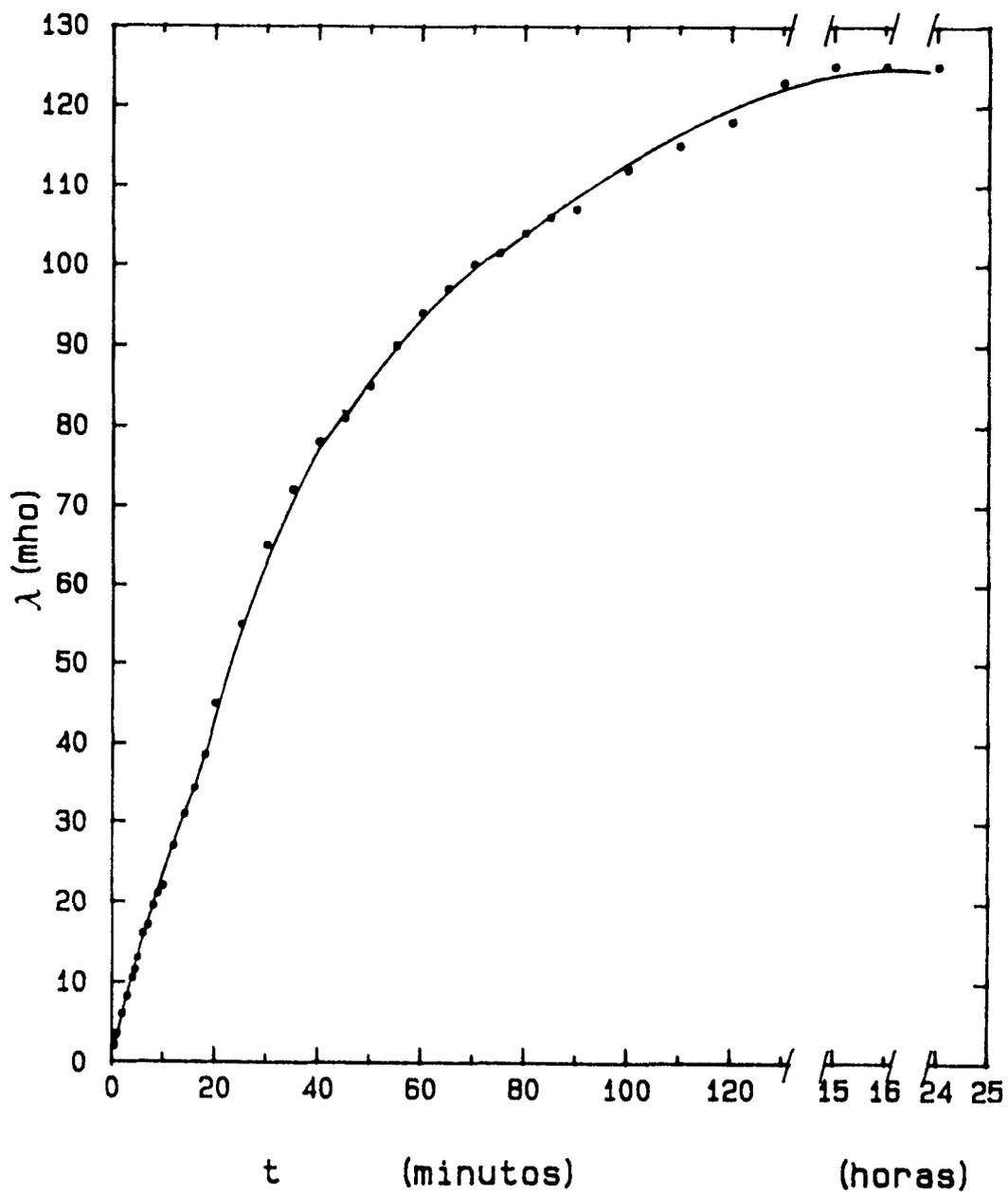


Fig. III-2. Conductividad eléctrica debida a la disolución de celestina en función del tiempo. $T=298.15$ k.

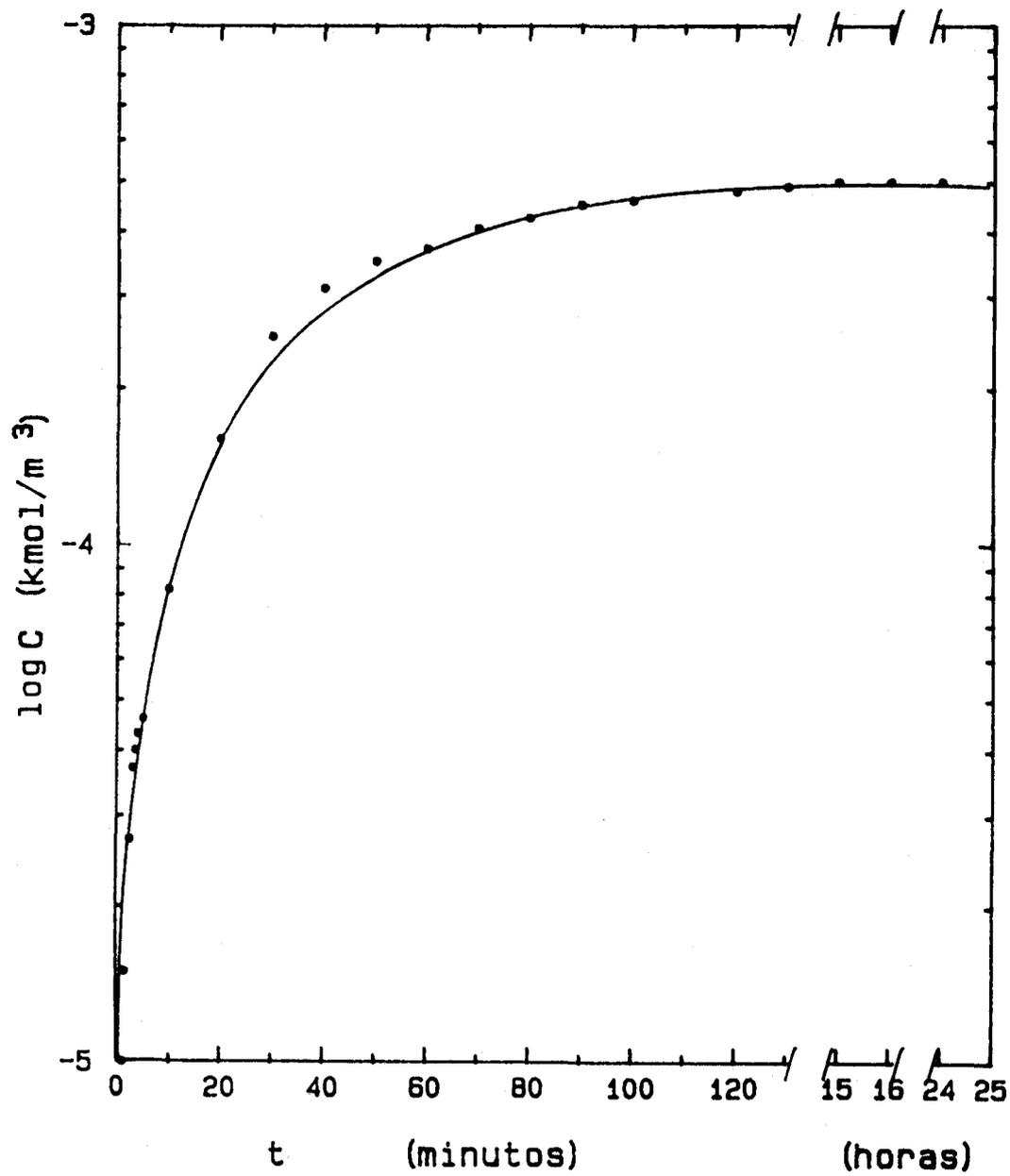
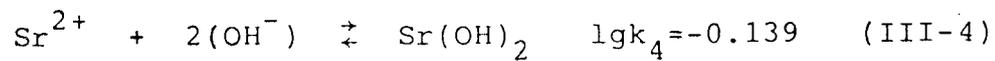
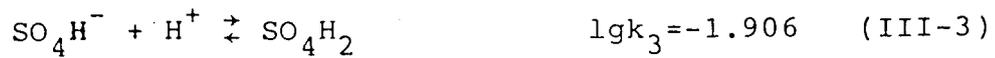


Fig. III-3. Cinética de disolución de la celestina (logaritmo de la concentración de celestina en función del tiempo). $T=298.15\text{K}$.



Las constantes de equilibrio se han obtenido a partir de las energías libres de formación de las especies consideradas (Handbook of Chemistry and Physics, 1980-1981; Butler, 1964; Garrels y Christ, 1967; JANAF Thermochemical Tables, 1978), en condiciones estándar de presión y temperatura, 298.15 K y $P_o = 1 \text{ atm}$.

La solubilidad de la celestina puede expresarse:

$$S = (\text{SO}_4^{=}) + (\text{SO}_4\text{H}^-) + (\text{SO}_4\text{H}_2) \quad (\text{III-6})$$

$$S = (\text{S}^{2+}) + (\text{Sr}(\text{OH})_2) + (\text{SrCl}_2) \quad (\text{III-7})$$

igualando las Eqs. III-6 y III-7 y expresando cada término en función de los equilibrios precedentes, Eqs. III-1-5 resulta:

$$(\text{Sr}^{2+}) = \frac{(\text{SO}_4^{=}) \{1 + k_2 (\text{H}^+) + k_2 k_3 (\text{H}^+)^2\}}{1 + k_4 (\text{OH}^-)^2 + k_5 (\text{Cl}^-)^2} \quad (\text{III-8})$$

Por otra parte, teniendo en cuenta el producto de solubilidad del $\text{SO}_4 \text{Sr}$:

$$(\text{Sr}^{2+}) (\text{SO}_4^{=}) = 10^{-6.13} \quad (\text{III-9})$$

y la concentración de $\text{Cl}^- = 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$ inicialmente en disolución podemos expresar las concentraciones de los iones Sr^{2+} y $\text{SO}_4^{=}$ mediante las Eqs. III-8 y III-9 y deducir la concentración de los otros iones en disolución.

Los resultados se muestran en la Fig. III-4 en función del pH. En ella puede observarse que, para el intervalo entre pH 3 y pH 10 se tiene:

$$(\text{Sr}^{2+}) = (\text{SO}_4^{=}) \quad (\text{III-10})$$

Otros resultados en este rango de pH son:

$$\log (\text{SO}_4 \text{H}^-) = -1.154 - \text{pH} \quad (\text{III-11})$$

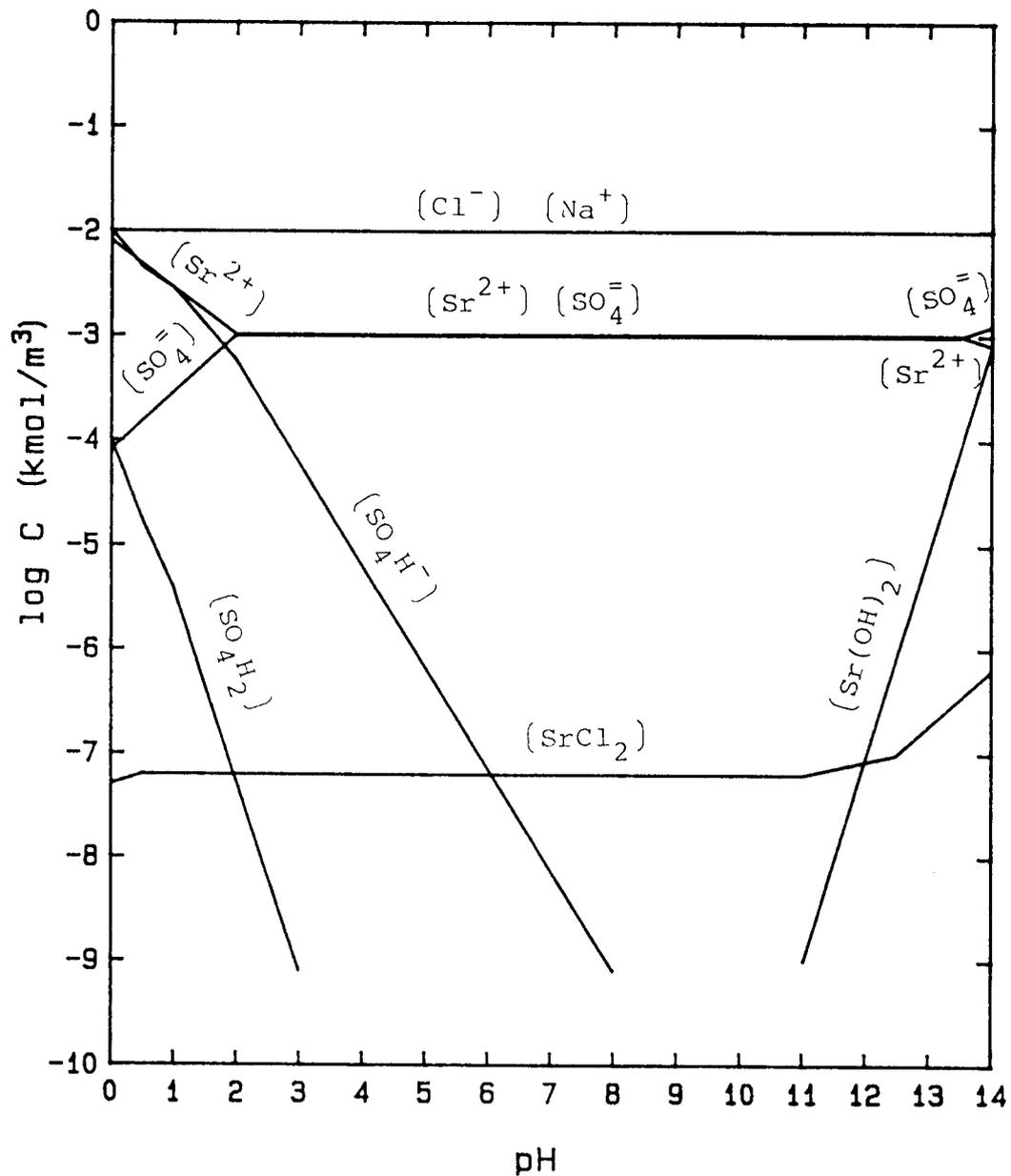


Fig. III-4. Equilibrios iónicos teóricos de la celestina en una disolución 10^{-2} kmol/m³ de ClNa. (log de la concentración de las distintas especies iónicas en disolución, en función del pH).

$$\log (\text{SO}_4\text{H}_2) = -3.065 - 2\text{pH} \quad (\text{III-12})$$

$$\log (\text{Sr}(\text{OH})_2) = -3.204 - 2\text{pOH} \quad (\text{III-13})$$

$$\log (\text{SrCl}_2) = -7.211 \quad (\text{III-14})$$

Concluimos de este estudio teórico que la solubilidad de la celestina es constante en el rango de pH 3 a pH 11 en el sistema celestina/disolución de ClNa ($\text{SO}_4\text{Sr} + \text{ClNa} + \text{H}_2\text{O}$) y sólo para valores de pH fuera de este, debido a la formación de SO_4H^- , SO_4H_2 , $\text{Sr}(\text{OH})_2$ y SrCl_2 aumenta la solubilidad de la celestina en disolución.

III. 2. CARACTERIZACION ELECTRICA DE LA INTERFASE CELESTINA/DISOLUCION ACUOSA

La caracterización de la superficie de la celestina inmersa en medios acuosos es de una gran importancia para la interpretación entre otros de los fenómenos implicados en los procesos de adsorción y flotación por espumas. La densidad de carga eléctrica superficial o el potencial superficial de los minerales que constituyen el grupo de las sales semisolubles no puede estimarse directamente. En este caso, es el potencial zeta (ζ), determinado mediante distintos métodos electrocinéticos, el que se utiliza para caracterizar el estado eléctrico

de estas superficies inmersas en disolución. Los métodos electrocinéticos, (comentados en el Capítulo II de esta Memoria) dan cuenta de la evolución total de la carga superficial, aunque, como ha comentado Cases (1979), son incapaces de poner en evidencia, para minerales que han sido sometidos a un proceso de molido, aspectos tan relevantes para la comprensión de los fenómenos implicados en esta interfase como los relacionados con la heterogeneidad superficial. Es más que probable, en este caso, que cada dominio homogéneo de la superficie posea su propio punto de carga nula. Es característico, por otra parte, de los minerales semisolubles, como es el caso de la celestina, la aparición de algunas complicaciones en los estudios electrocinéticos, que no se presentan en el caso de las superficies de los óxidos y silicatos. Un ejemplo típico es el efecto del envejecimiento, o dependencia del potencial zeta con el tiempo, puesta de manifiesto por Somasundaran y Agar (1967) para el sistema Calcita/disolución acuosa, aunque observado también para otros sistemas con este tipo de minerales.

En el presente estudio se ha calculado el potencial zeta de la celestina en disolución, mediante el método de potencial de flujo, haciendo uso de la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski:

$$\zeta = \frac{4 \pi \eta}{\epsilon} \frac{E - E_0}{P} \lambda \quad (\text{III-15})$$

La identificación de los distintos términos y símbolos que aparecen en la ecuación precedente se hizo en el Capítulo anterior. La validez de esta expresión requiere el cumplimiento de las siguientes hipótesis:

- a) La conductividad eléctrica superficial es despreciable frente a la conductividad eléctrica de la disolución.
- b) El flujo de líquido a través del diafragma mineral es laminar. Debido a que la velocidad de paso del líquido por dicho diafragma es pequeña, esta hipótesis se cumple siempre en nuestras condiciones experimentales.
- c) El valor de la constante dieléctrica así como la viscosidad, de la fase líquida en la doble capa eléctrica se suponen iguales a los correspondientes valores en el seno de la disolución.
- d) El espesor de la doble capa eléctrica es despreciable comparado con el diámetro de las partículas y el del tapón formado por el mineral.

A pesar de estas hipótesis restrictivas han sido varios los investigadores (Fuerstenau, 1953; Li y de Bruyn, 1966; Cases, 1967) que han demostrado la plena validez de la Eq. III-15 en el dominio de nuestras experiencias.

En numerosos casos, sin embargo, la condición a) no se cumple satisfactoriamente, por cuanto que los efectos de conductividad superficial pueden representar un porcentaje considerable de la conductancia total, especialmente cuando se trabaja a muy baja fuerza iónica, implicando con ello una subestimación de ζ mediante la ecuación de Smoluchowski si no se consideran tales efectos.

Para corregir la ecuación de Smoluchowski de los efectos de conductividad superficial se han propuesto numerosos métodos tanto teóricos como experimentales.

La primera expresión teórica, que estimaba

la conductividad superficial en un sistema capilar ideal, fué desarrollada por Bikerman (1940); una forma simplificada de esta ecuación fue deducida por Van der Put y Bijsterbosch (1980) para electrolitos 1:1 y radios de poro mayores que el espesor de la doble capa eléctrica. El método de Briggs (1928) es, sin embargo, el habitualmente utilizado para estimar la conductividad eléctrica superficial de diafragmas minerales porosos. En él se determina la constante de la célula C_o mediante el producto de la conductividad eléctrica de la disolución por la resistencia del diafragma poroso inmerso en esta. La estimación de C_o se realiza a altas concentraciones de electrolito, cuando el efecto de la conductividad eléctrica superficial es despreciable. Para cualquier otra disolución menos concentrada, la conductividad superficial se estima mediante la expresión (Dukhin y Derjaguin, 1974):

$$\lambda_s = \frac{C_o}{R} - \lambda \quad (\text{III-16})$$

donde R y λ son la resistencia del diafragma y la conductividad eléctrica de la disolución correspondiente. Evidentemente, si el producto $\lambda \times R$ es similar para diferentes concentraciones de electrolito en disolución, con el encontrado a altas concentraciones, la conductividad superficial es despreciable. En nuestro caso se ha medido λ y R para diferentes concentraciones de electrolito, comprendidas entre 10^{-6} y 10^{-2} kmol/m³. Los resultados experimentales se muestran en las Tablas III-1,2 así como los productos $\lambda \times R$. Como se puede comprobar, la constante de la célula C_o , es prácticamente la misma para todas las concentraciones ensayadas, lo que supone que, para nues-

Tabla III-1.

Concentración de (ClNa) (kmol/m ³)	R (MΩ)	λ (mho)	C _o = λ · R (cm ⁻¹)
0.000001	0.2	115	23
0.000005	0.21	110	23.1
0.00001	0.21	112	23.52
0.00005	0.2	125	26.25
0.0001	0.21	118	24.76
0.0005	0.15	165	24.75
0.001	0.098	220	21.56
0.005	0.033	560	18.48
0.01	0.02	1170	23.4

Tabla III-2.

Concentración de (Cl ₃ Al)(kmol/m ³)	R(MΩ)	λ(mho)	C _o =λ•R(cm ⁻¹)
0.000001	0.27	132	35.64
0.000005	0.18	143	25.74
0.00001	0.19	137	26.03
0.00005	0.17	155	26.35
0.0001	0.1	280	28
0.0005	0.14	180	25.2
0.001	0.049	470	23.03
0.005	0.015	1650	24.75
0.01	0.01	3100	31

tros sistemas, el efecto de la conductividad superficial es despreciable. En consecuencia la estimación del potencial zeta de la celestina en medio acuoso puede realizarse mediante la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski, sin tener que introducir ninguna corrección debida al efecto de la conductividad eléctrica superficial, ya que los experimentos electrocinéticos se desarrollaron habitualmente en condiciones de elevada fuerza iónica (10^{-2} M de ClNa).

III. 2.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES

III. 2.1.1. Determinación del punto de carga nula

Según Cases (1979) el punto de carga nula (PCN) de un mineral depende del pK de los grupos funcionales, es decir, de la composición química de la superficie. Sin embargo, el hecho de que la celestina tenga una solubilidad relativamente alta, será determinante de la composición química de la fase acuosa y, por ende, también de las características de la interfase.

Para mostrar la relevancia de este efecto sobre el PCN de la celestina, hemos determinado el potencial zeta en función del pH de la disolución para dos tiempos de acondicionamiento distintos, 10 minutos y 24 horas. Los resultados se muestran en la Fig. III-5. Podemos distinguir en ella dos tramos bien diferenciados. En el primero de ellos, para pH entre 2.5 y 4.5, aproximadamente, se observa una rápida disminución del potencial zeta a medida que aumenta el pH llegando a invertirse el signo para pH en torno a 2.7. Para valores de pH por encima de 4.5, el potencial zeta disminuye más lenta-

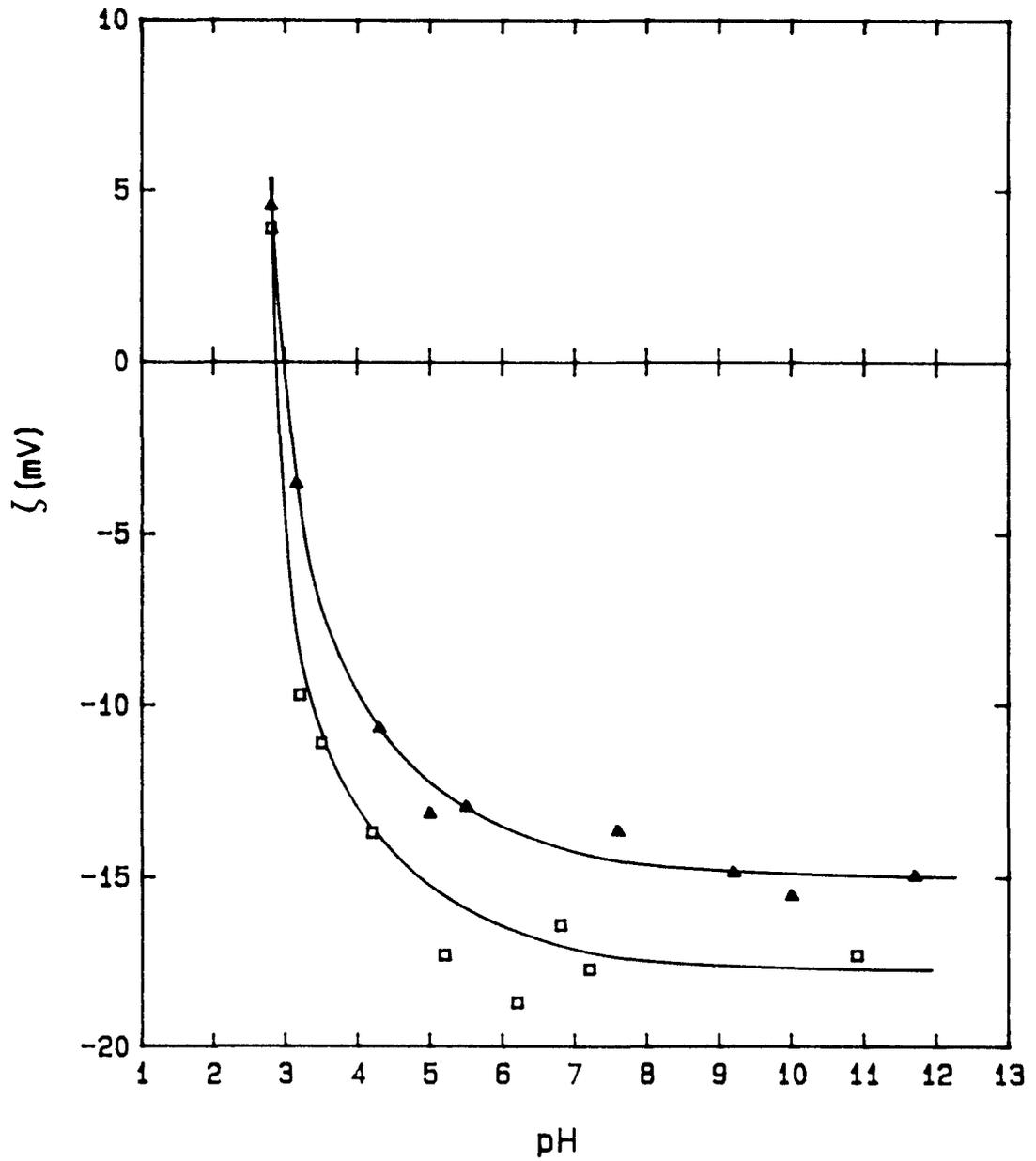


Fig. III-5. Potencial zeta de la celestina en función del pH para dos tiempos de acondicionamiento: \square 10 minutos y \blacktriangle 24 horas. Sin ClNa.

mente, hasta estabilizarse en torno a -15 mV para el tiempo de acondicionamiento de 24 horas y en torno a -17 mV para 10 minutos de tiempo de acondicionamiento.

Para conocer el efecto de la fuerza iónica de la disolución sobre el PCN del mineral se realizaron otras dos series de experiencias, semejantes a las descritas anteriormente, pero empleando una disolución 10^{-2} kmol/m³ de ClNa como medio permeante, en lugar de agua desionizada.

Los resultados se muestran en la Fig. III-6. Al igual que en los casos anteriores, se observa ahora una disminución del potencial zeta a medida que crece el valor del pH pero en esta ocasión no podemos hablar de dos tramos sino más bien de una disminución monótona del potencial zeta con el pH. Asimismo, el mayor tiempo de acondicionamiento del mineral en disolución es causa de una disminución, en valor absoluto, del potencial zeta. Lo más relevante de estas experiencias es que los PCN, obtenidos en las distintas condiciones experimentales citadas son prácticamente coincidentes, dentro del error experimental. Ello pone de manifiesto, entre otras cosas, el carácter de electrolito indiferente del ClNa empleado.

En todas las experiencias que se han realizado en el trabajo que recoge la presente Memoria, salvo en las descritas en el apartado III. 2.1.2. se han utilizado disoluciones 10^{-2} kmol/m³ de ClNa, con el fin de mantener constante la fuerza iónica al menos en el rango de pH entre 3 y 11.

Los resultados de las Figs. III-5 y 6 pusieron de manifiesto la influencia sobre el potencial zeta del tiempo de acondicionamiento del mineral. Para completar este aspecto de dependencia temporal del potencial zeta por efectos de disolución del mineral, realizamos más experimentos, cuyos resultados se muestran en

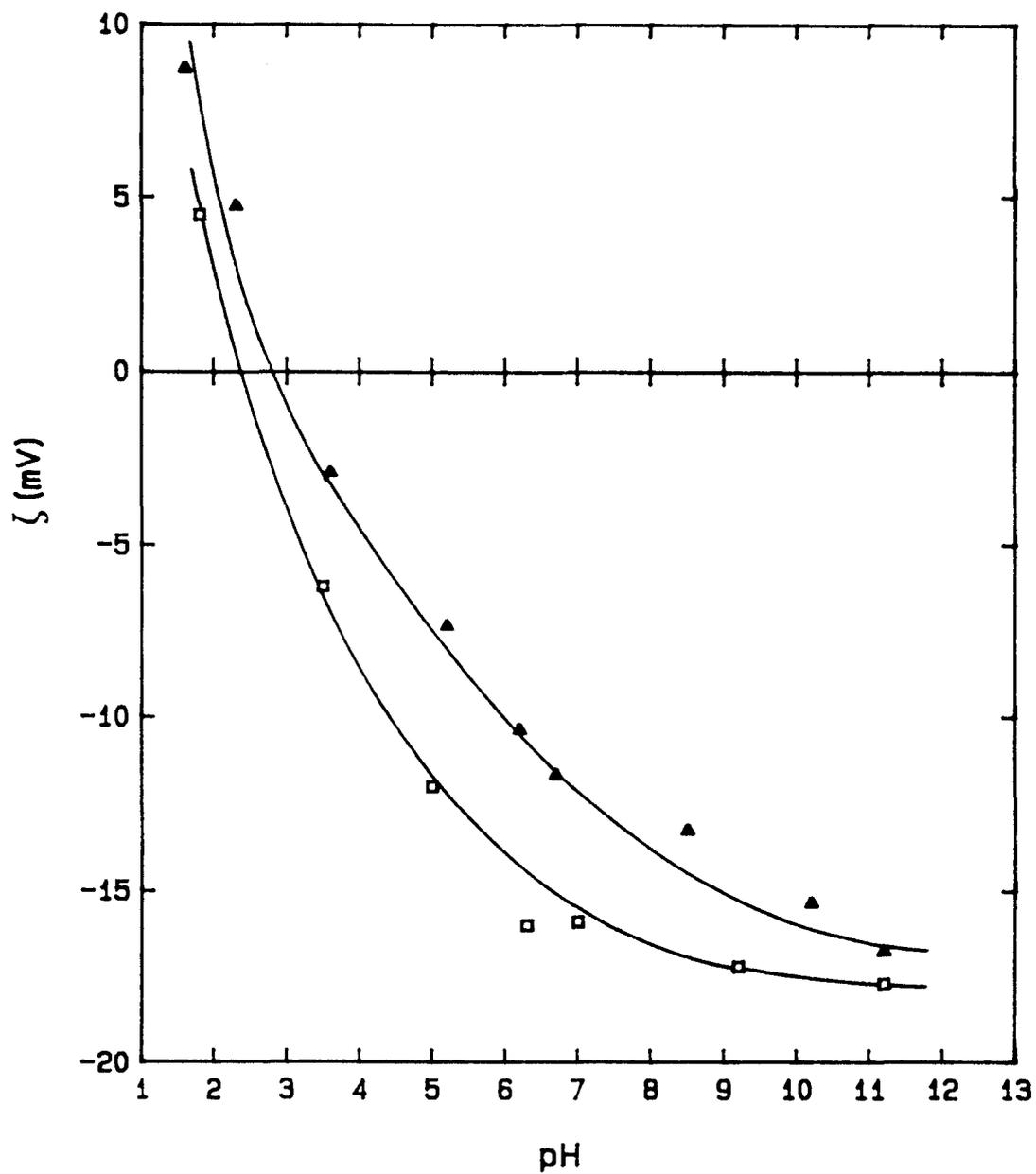


Fig. III-6, Potencial zeta de la celestina en función del pH para dos tiempos de acondicionamiento: \square 10 minutos y \blacktriangle 24 horas. Con 10^{-2} kmol/m³ de ClNa.

la Fig. III-7, en la que observamos que a pH constante, en torno a 6.2, se alcanzan valores estacionarios para tiempos superiores a 12 horas. En las experiencias electrocinéticas realizadas en este trabajo se ha empleado siempre un tiempo de acondicionamiento de 24 horas, para asegurar la consecución del equilibrio.

III. 2.1.2. Efecto de la concentración de electrolitos sobre ζ

Es importante, tanto a la hora de discutir qué electrolitos y cuales no actúan como depresores o activadores en el proceso de flotación, como para conocer cuales son los electrolitos indiferentes, o bien los determinantes del potencial, es decir, los iones que al ser adsorbidos sobre la superficie crean un déficit o exceso de carga o los que, por su naturaleza, pueden modificar el estado de la superficie, conocer el efecto de la concentración de los distintos electrolitos sobre el potencial zeta.

Con este propósito, hemos realizado la determinación del potencial zeta para distintos electrolitos en función de su concentración en disolución.

En la Fig. III-8 puede observarse el carácter indiferente, antes mencionado, del ClNa, por cuanto que su adición a la disolución provoca sólo ligeros cambios en el potencial zeta, debidos a la compresión simple de la doble capa eléctrica.

En el caso de los electrolitos Cl Sr y SO Na, cabe esperar un comportamiento diferente al anterior, por cuanto que tanto el Sr²⁺ como el SO₄²⁻ forman parte de la red cristalina de la celestina y por ello

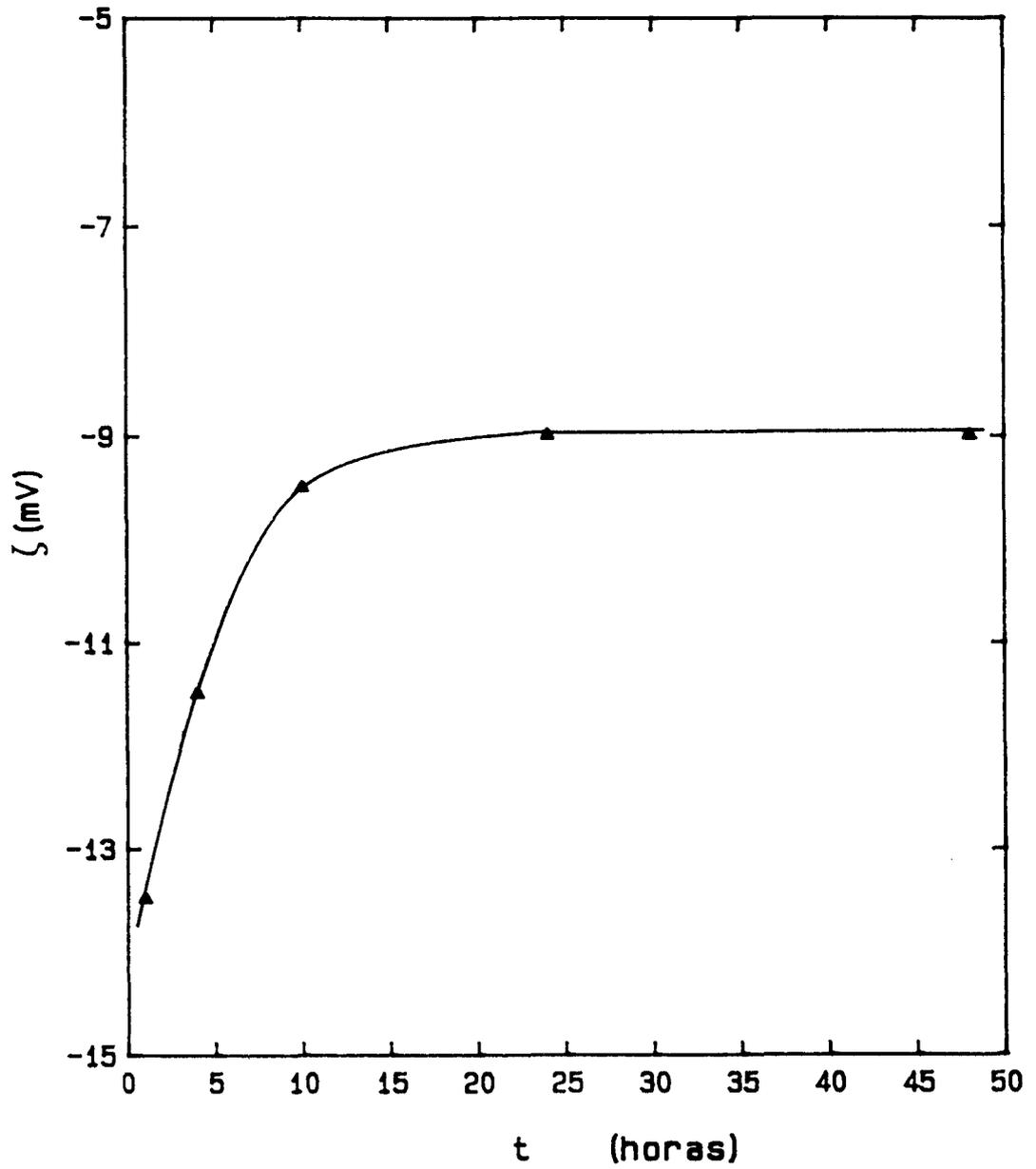


Fig. III-7. Potencial zeta de la celestina en función del tiempo de acondicionamiento del mineral en el seno de la disolución.

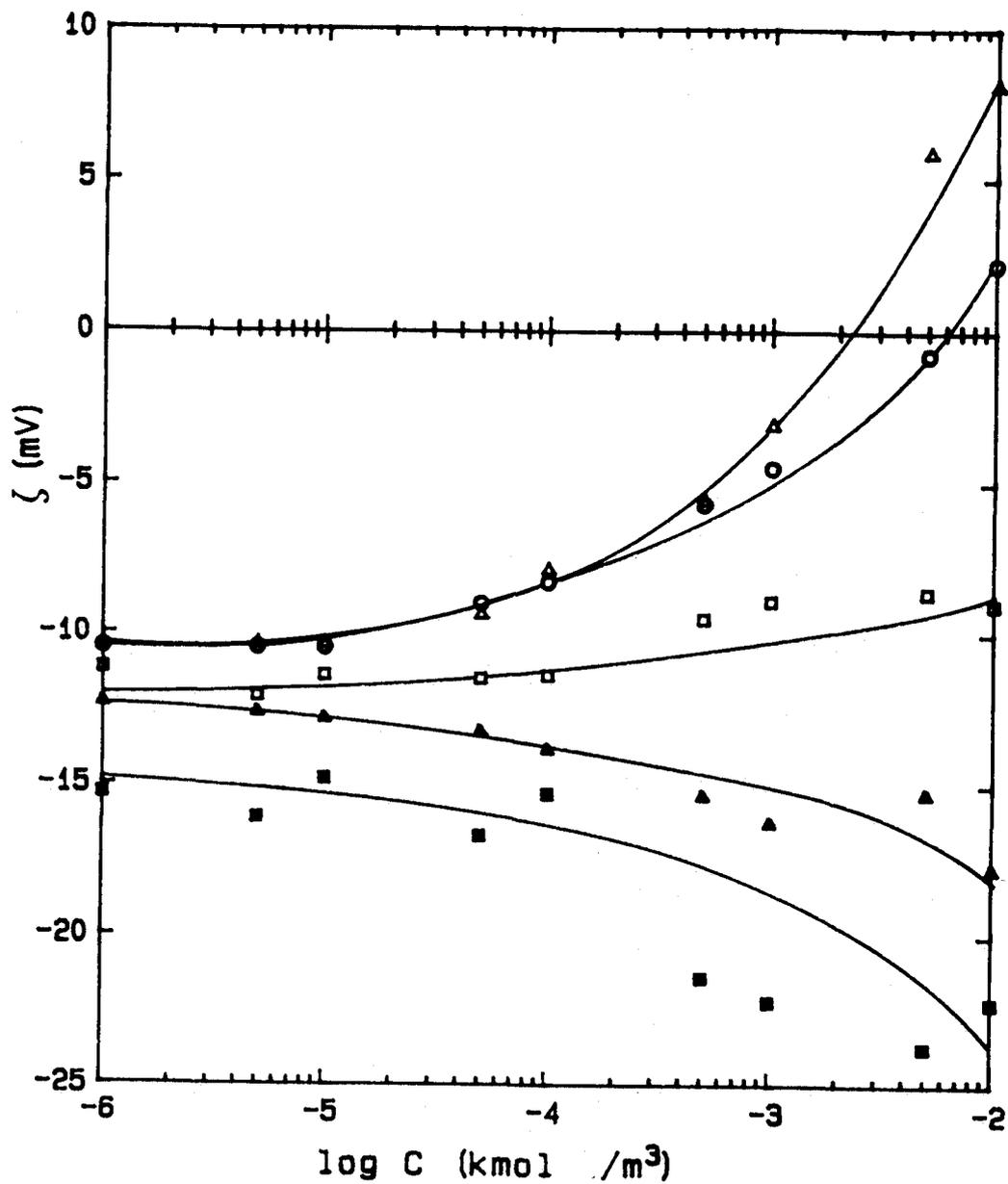


Fig. III-8. Potencial zeta de la celestina en función de la concentración de distintos electrolitos inorgánicos: Δ Cl Sr, \circ Cl₂ Ca, \square ClNa, \blacktriangle (CO₃)Na₂ y \blacksquare SO₄Na₂.

serán iones determinantes del potencial de la misma, Efectivamente, de la Fig. III-8 se desprende que ambos electrolitos activan el estado de carga eléctrica de la interfase, por cuanto que el Cl_2Sr llega a invertir el signo de la carga superficial, haciéndolo positivo para una concentración superior a 2.3×10^{-3} kmol/m³, y el SO_4Na_2 eleva considerablemente el potencial zeta, haciéndolo más negativo a medida que aumenta su concentración.

Otro electrolito ensayado es el Cl_2Ca . Su efecto es análogo al del Cl_2Sr , invirtiendo el signo del potencial zeta para una concentración de aproximadamente 4×10^{-3} kmol/m³.

En la Fig. III-9 se muestra el potencial zeta en función de la concentración de Cl_3Al . El pH, debido a la hidrólisis de la sal, varió en esta serie de experiencias, entre 6 para una concentración de 5×10^{-6} kmol/m³ y 2.7 para 10^{-2} kmol/m³. Por esta razón, para aislar el efecto de la concentración del electrolito sobre el potencial zeta, que en los experimentos anteriores quedaba en parte enmascarado, se realizaron otras series de experiencias manteniendo aproximadamente constante el pH. Los resultados se muestran en la Fig. III-10.

Por último, se ha determinado el potencial zeta en función de la concentración de $(\text{NO}_3)_4\text{Th}$, electrolito que proporciona un ión tetravalente en disolución. El pH, debido a la hidrólisis de esta sal, varió desde 6, a una concentración 10^{-6} kmol/m³ hasta 2.5 para 10^{-2} kmol/m³ (Fig. III-11). La variación del potencial zeta con el logaritmo de la concentración es prácticamente lineal, invirtiéndose el signo del potencial para una concentración de 10^{-5} kmol/m³.

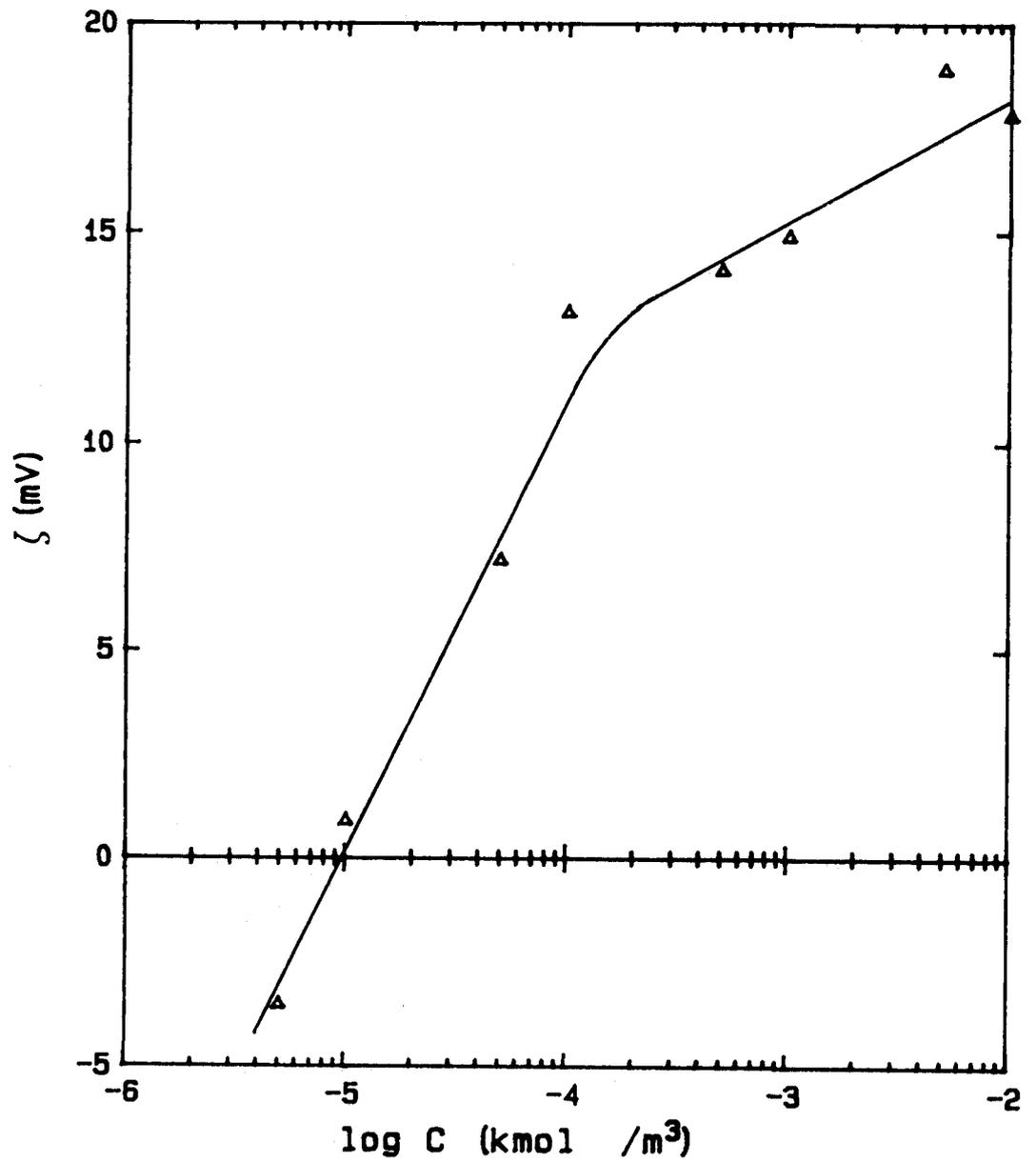


Fig. III-9. Potencial zeta de la celestina en función de la concentración de Cl_3Al . (pH entre 2.5 y 6).

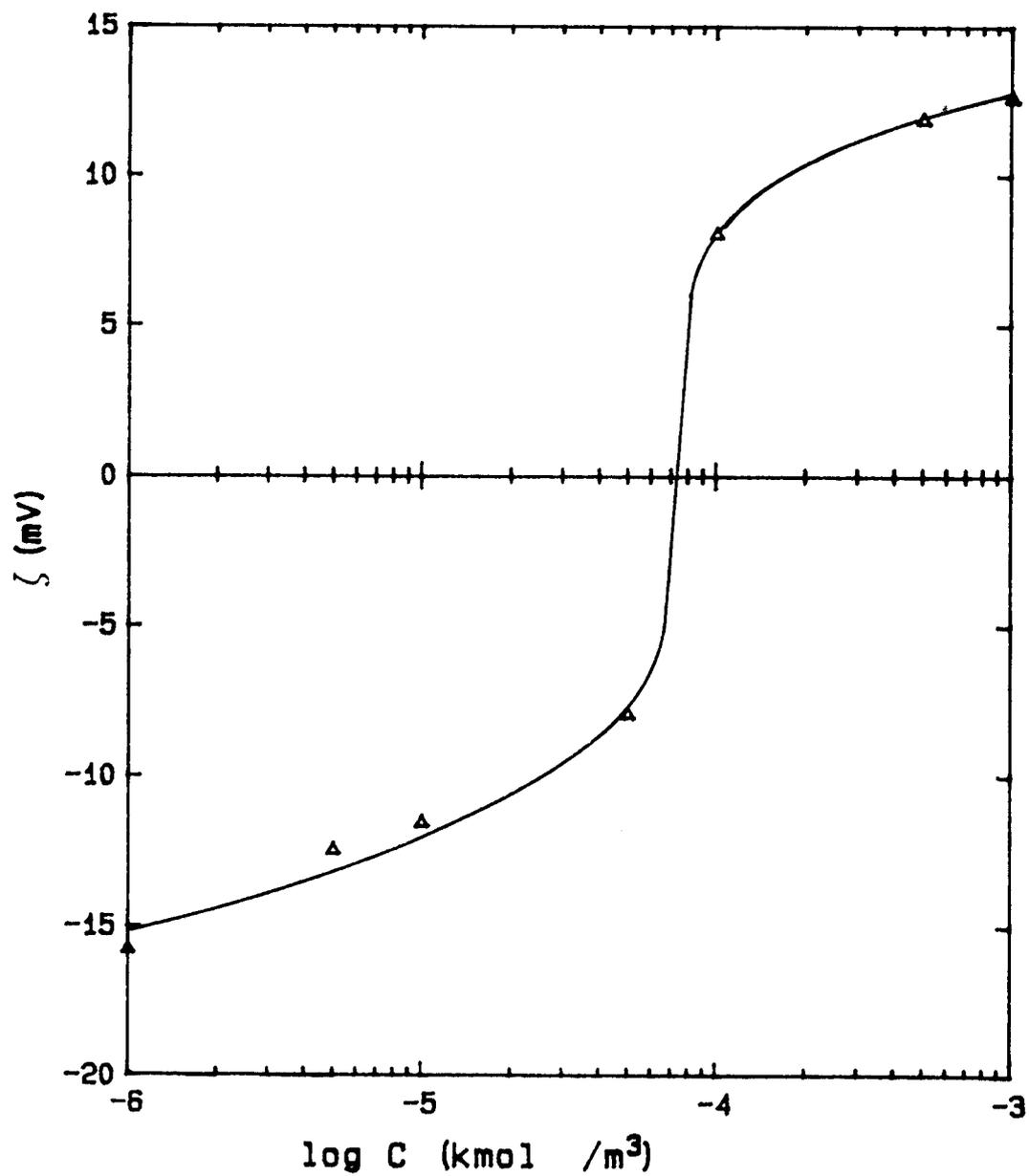


Fig. III-10. Potencial zeta de la celestina en función de la concentración de Cl_3Al , pH=6

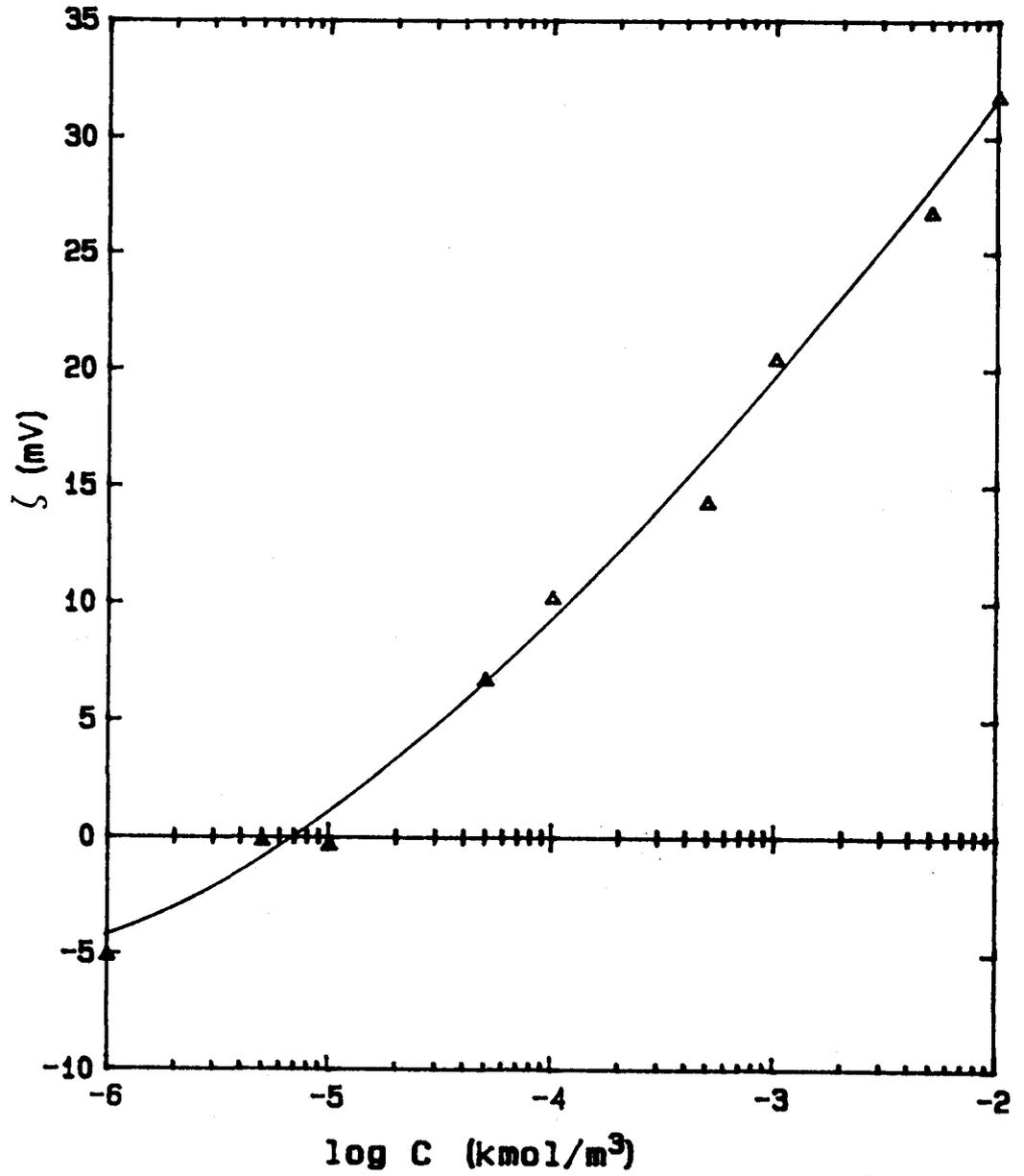


Fig. III-11. Potencial zeta de la celestina en función de la concentración de $(\text{NO}_3)_4\text{Th}$, (pH entre 2.5 y 6).

III. 2.1.3. Efecto de tensioactivos sobre ζ

El cambio producido en el potencial zeta de un mineral, debido a la adición de un agente tensioactivo, puede ser un dato muy útil para conocer el mecanismo de la adsorción de dicho compuesto sobre la superficie del mineral. Con este propósito, se realizaron medidas de ζ con celestina de la fracción 100-180 μm y con un tiempo de acondicionamiento de 24 h, empleando disoluciones de los tensioactivos utilizados, a distintos pHs y temperatura constante de 298.15 K. Pasamos ahora a analizar los datos experimentales obtenidos.

III. 2.1.3.1. Alquilsulfonatos de sodio.

En las Figs. III-12-14 representamos, el potencial zeta, en mV frente a la concentración de dodecil, tetradecil y hexadecilsulfonato, respectivamente, a tres valores de pH.

Puede observarse en estas figuras que el potencial zeta, en los tres casos, se hace menos negativo a medida que el pH es menor. Por otra parte, el aumento de la concentración de tensioactivo en disolución provoca un aumento de ζ en valor absoluto, haciéndose cada vez más negativo en el caso de los compuestos DSS y TSS, aunque en este último caso aparece un mínimo en el entorno de la concentración 10^{-4} kmol/m³. En el caso del HSS, el efecto de la concentración de dicho tensioactivo en disolución no es muy acusado, quizá debido a que la concentración micelar crítica es muy baja, en torno a 10^{-5} kmol/m³.

En las Figs. III-15-17 hemos representado el potencial zeta en función del pH para distintas concen

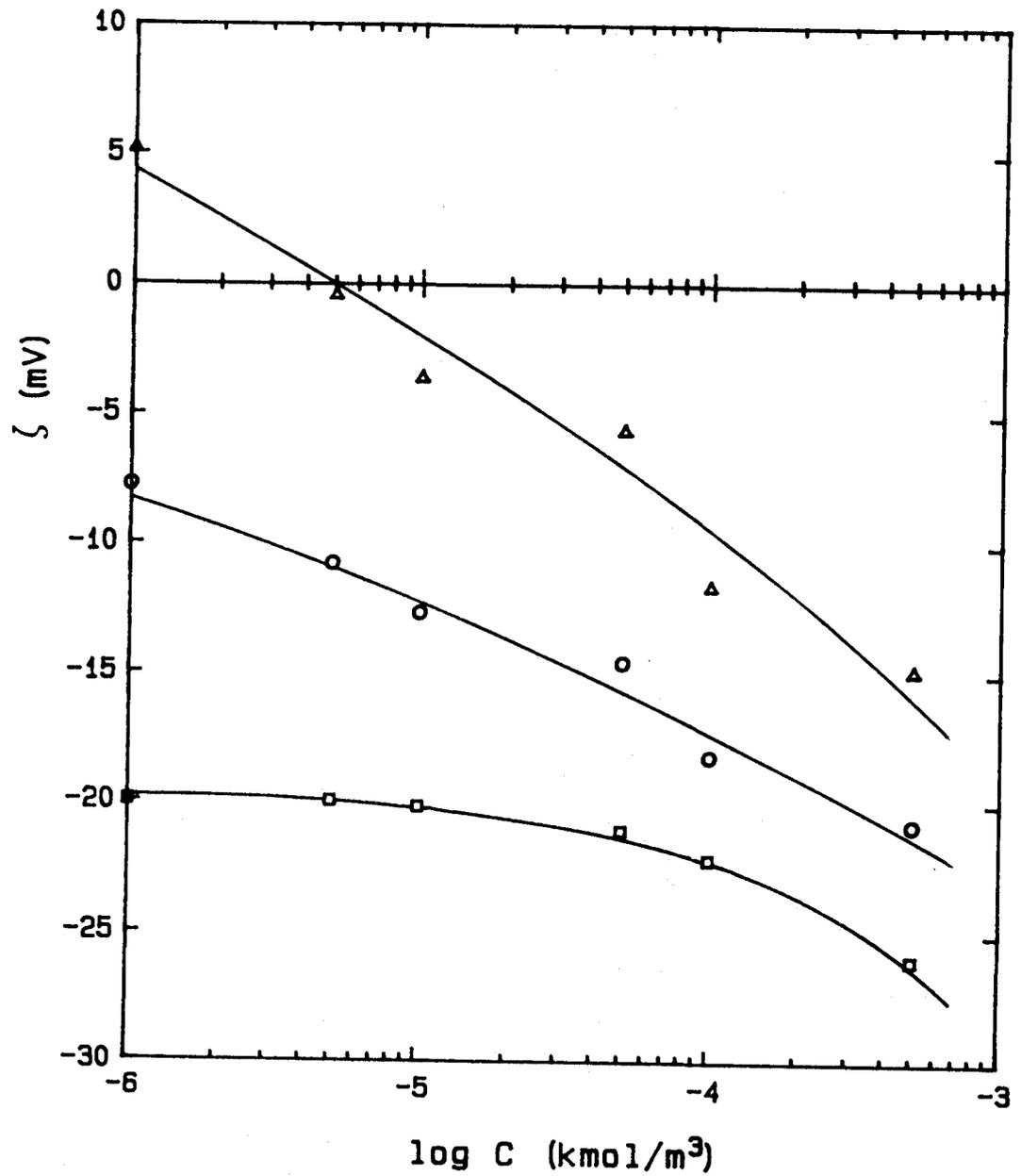


Fig. III-12. Potencial zeta de la celestina en función de la concentración de dodecil-sulfonato sódico, a pH 3 Δ , 6 \circ y 10 \square .

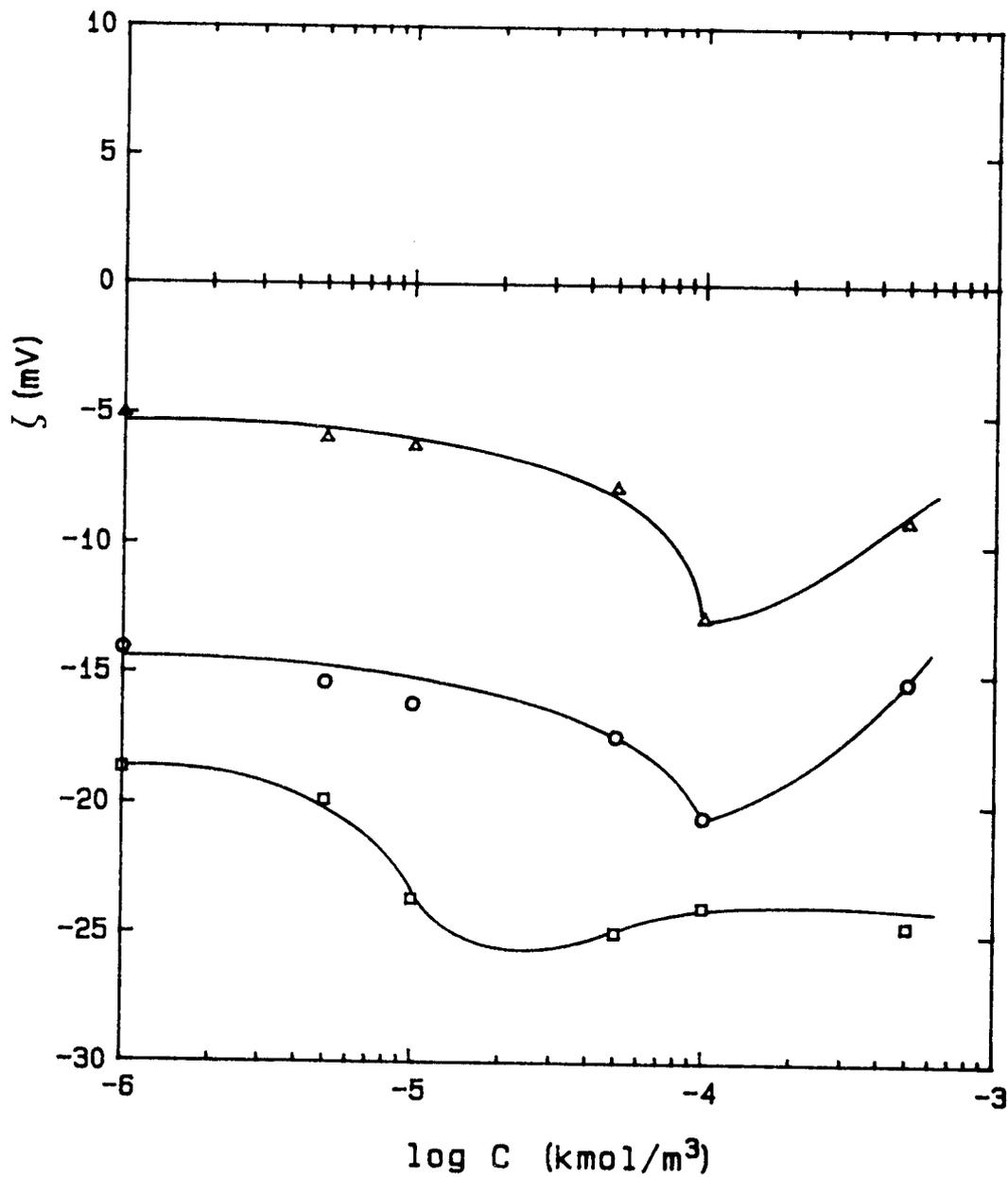


Fig. III-13. Potencial zeta de la celestina en función de la concentración de tetradecilsulfonato sódico a pH 3 Δ , 6 \circ y 10 \square .

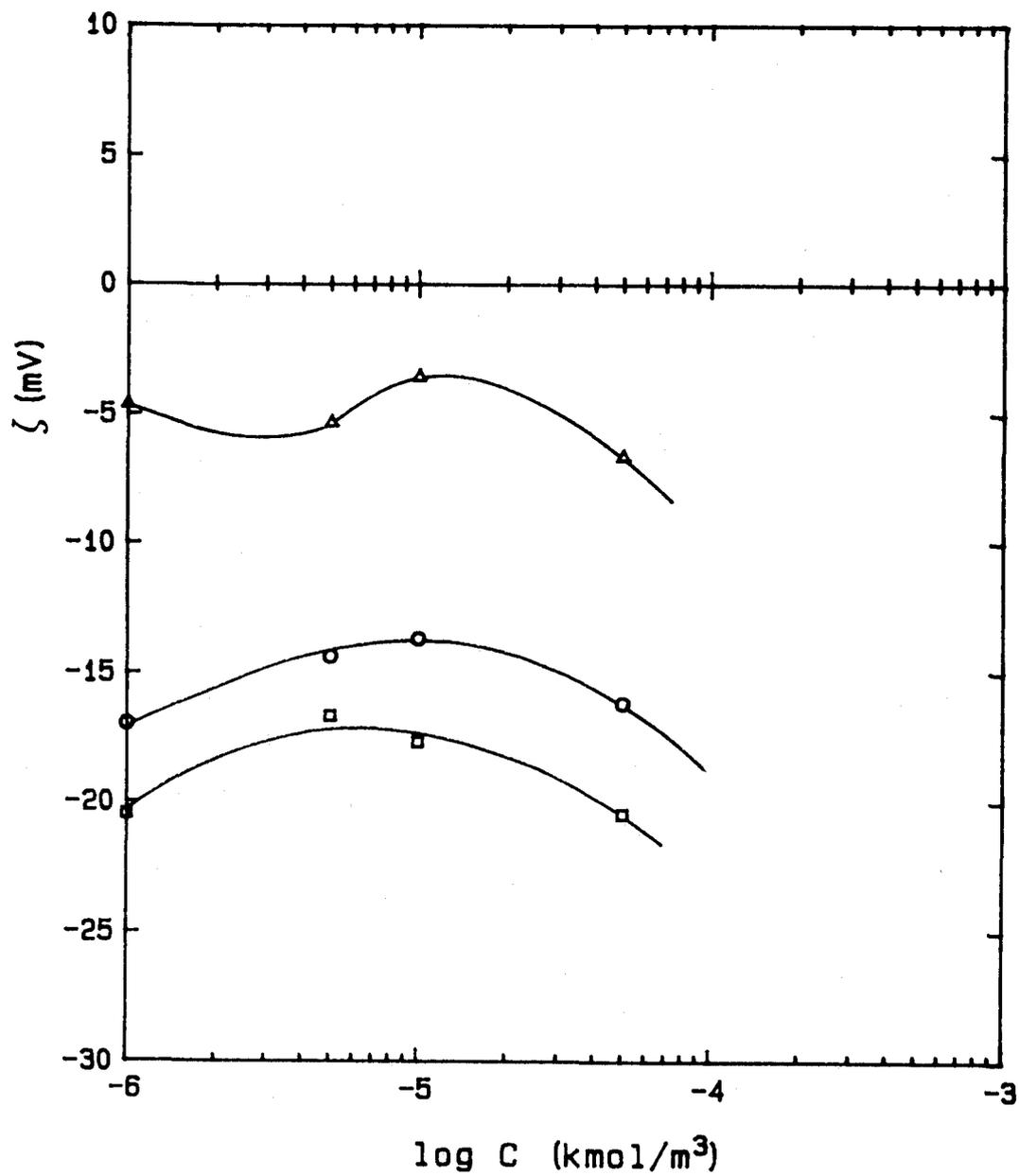


Fig. III-14. Potencial zeta de la celestina en función de la concentración de hexadecil sulfonato de sodio a pH 3 Δ , 6 \circ y 10 \square .

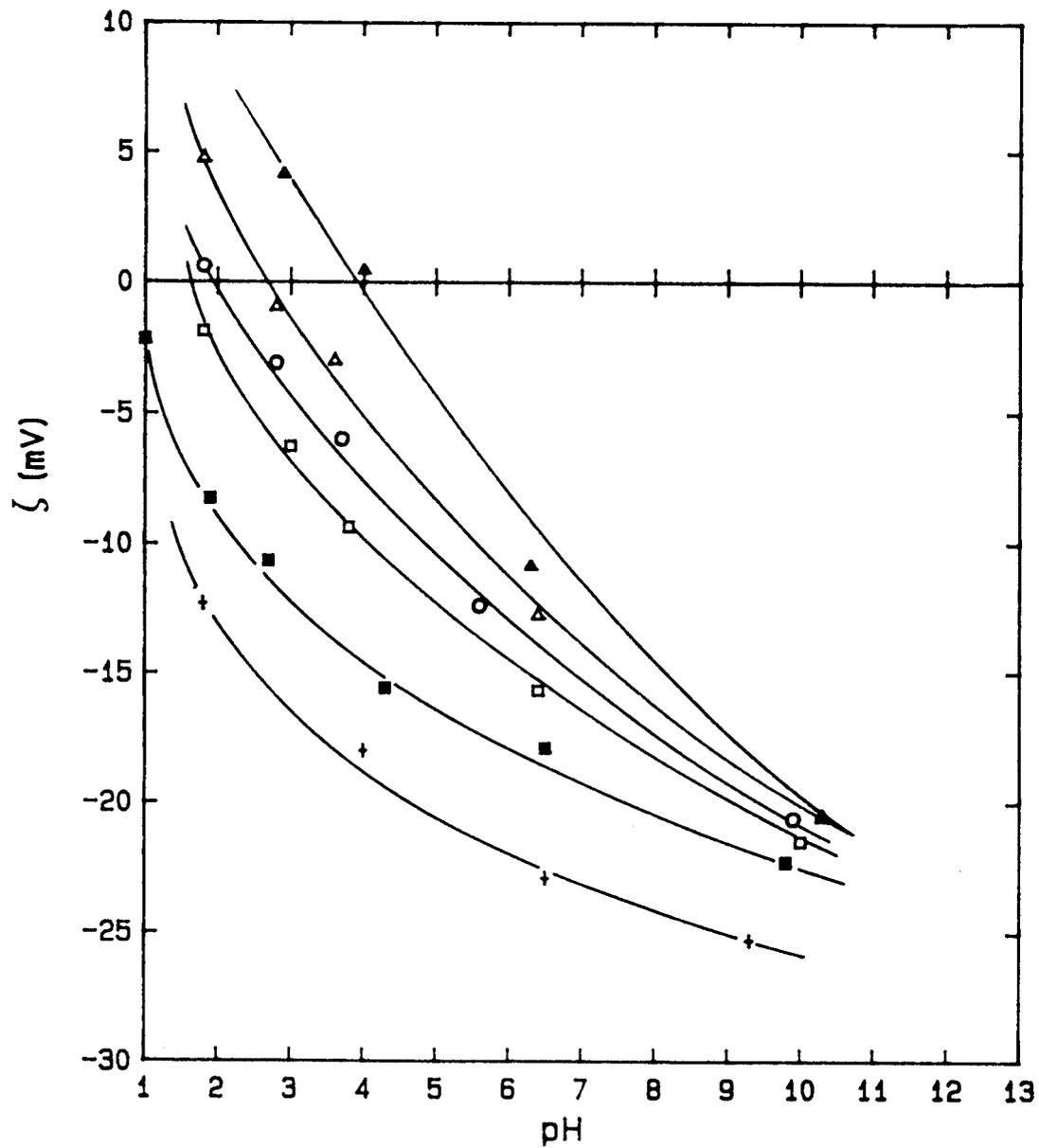


Fig. III-15. Potencial zeta de la celestina en función del pH para las concentraciones: $\blacktriangle 10^{-6}$, $\triangle 5 \times 10^{-6}$, $\circ 10^{-5}$, $\square 5 \times 10^{-5}$, $\blacksquare 10^{-4}$, $+ 5 \times 10^{-4}$ M, de dodecilsulfonato de sodio.

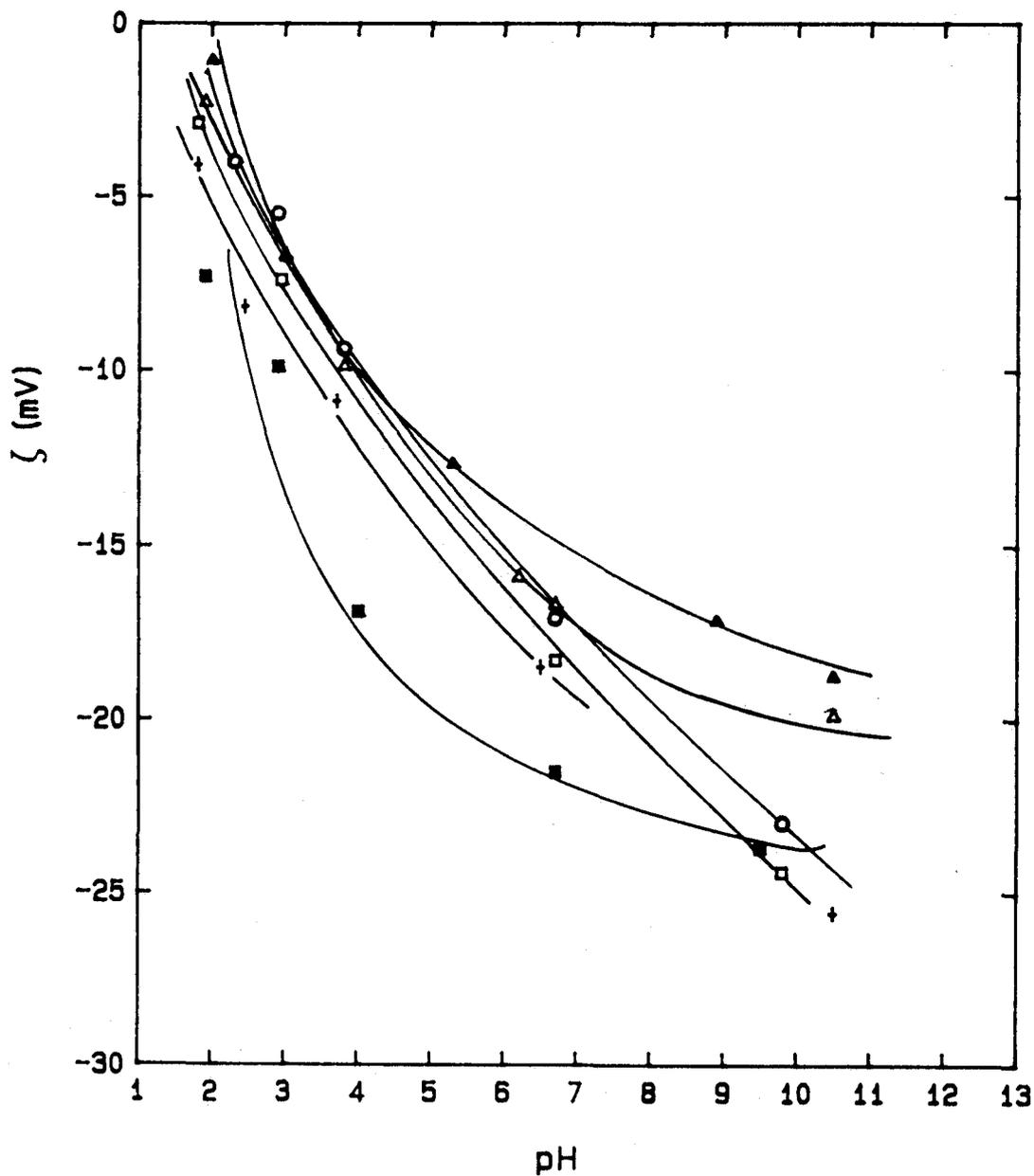


Fig. III-16. Potencial zeta de la celestina en función del pH para las concentraciones: $\blacktriangle 10^{-6}$, $\triangle 5 \times 10^{-6}$, $\circ 10^{-5}$, $\square 5 \times 10^{-5}$, $\blacksquare 10^{-4}$, $\dagger 5 \times 10^{-4}$ M, de tetradecilsulfonato de sodio.

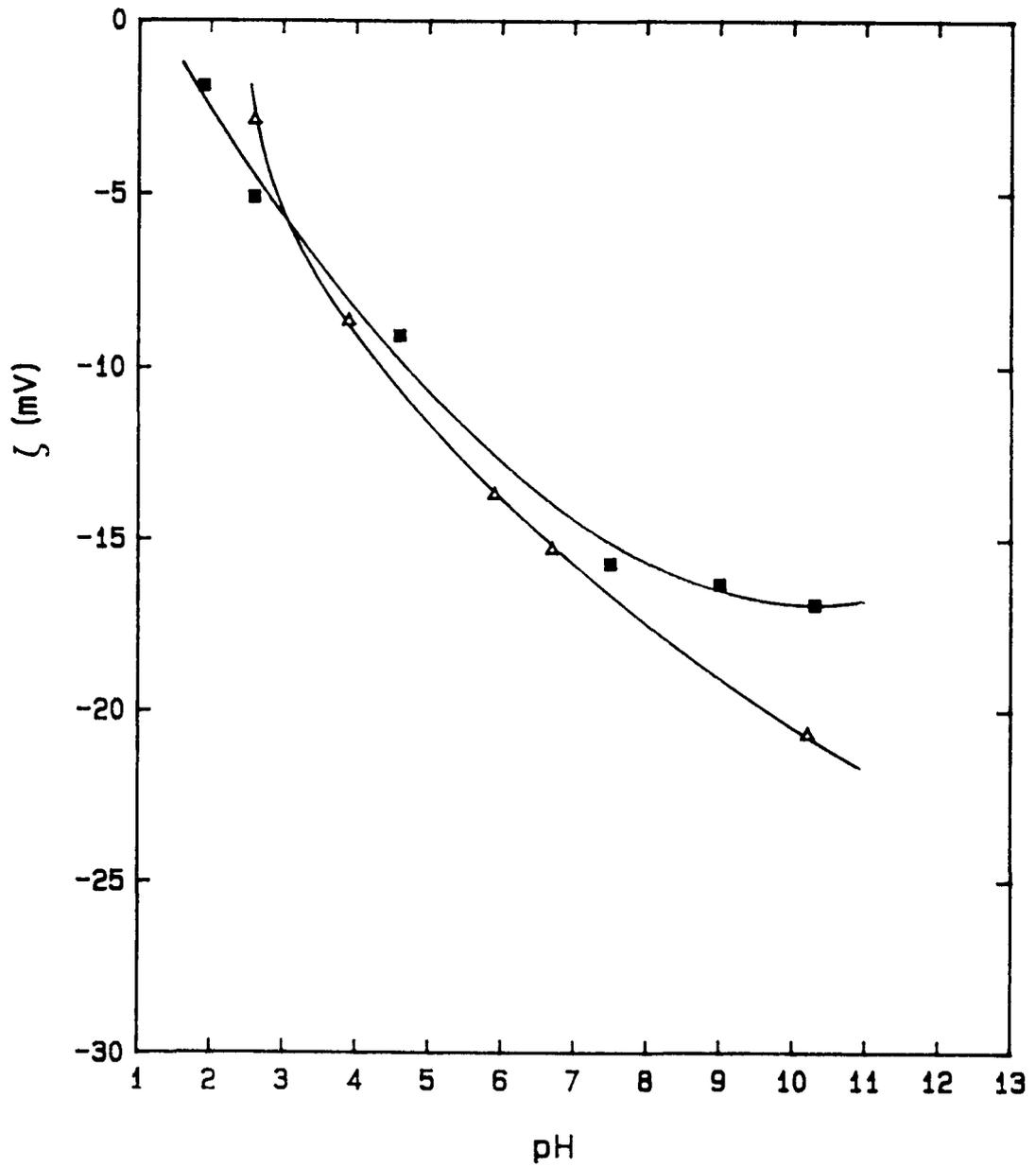


Fig. III-17. Potencial zeta de la celestina en función del pH para las concentraciones: $\Delta 10^{-6}$ y $\blacksquare 5 \times 10^{-6}$ M, de hexadecilsulfonato de sodio.

traciones de los tres alquilsulfonatos de sodio utilizados. En la Fig. III-15 se observa un aumento, en valor absoluto, de ζ a medida que aumenta el pH, para todas las concentraciones estudiadas y un desplazamiento de las curvas hacia valores menores de ζ , a medida que disminuye la concentración de colector. Este mismo comportamiento se observa para el surfactante de 14 átomos en la cadena, (Fig. III-16) aunque ahora, a diferencia de los anteriores resultados, el efecto de la concentración es menos acusado. Para el hexadecilsulfonato de sodio (Fig. III-17), observamos una tendencia análoga en función del pH.

Para estudiar el efecto de la cadena sobre el potencial zeta se han representado (Figs. III-18-23) los valores de ζ en función del pH para distintas concentraciones de DSS y TSS. Se observa en estas figuras un aumento de ζ , en valor absoluto, a medida que aumenta el pH, siendo los valores correspondientes al DSS inferiores a los del TSS para $\text{pH} \approx 8.5$.

El comportamiento es similar para la concentración 5×10^{-6} kmol/m³ (Fig. III-19). A medida que aumenta la concentración, puede observarse (Figs. III-20-23) como progresivamente se va invirtiendo la tendencia, hasta que, a la mayor concentración ensayada, 5×10^{-4} kmol/m³ el potencial zeta del TSS es inferior al del DSS.

III. 2.1.3.2. Cloruros de alquilamonio.

Se ha determinado el potencial zeta, en función del pH, para distintas concentraciones de los tres tensioactivos catiónicos ensayados: cloruros de decil, dodecil y tetradecil-amonio. Los resultados se presentan en las Figs. III-24-(a-d). De ellas se despren-

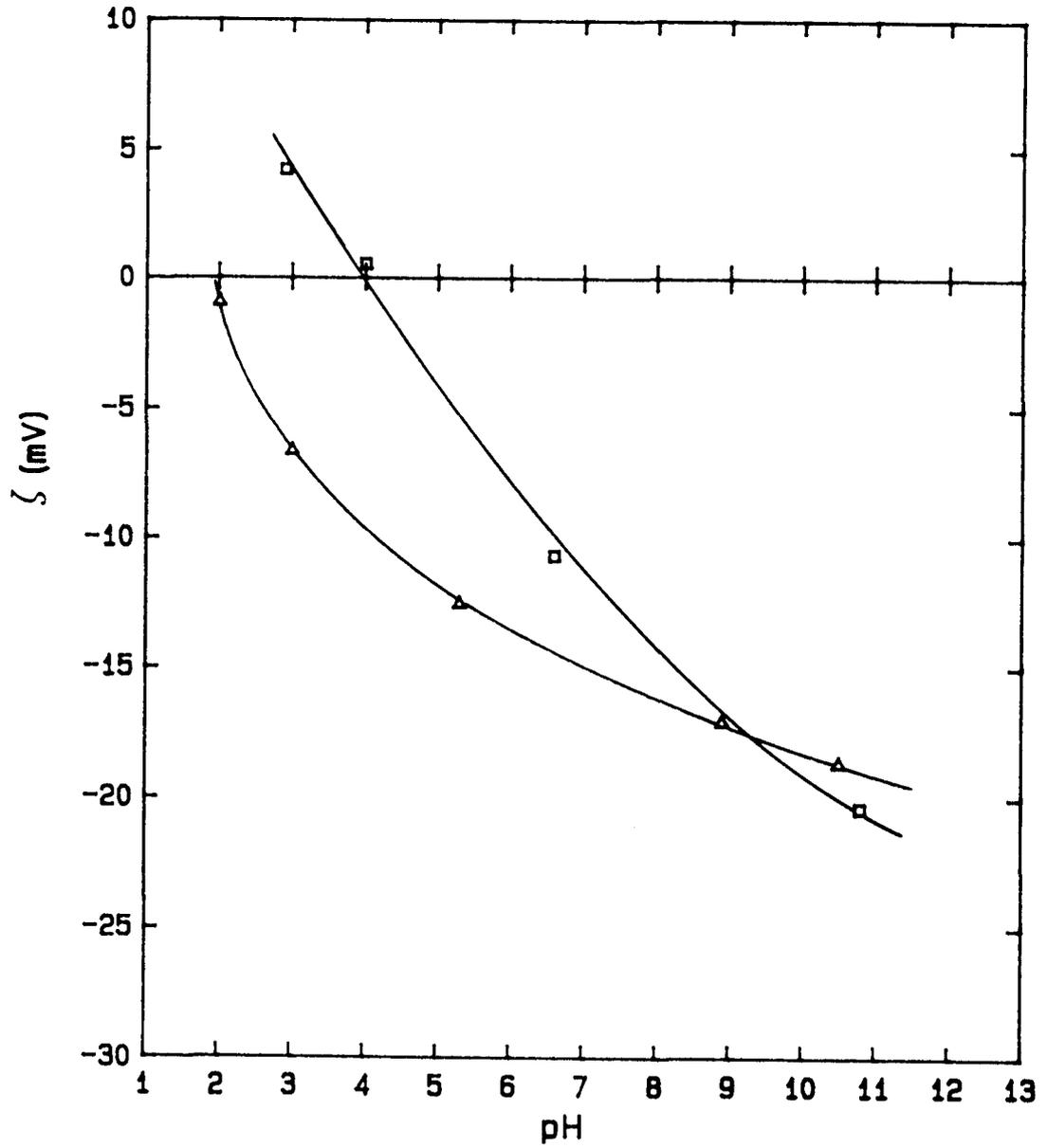


Fig. III-18. Potencial zeta de la celestina en función del pH para una concentración 10^{-6} kmol/m³ de: □ dodecilsulfonato de sodio y Δ tetradecilsulfonato de sodio.

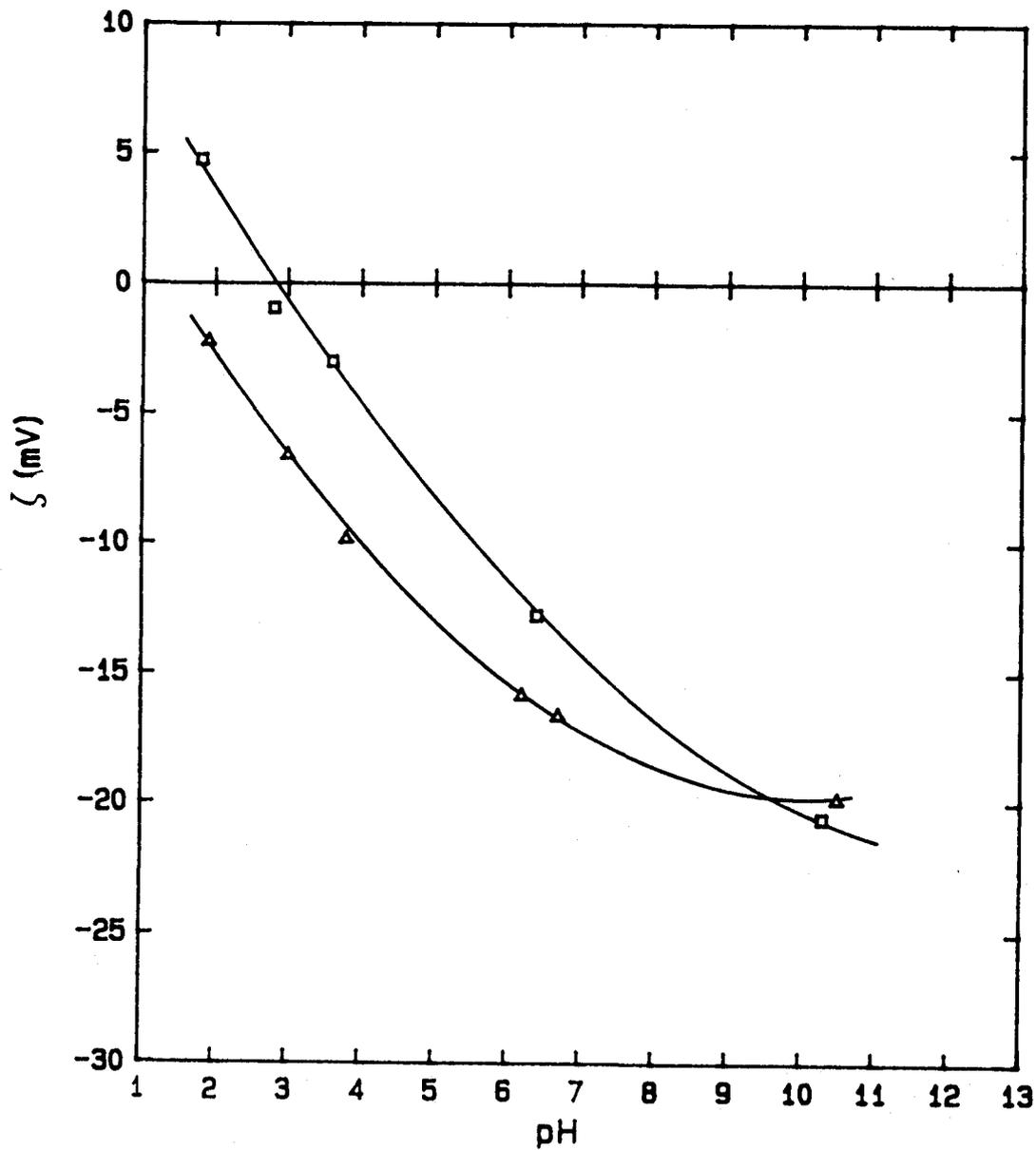


Fig. III-19. Potencial zeta de la celestina en función del pH para una concentración 5×10^{-6} kmol/m³ de: □ dodecilsulfonato de sodio y Δ tetradecilsulfonato de sodio.

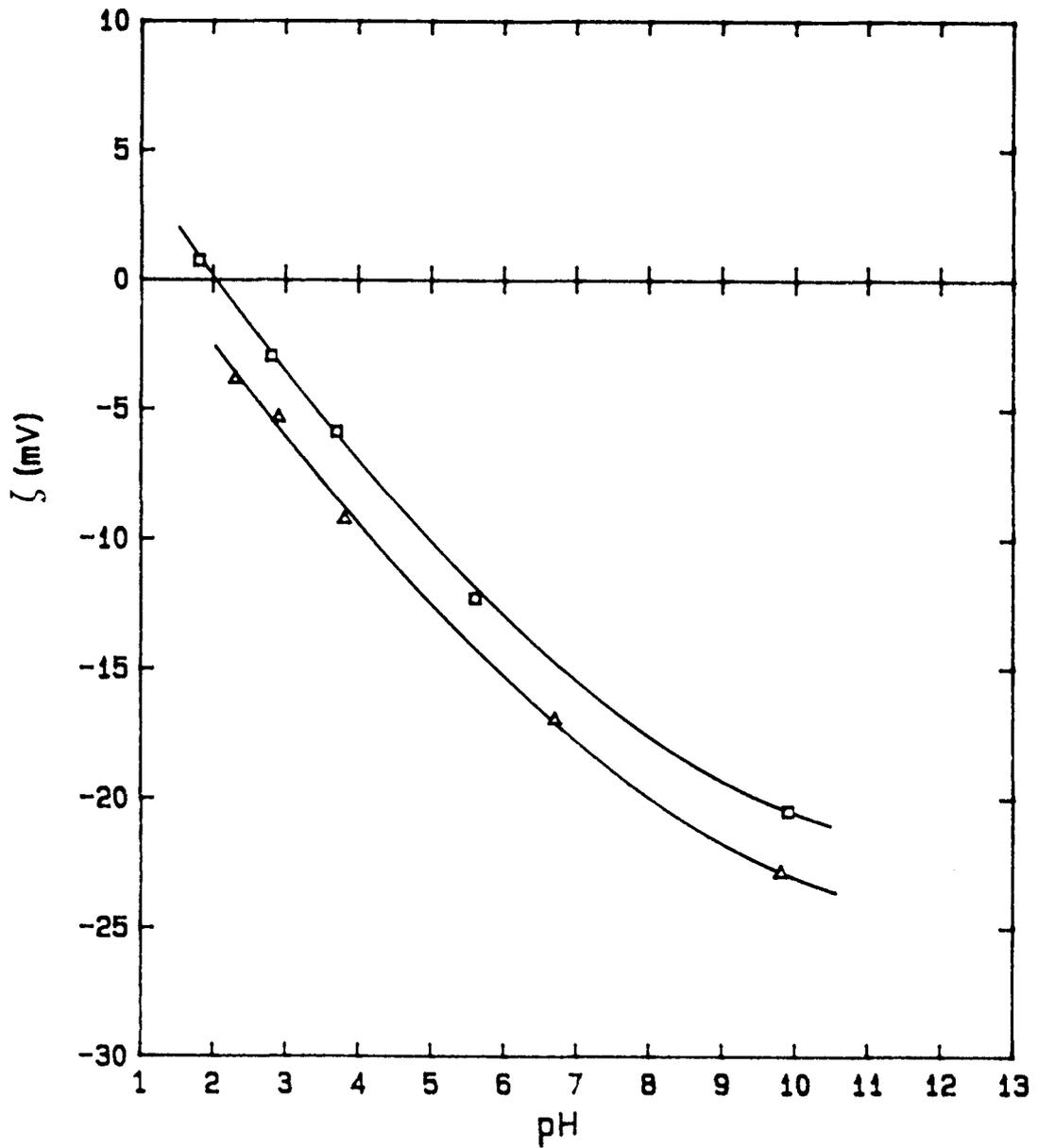


Fig. III-20. Potencial zeta de la celestina en función del pH para una concentración 10^{-5} kmol/m³ de: □ dodecilsulfonato de sodio y Δ tetradecilsulfonato de sodio.

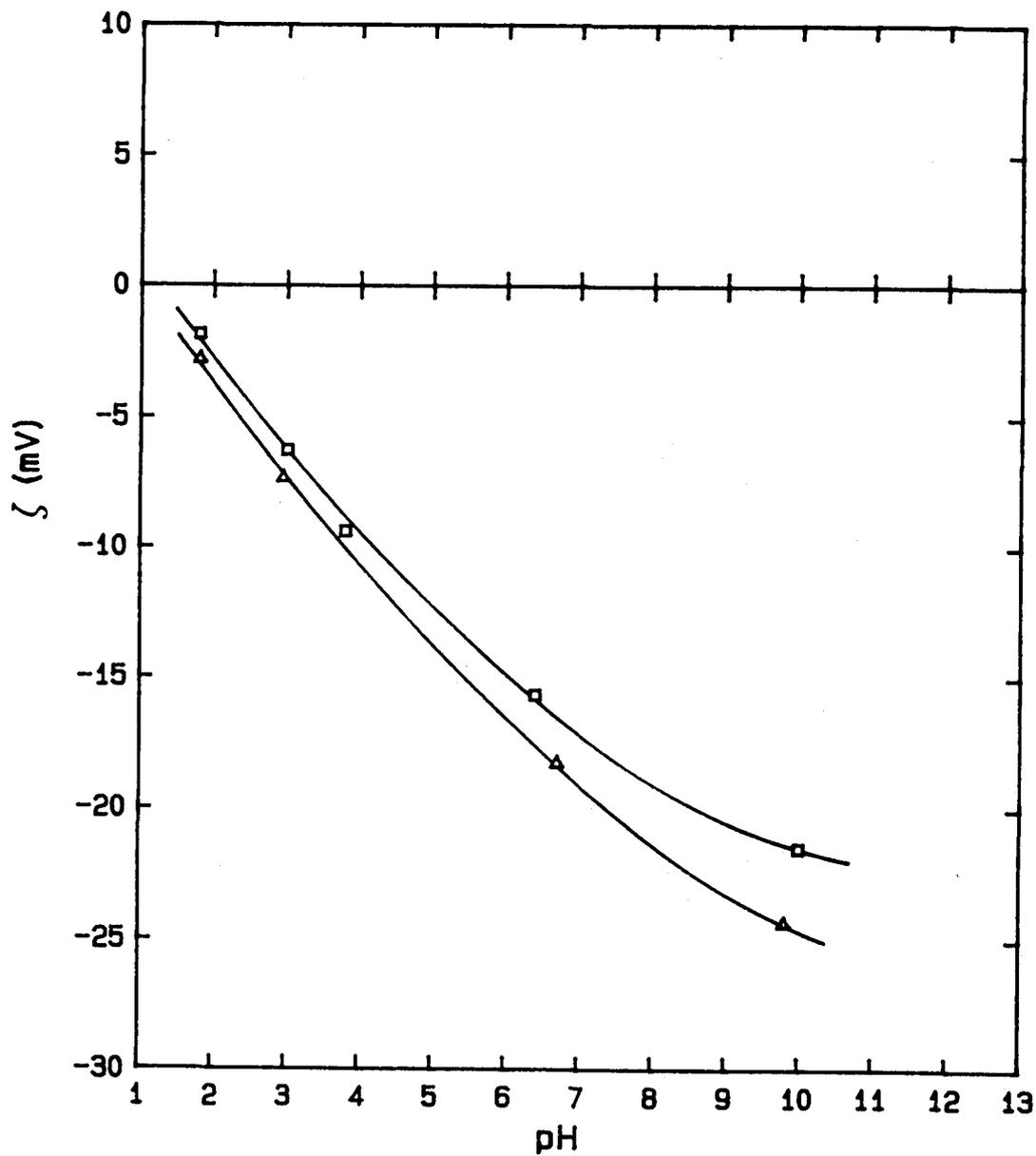


Fig. III-21. Potencial zeta de la celestina en función del pH para una concentración 5×10^{-5} kmol/m³ de: □ dodecilsulfonato de sodio y Δ tetradecilsulfonato de sodio.

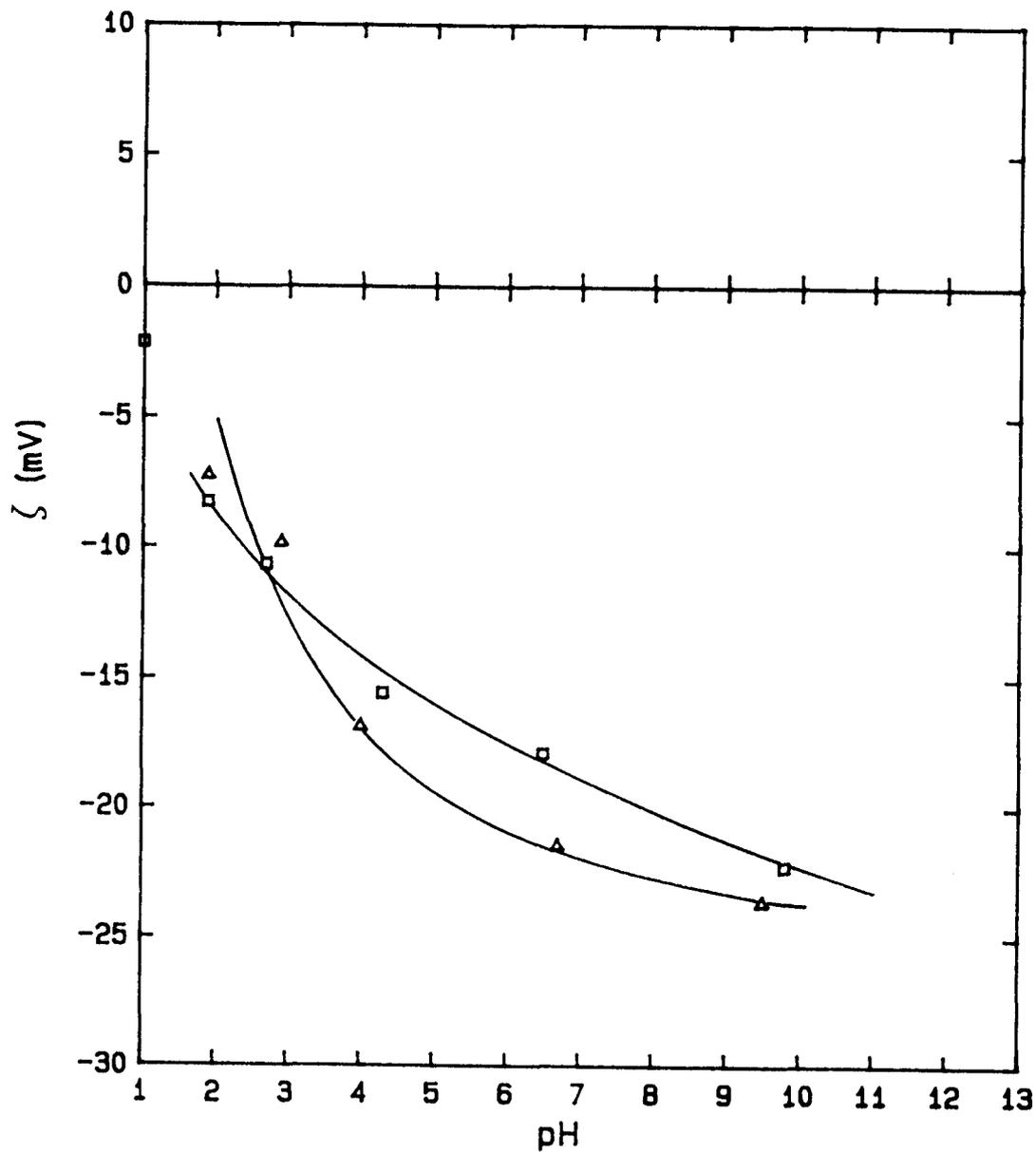


Fig. III-22. Potencial zeta de la celestina en función del pH para una concentración 10^{-4} kmol/m³ de: □ dodecilsulfonato de sodio y Δ tetradecilsulfonato de sodio.

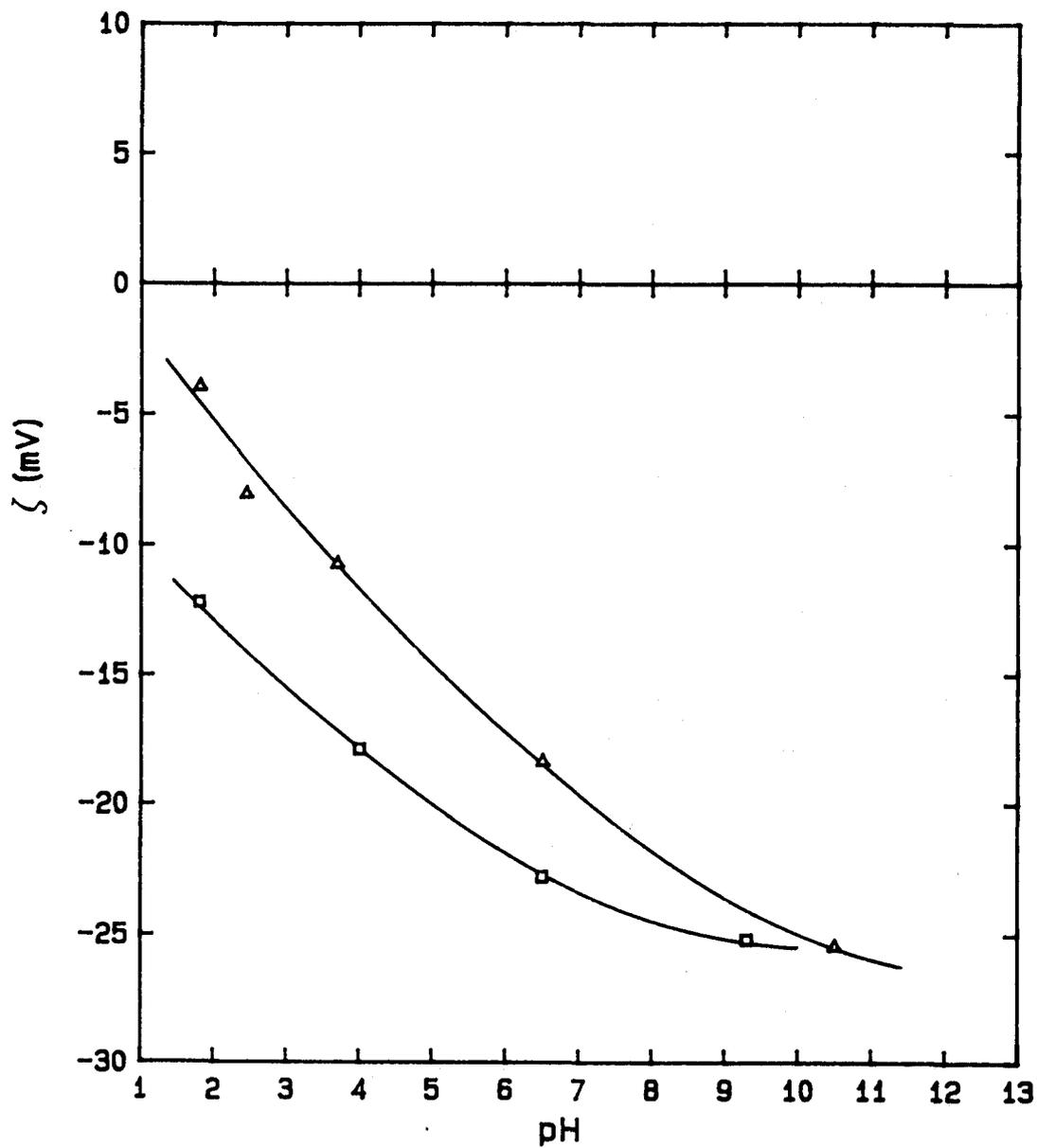


Fig. III-23. Potencial zeta de la celestina en función del pH para una concentración 5×10^{-4} kmol/m³ de: □ dodecilsulfonato de sodio y Δ tetradecilsulfonato de sodio.

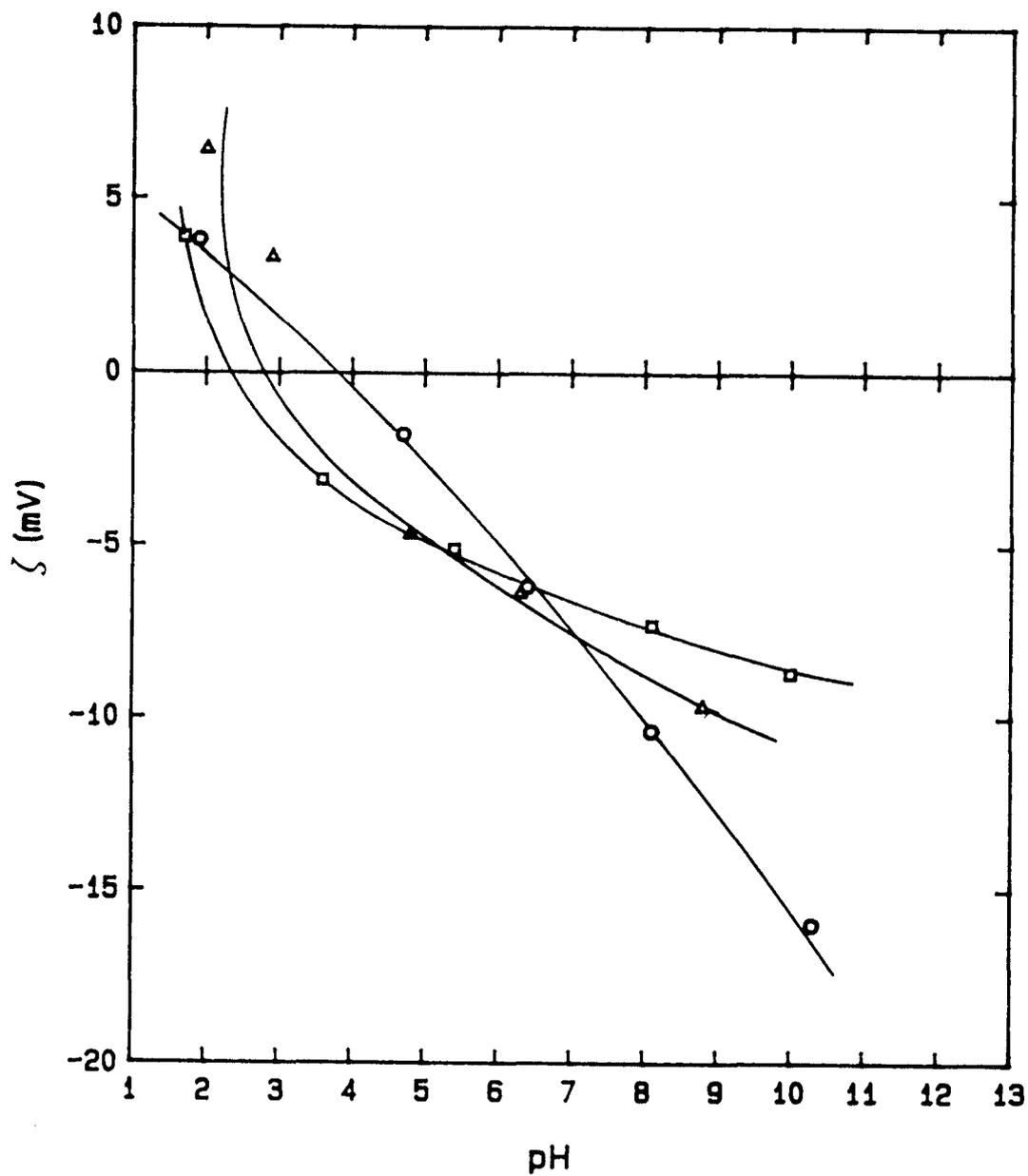


Fig. III-24a. Potencial zeta de la celestina en función del pH para una concentración 10^{-6} kmol/m³ de cloruro de: □ decil, ○ dodecil y Δ tetradecilamonio.

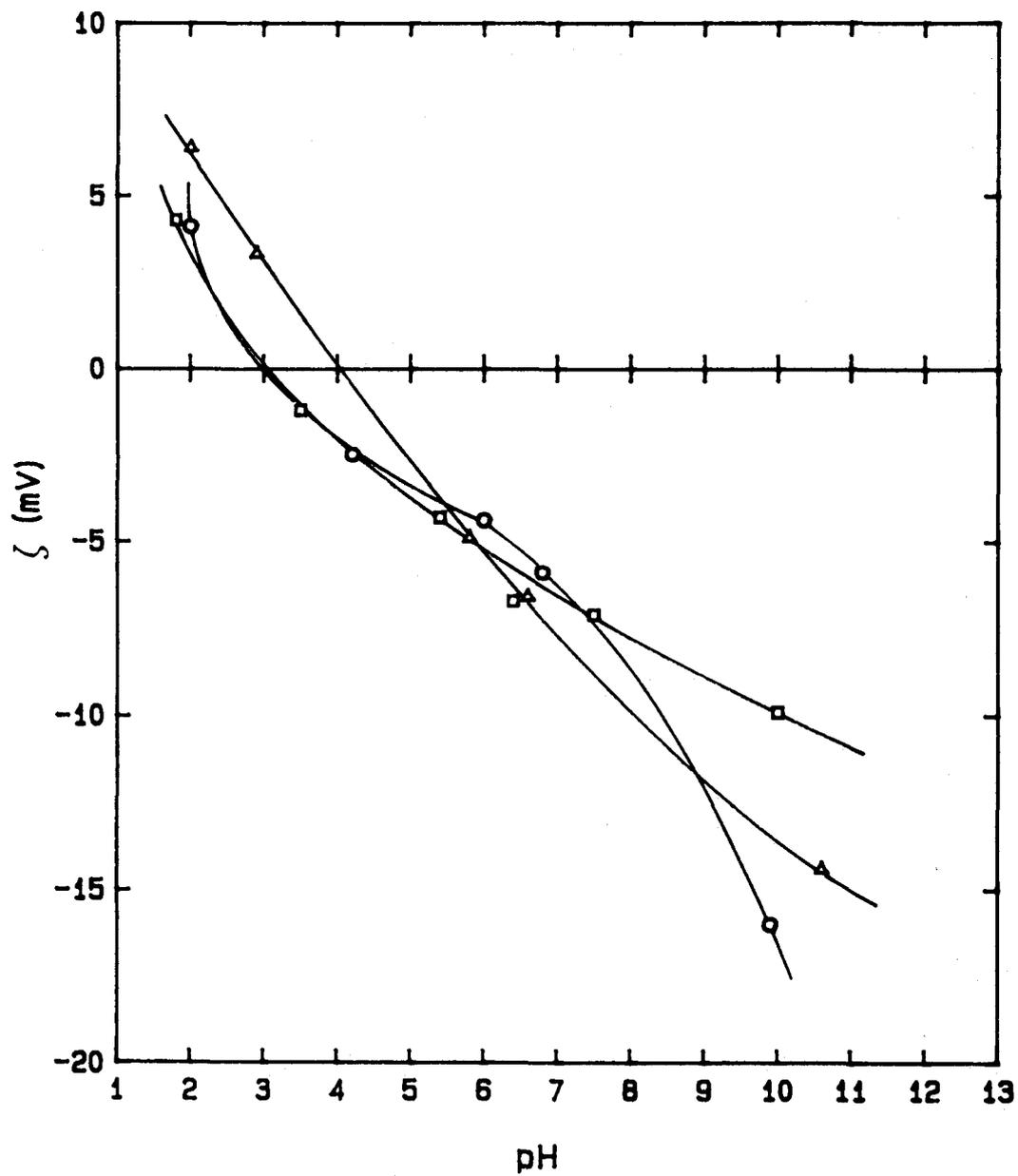


Fig. III-24b. Potencial zeta de la celestina en función del pH para una concentración $5 \times 10^{-6} \text{ kmol/m}^3$ de cloruro de: □ decil, ○ dodecil y Δ tetradecilamonio.

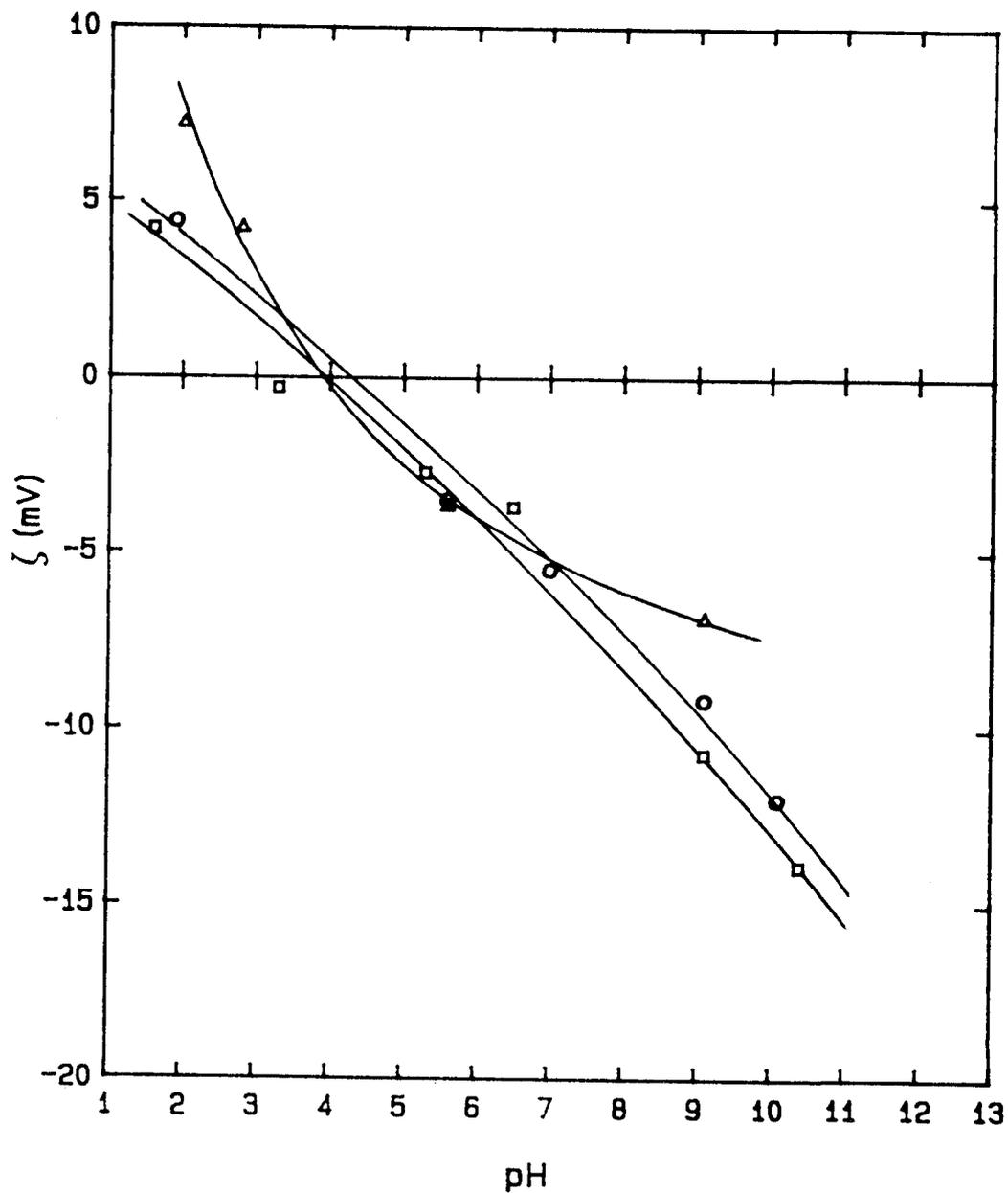


Fig. III-24c. Potencial zeta de la celestina en función del pH para una concentración 10^{-5} kmol/m³ de cloruro de: □ decil, ○ dodecil y Δ tetradecilamonio.

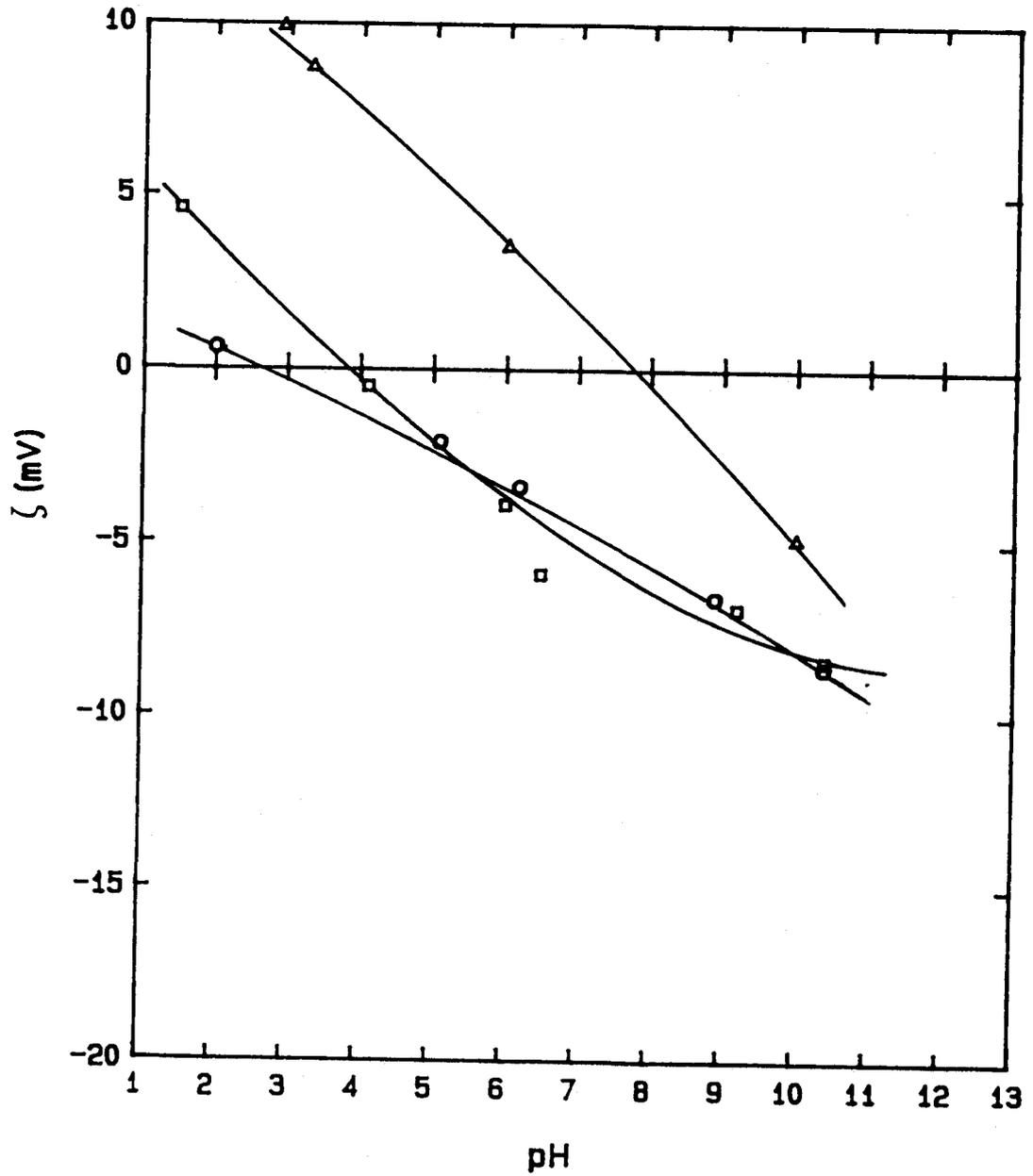


Fig. III-24d. Potencial zeta de la celestina en función del pH para una concentración 5×10^{-5} kmol/m³ de cloruro de: □ decil, ○ dodecil y Δ tetradecilamonio.

de la no existencia de efecto apreciable debido a la longitud de la cadena alquílica cuando las concentraciones son más bajas de $5 \times 10^{-5} \text{ kmol/m}^3$, mientras que es notable el efecto del pH. En la Fig. III-25 hemos representado, para cada concentración, el promedio de los valores de ζ correspondientes a cada uno de los tensioactivos empleados, en función del pH. En esta figura se pone de manifiesto con claridad el efecto de la concentración, haciéndose ζ más positivo a medida que aumenta dicha concentración.

En la Fig. III-26 se representan los potenciales zeta obtenidos para cada uno de los tres cloruros de alquilamonio utilizados, en función de la concentración de los mismos y para las tres longitudes de cadena estudiadas, a pH 6.2, constante. En estas experiencias no se añadió el ClNa utilizado habitualmente, ya que pensamos que, en su ausencia, se evitarían los efectos de compresión de la doble capa eléctrica y con ello se favorecería la detección del posible efecto sobre ζ de la longitud de la cadena, en especial a las más bajas concentraciones ensayadas. Es claro que tal efecto existe, como se desprende de la Fig. III-25. Nótese en la misma, además, que el signo de ζ se invierte en los tres casos por efecto de la adición de tensioactivo.

III. 2.1.3.3. Dodecilsulfato de sodio.

En la Fig. III-27 se ha representado el potencial zeta en función del pH para cuatro concentraciones diferentes de dodecilsulfato de sodio en una disolución acuosa 10^{-2} kmol/m^3 de ClNa. Para el intervalo de concentraciones estudiado (10^{-6} , 10^{-4} kmol/m^3) se observa un aumento, en valor absoluto, de ζ con el pH y con la concentración. El punto de inversión del signo de ζ se

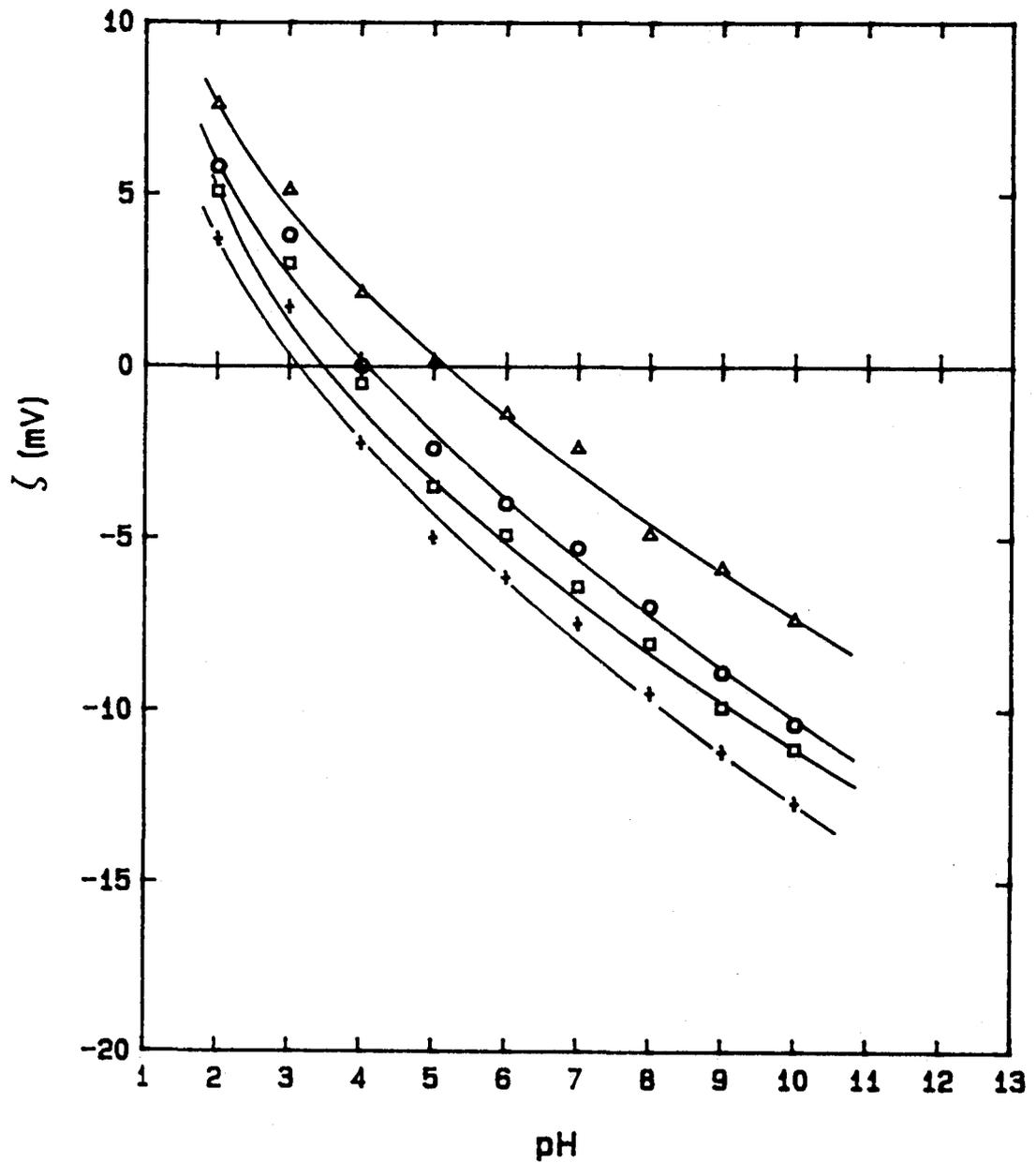


Fig. III-25. Potencial zeta de la celestina, promedio de los obtenidos con los cloruros de decil, dodecil y tetradecilamonio, en función del pH para las concentraciones: + 10^{-6} , □ 5×10^{-6} , ○ 10^{-5} y Δ 5×10^{-5} kmol/m³.

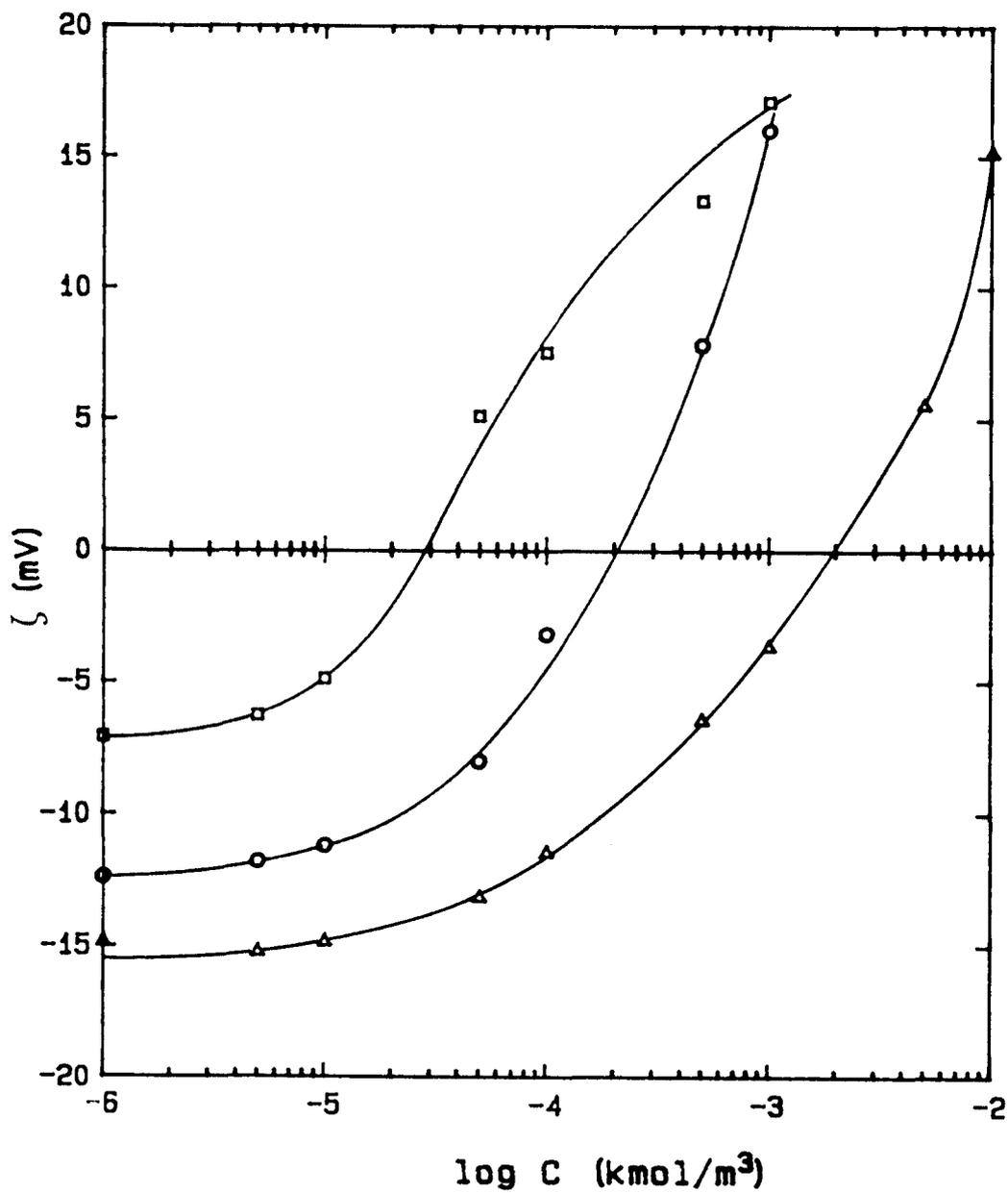


Fig. III-26. Potencial zeta de la celestina en función de la concentración para los cloruros de Δ decil, \circ dodecil y \square tetradecilamonio. pH=6.5

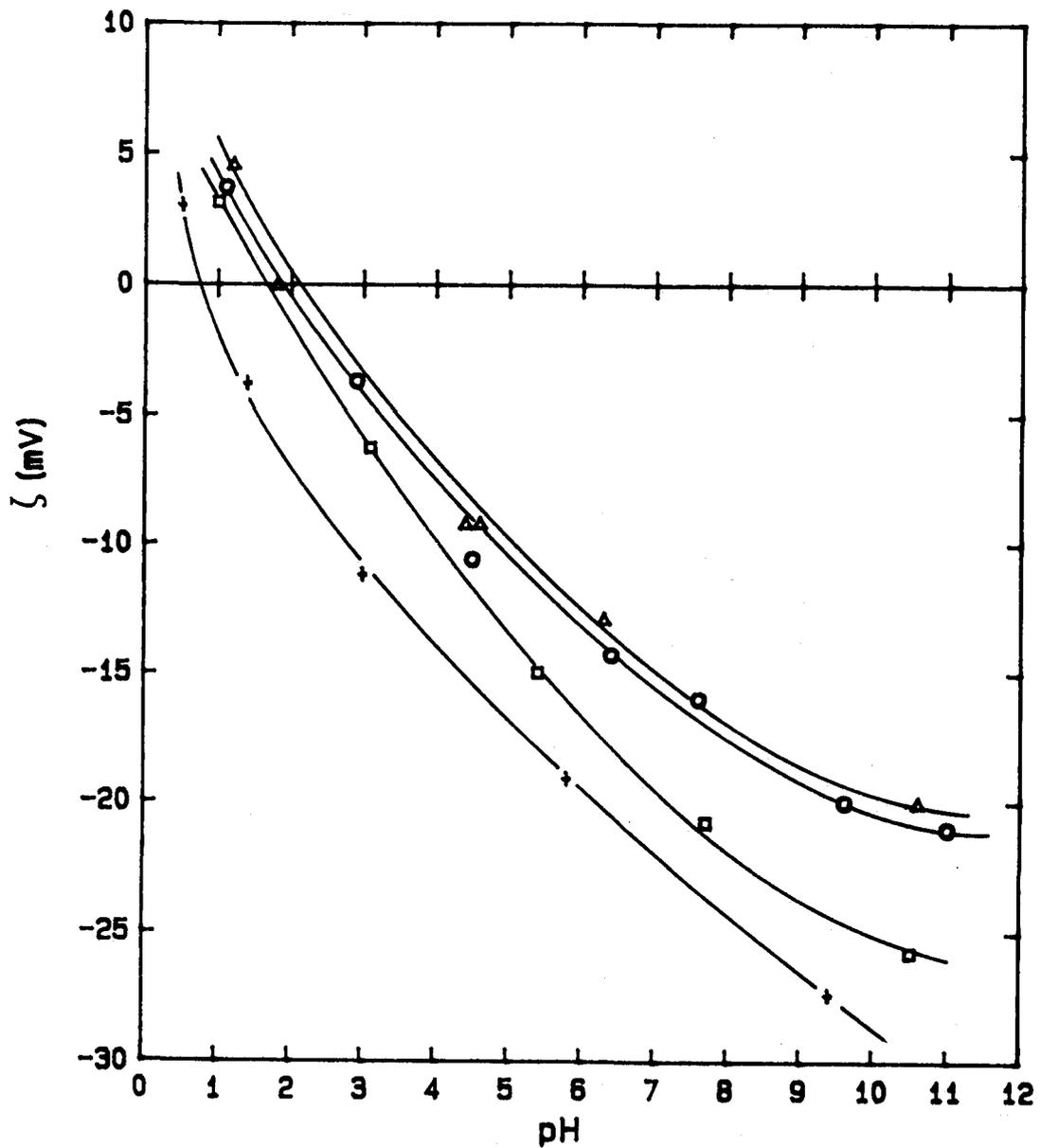


Fig. III-27. Potencial zeta de la celestina, en función del pH para las concentraciones: $\Delta 10^{-6}$, $\circ 5 \times 10^{-6}$, $\square 5 \times 10^{-5}$ y $+ 10^{-4}$ kmol/m³ de dodecilsulfato sódico.

desplaza hacia pHs más bajos a medida que aumenta la concentración.

III.2.1.3.4. Oleato sódico.

Se ha determinado el potencial zeta de la celestina empleando disoluciones 10^{-2} kmol/m³ de ClNa y para concentraciones 10^{-6} y 5×10^{-6} kmol/m³ de oleato sódico, en función del pH. Los resultados se muestran en la Fig. III-28. De ella se desprende que el comportamiento es análogo al obtenido con los alquilsulfonatos y alquilsulfatos, pero el efecto de la concentración es ahora más acusado que con aquellos. Los valores de pH a los que se produce el cambio de signo de ζ son menores a medida que aumenta la concentración de oleato en disolución.

Por último, y a efectos de comparación, en la Fig. III-29 hemos representado el potencial zeta en función del pH para todos los tensioactivos estudiados, a la concentración de 5×10^{-6} kmol/m³. Dentro de la similitud mostrada por todos estos compuestos, en cuanto a sus efectos sobre el potencial zeta, podría destacarse que para el rango de pH ácidos (< 7), los potenciales se hacen más negativos en la secuencia:



En la zona de pH muy básicos, la situación es más complicada, por el efecto competitivo de los iones hidroxilo. Por otra parte, hay que destacar de los resultados de la Fig. III-29 que los valores de pH a los que se invierte el signo de ζ siguen la misma secuencia que anteriormente.

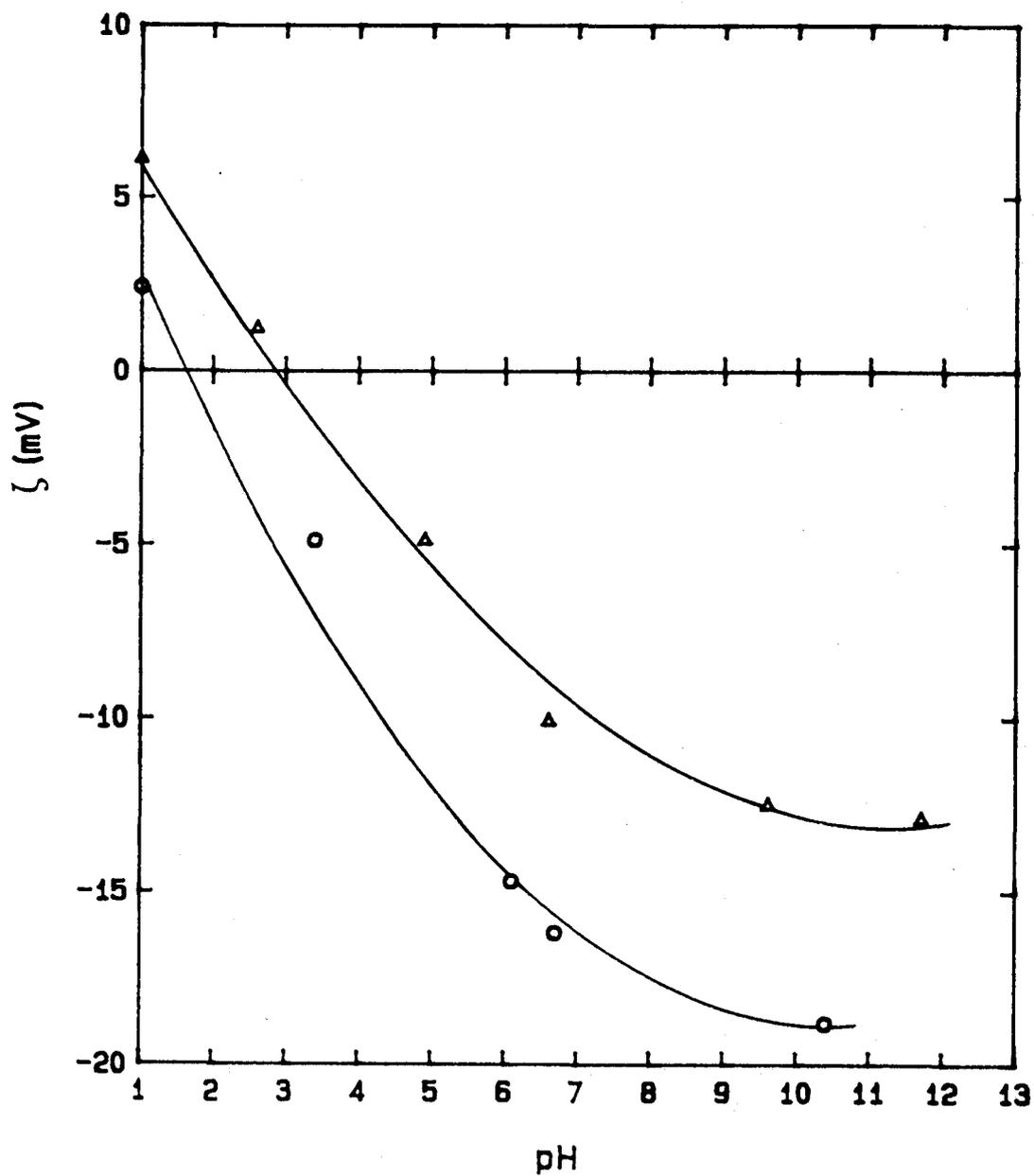


Fig. III-28. Potencial zeta de la celestina, en función del pH para las concentraciones: $\Delta 10^{-6}$ y $\square 5 \times 10^{-6}$ kmol/m³ de oleato sódico.

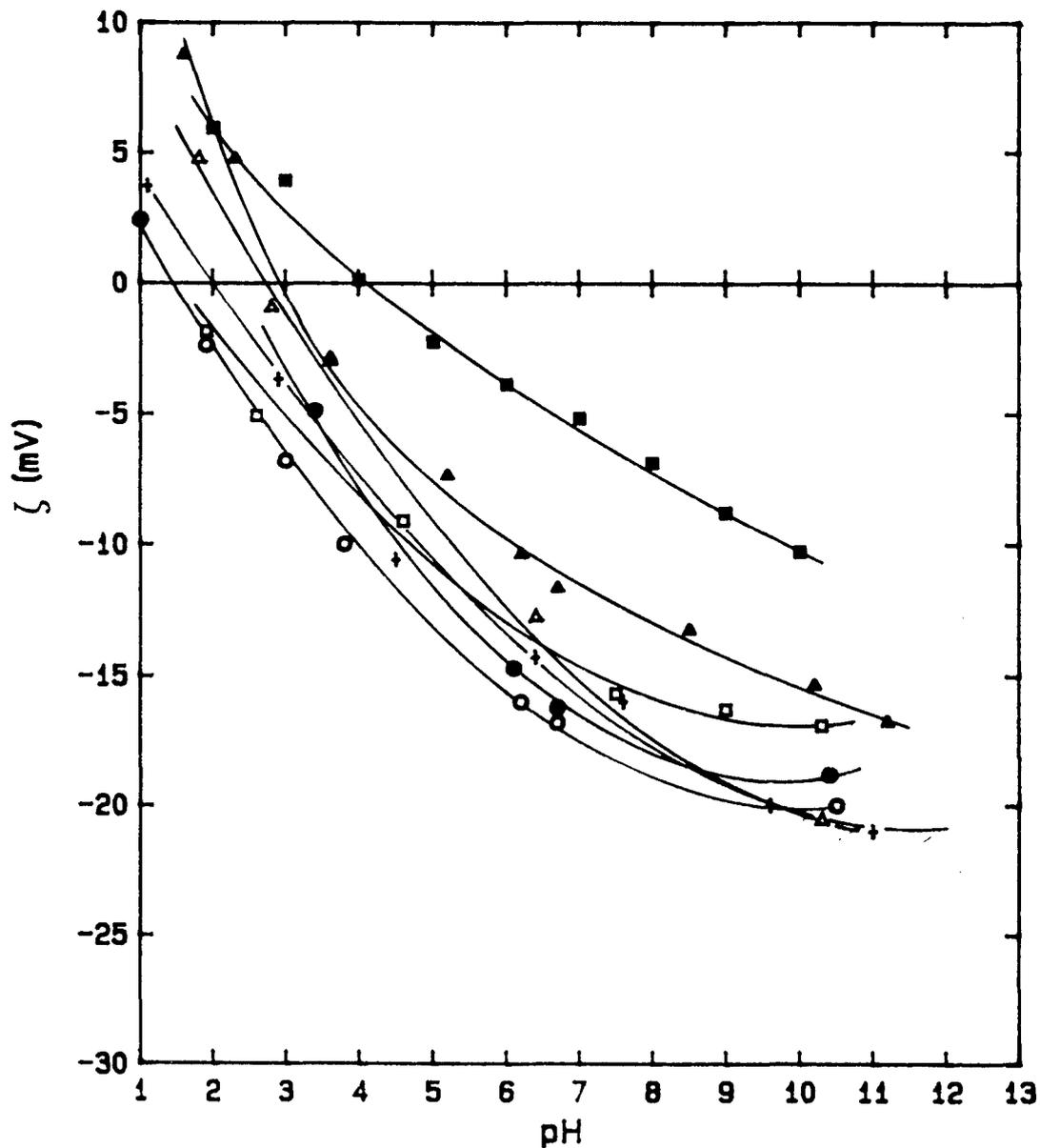


Fig. III-29. Potencial zeta de la celestina, en función del pH con la concentración 5×10^{-6} kmol/m³ para los compuestos: ▲ sin tensioactivo, Δ DSS, ○ TSS, □ HSS, ■ CXDA, + SDS y ● OS.

III. 2.2. DISCUSION DE RESULTADOS

Tras la descripción de los resultados anteriores, y con objeto de caracterizar la interfase celestina/disolución acuosa, a nivel de la doble capa eléctrica y utilizar este estudio para una mejor interpretación de los mecanismos de adsorción implicados cuando el mineral se encuentra inmerso en disolución acuosa de los diferentes agentes ensayados, pasamos a la discusión de los mismos, con el propósito de explicar o justificar los siguientes aspectos:

- . Signo de la carga superficial.
- . Propuesta del mecanismo de generación de la carga.
- . Comportamiento de los diferentes iones respecto de la doble capa eléctrica.
- . Efecto sobre ζ debido a la adición de agentes tensioactivos.

III. 2.2.1. Signo de la carga superficial

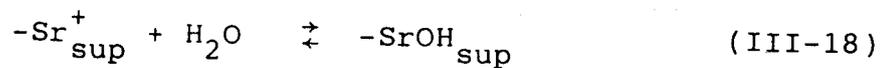
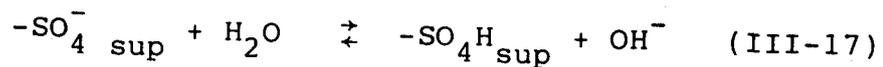
De Bruyn y Agar (1962) fueron los primeros en sugerir que el signo de la carga superficial de un mineral podría explicarse a partir del conocimiento de la energía libre de hidratación de los iones que constituyen su red cristalina. Este método ha dado resultados que concuerdan con los observados experimentalmente para los haluros de plata (Miller y Calara, 1976) y los haluros alcalinos (Roman et al., 1968). En el caso de la celestina, las energías libres de hidratación de los iones Sr^{2+}

y $\text{SO}_4^{=}$ en estado gaseoso, calculadas a partir de la expresión de Born (Bockris y Reddy, 1979), utilizando un radio iónico de 1.13 Å para el Sr^{2+} (Bockris y Reddy, 1979) y 2.90 Å para el $\text{SO}_4^{=}$ (Nightingale, 1959), son -297.39 kcal/mol para el Sr^{2+} y -233.67 kcal/mol para el $\text{SO}_4^{=}$. Estos valores implican que, en ausencia de interacción química específica, la celestina debería tener una carga superficial negativa, ya que al ser más negativa la energía libre de hidratación del Sr^{2+} que la del $\text{SO}_4^{=}$, el primero será más estable en disolución.

Puede observarse en las Figs. III-4-6 que, salvo para valores muy bajos de pH, en los que existe una alta concentración de iones H^+ y, según los equilibrios iónicos (Fig. III-4), también de Sr^{2+} , por lo que puede suponerse una gran adsorción específica de estos iones, en estas condiciones el potencial zeta permanece negativo en todo el rango de valores de pH.

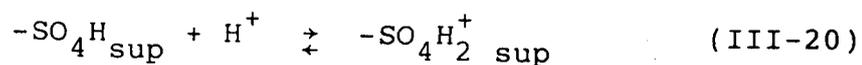
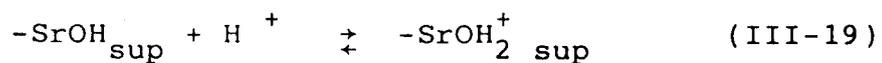
III. 2.2.2. Mecanismo de generación de la carga interfacial.

La generación de la carga en la interfase celestina/disolución implica la disolución y posterior hidrólisis de las especies superficiales, así como las reacciones de éstas con otras especies existentes en la disolución (Somasundaran y Hanna, 1977). Debido al proceso de molido y a la solubilidad de la celestina, se producirán sobre la superficie de la misma numerosos defectos (defectos de coordinación, de Frenkel, de Schottky, etc), algunos de los cuales pueden saturarse de moléculas de agua según las ecuaciones:



Al aumentar el pH, el equilibrio (III-17) se desplaza hacia la izquierda, aumentando el carácter negativo de la superficie. Al disminuir el pH aumentaría el carácter positivo de la superficie, de acuerdo con (III-18). Ambos razonamientos están totalmente de acuerdo con las observaciones experimentales mostradas en las Figs. III-5,6.

Por otro lado, la carga positiva de la superficie podría deberse a la adsorción de protones, según las ecuaciones:



III. 2.2.3. Clasificación de los electrolitos.

El acuerdo existente entre los resultados experimentales y las hipótesis establecidas en las Eqs. III-17, 18 pone de manifiesto el carácter determinante

del potencial de los iones H^+ y OH^- .

En cuanto a la función ejercida por los iones que constituyen la red cristalina (Sr^{2+} y SO_4^{2-}) los resultados experimentales de la Fig. III-8 ponen de manifiesto, asimismo, su carácter de determinantes del potencial. Efectivamente, ligeras concentraciones de estos iones son capaces de modificar el potencial zeta e incluso hacerle cambiar de signo, como es el caso del Sr^{2+} . A igualdad de concentración en disolución de los iones provenientes de la red, la adsorción es más intensa en el caso del ión contrario al de la carga superficial (González-Caballero, 1974), hecho este que queda corroborado por los resultados de la Fig. III-8 en la que, siempre, el efecto del Sr^{2+} sobre ζ es más acusado que el del ión SO_4^{2-} . Esto justifica, por otra parte, la evolución temporal del potencial zeta cuando el mineral se acondiciona en el seno de la disolución (Fig. III-7). Efectivamente, a medida que transcurre el tiempo la concentración de iones Sr^{2+} y SO_4^{2-} en disolución aumenta de acuerdo con la cinética de solubilidad de la celestina (Fig. III-3), aunque manteniendo la igualdad entre ambas, al menos en el rango de valores del pH de 3 a 12 (Fig. III-4). Debido a la mayor afinidad del Sr^{2+} por la superficie, éste se adsorbe más intensamente sobre ella que el ión sulfato, provocándose de esta forma una ligera disminución en valor absoluto de ζ como resultado del efecto combinado de la adsorción de ambos iones.

De la Fig. III-8 deducimos igualmente que el ión Ca^{2+} , aun teniendo la misma carga que el Sr^{2+} , afecta menos al potencial zeta que éste, aunque a elevadas concentraciones es incluso capaz de invertir el signo de dicho potencial, por lo que el Ca^{2+} se comporta como electrolito no determinante del potencial, aunque activa la superficie.

En cuanto a los electrolitos monovalentes, hemos estudiado el efecto de ClNa y CO_3Na_2 , comportandose ambos como indiferentes al potencial, teniendo como único efecto la disminución en valor absoluto de ζ , por efecto de compresión de la doble capa eléctrica.

Por otra parte del estudio de la variación del potencial zeta frente a la concentración de electrolitos tri y tetravalentes (Cl_3Al y $(\text{NO})_4\text{Th}$, respectivamente), Figs. III-8-10, podemos deducir que, aunque no determinantes del potencial, poseen una elevada afinidad por la superficie, aumentando enormemente la carga interfacial global de las partículas, por un mecanismo de adsorción de estos iones, de pequeño radio y elevada carga, en el plano interior de Helmholtz de la doble capa eléctrica.

El aumento de ζ producido, en todo caso, está favorecido por la hidrólisis ácida de estos electrolitos en disolución. Para aislar el efecto únicamente debido a la adsorción de estos iones trivalentes, se realizó una serie de experiencias en la que se mantuvo constante el pH. Puede observarse en las Figs. III-9, 10 que, incluso a muy bajas concentraciones de Cl_3Al , se produce un rápido aumento de ζ , lo cual pone de manifiesto nuevamente el carácter de activador de carga interfacial de estos iones.

III. 2.2.4. Punto de carga nula.

El punto de carga nula de un mineral PCN es una importante característica de las interfases sólido/líquido, y se refiere a alguna propiedad de la disolución (como por ejemplo el pH) para la cual el potencial eléctrico en dicha interfase se hace cero. Esta

situación particular, es especialmente importante para el conocimiento de los mecanismos de adsorción en la interfase de numerosos iones inorgánicos y orgánicos.

En la Tabla III-3 recogemos los valores del PCN de la celestina citados en la bibliografía, por diferentes investigadores.

Tabla III-3

AUTORES	PCN	METODO
Clement et al., 1973	3.7	electroforésis
Bahr, 1975	2.8	electrocinético
Kim, 1970	2.3	valoración conductimétrica
Taha et al., 1984	3.2	electrocinético
Nuestros resultados	2.8	potencial de flujo

El acuerdo entre estos datos es bastante bueno, a pesar de ser la celestina un mineral del grupo de las sales semisolubles. Son muchas las causas a las que puede deberse que distintos investigadores obtengan valores distintos para el punto de carga nula de un mismo mineral. Para Parks (1965), el punto de carga nula se podría desplazar a pH más ácidos al aumentar la cristalinidad del mineral, o cuando se encuentran impurezas aniónicas en su superficie.

Roche (1973) justifica la obtención de diferentes P.C.N. para dos fluoritas que hayan sido sometidas al mismo tipo de preparación, basándose en el

distinto porcentaje de superficies de exfoliación obtenidas durante la molienda. Para este último mineral, Perea et al., (1980) han obtenido un desplazamiento del punto de carga nula para dos tiempos de acondicionamiento distintos, hecho que pone de manifiesto la importancia de la solubilidad del mineral.

En nuestro caso obtenemos un ligerísimo desplazamiento del punto de carga nula hacia pHs básicos con 10 minutos y 24 horas de tiempo de acondicionamiento, sin duda debido al mayor efecto del Sr^{2+} que del SO_4^{2-} sobre la doble capa eléctrica, como quedó explicado en el apartado anterior.

III. 2.2.5. Efecto sobre ζ de los tensioactivos

Generalmente se acepta que cuando un electrolito se adsorbe químicamente en la interfase sólido/líquido, provoca un desplazamiento notable en el punto de carga nula de un mineral (Han et al., 1973; Oseo-Assare y Fuestenau, 1973; Fuerstenau y Wakamatsu, 1975; Fridisberg et al., 1979). Por otra parte, en estos casos se produce una importante modificación de ζ , llegándose a afectar el signo del mismo.

De los datos presentados en las Figs. III-15-17;24,25;27,28, se observa que la forma de las curvas vs. pH cuando las concentraciones de tensioactivo son relativamente bajas, es la misma que la obtenida en ausencia de tensioactivo, (Fig. III-5), excepto en lo que se refiere al PCN, que aparece desplazado en aquellas. En el caso de los tensioactivos catiónicos, el PCN se desplaza hacia mayores valores de pH, y en los aniónicos hacia pHs ácidos, hecho este, que ha sido mencionado por

Taha et al., 1984 para un sistema análogo al nuestro.

Este comportamiento permite asegurar que tanto unos como otros se adsorben fuertemente sobre la celestina y que existe una cierta interacción de tipo químico entre el tensioactivo y la superficie del mineral.

Resultados semejantes se han descrito por Shergold y Mellgren (1969) para el sistema hematita/dodecilsulfonato de sodio, por Oseo Assare et al., (1975) para la interfase yoduro de plata/alquilsulfonato de sodio, por Mishra et al., (1980) en el sistema hidroxiapatito/dodecilsulfonato de sodio y por Fuerstenau y Modi (1959) en la adsorción de cloruro de dodecilamonio sobre corundum.

En las Figs. III-13-15 se observa que, incluso para muy bajas concentraciones de tensioactivo aniónico, el efecto sobre ζ es notable, haciéndolo más negativo, tanto más cuanto más baja es la cadena alquílica y la concentración.

La asociación de cadenas hidrocarbonadas de las moléculas de colector (Fuerstenau y Modi, 1959; Osseo-Asare y Fuerstenau, 1973; Plitt y Kim, 1974), podría justificar esto último, aunque en todo caso, se debe considerar que en la proximidad de la concentración micelar crítica se producen inflexiones y cambios de tendencia en la variación de ζ (Fig. III- 11,12) con la concentración. Esta sería la causa de la existencia de los mínimos relativos para una concentración de 10^{-4} kmol/m³ de tetradecilsulfonato de sodio a diferentes valores de pH, mostrados en la Fig. III-11.

El efecto sobre ζ del dodecilsulfato de sodio es similar al del dodecilsulfonato de sodio, aunque siempre es mayor, sin duda debido a que su grupo polar es análogo al de uno de los constituyentes de la red cristala-

lina de la celestina.

En cuanto al comportamiento de los tensioactivos catiónicos, cloruros de decil, dodecil y tetradecilamonio, ya a muy bajas concentraciones desplazan el punto de carga nula hacia pHs altos y hacen más positivo el potencial zeta a medida que aumenta la concentración.

Sin embargo, sólo a partir de una concentración determinada se pueden establecer diferencias entre el efecto sobre ζ de cada uno de los tensioactivos (Fig. III-24).

A una cierta concentración, tanto mayor cuanto menor es el número de átomos de carbono en la cadena alquílica, se produce una rápida variación del potencial zeta, del orden de 20 mV por un cambio de 10 en la concentración. Esta conducta es la típica de los electrolitos 1:1 (Hunter y Wright, 1971). Este cambio en la pendiente de la gráfica ζ vs. $\log C$ podría deberse a la asociación de moléculas de colector que forman agregados sobre la superficie (Fuerstenau y Modi, 1959; Oseo-Assare y Fuerstenau, 1973; Plitt y Kim, 1974).

En cuanto al oleato sódico, observamos un efecto análogo al mostrado por los otros tensioactivos aniónicos ya mencionados, y justificamos su mayor efecto sobre ζ por el hecho de la asociación de moléculas de ácido oleico y de oleato (Plitt y Kim, 1974).

IV. ADSORCION EN LA INTERFASE
SOLIDO/DISOLUCION
ACUOSA DE TENSIOACTIVO

IV. ADSORCION EN LA INTERFASE SOLIDO/DISOLUCION ACUOSA DE TENSIOACTIVO

IV. 1. INTRODUCCION

Los procesos de adsorción en medio líquido son, con mucho, uno de los más importantes fenómenos físico-químicos de la Naturaleza, por cuanto que condicionan una enorme cantidad y variedad de fenómenos de gran importancia. En el caso particular de que la adsorción se realice al nivel de la interfase sólido/líquido, los problemas que se pueden considerar en relación a ellos suelen estar conectados con los mecanismos de transporte de sustancias de distinta naturaleza sobre la fase sólida. Así, la detergencia, tintado de fibras, flotación de minerales, control de la polución de efluentes, cambio iónico y otras técnicas de purificación de disoluciones, etc, se relacionan con fenómenos físico-químicos que tienen lugar en tal interfase. Por todo

ello, el interés que el estudio de la adsorción en tan diferentes medios líquidos y con tan variados substratos adsorbentes presenta, escapa en la actualidad de la mera curiosidad científica, especulativa, de comprensión de los mecanismos implicados, para adentrarse en las repercusiones tecnológicas que tales conocimientos conllevan. En el contexto del trabajo de investigación presentado en esta Memoria, nuestro interés se ha centrado en el análisis experimental de la adsorción de tensioactivos iónicos sobre partículas de nuestra especie mineral, la celestina, en medio acuoso.

Desde un punto de vista fundamental, la adsorción en la interfase sólido/líquido puede ser el resultado de una interacción de tipo químico, físico, o de una combinación de ambas. Es decir, los factores que pueden contribuir al proceso de adsorción son muy diversos. Por ello, habrá que considerar en el estudio de un problema concreto, la posibilidad de existencia de interacciones electrostáticas, enlaces por puentes de hidrógeno, interacciones no polares entre el adsorbato y las especies interfaciales, interacciones laterales entre las especies adsorbidas y efectos de desolvatación, etc, ya que, dependiendo de la importancia relativa de cada una de ellas, se determinará el tipo de adsorción (Godar y Somasundaran 1976).

En todo caso, el grado de complejidad del proceso está determinado por la naturaleza del adsorbato, la del sustrato adsorbente y de la composición química de la disolución acuosa. Si el adsorbato es iónico, la doble capa eléctrica en la interfase puede afectar significativamente el proceso de adsorción. En este caso, la concentración de iones determinantes del potencial controla la adsorción, debido a que dichos iones determinan tanto el signo como la cuantía de la carga superficial. Las investigaciones realizadas hasta ahora para profundizar en la

comprensión de los mecanismos de adsorción en la interfase sólido/líquido, no han alcanzado aún el nivel de desarrollo, tanto teórico como experimental, conseguido en el estudio de la adsorción de gases sobre superficies sólidas (Hill, 1946; 1947; 1963; Halsey y Champion, 1953; Fowler y Guggenheim, 1960; Thomy 1968) y esto por varias razones. En primer lugar, es necesario trabajar con adsorbatos puros. En el caso de los agentes tensioactivos, ello implica moléculas con un número determinado de grupos CH_2 en la cadena alquílica y unos grupos funcionales perfectamente caracterizados. Ello, sin embargo, no ha sido posible hasta fechas muy recientes, con la ayuda de los más modernos métodos de síntesis. Por otra parte, hay que aplicar métodos analíticos cuantitativos para el control de las especies adsorbidas sobre adsorbentes cuya superficie específica es inferior a $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

Especial dificultad conlleva el hecho de que las moléculas de tensioactivo, así como el adsorbente, estén inmersas en disoluciones acuosas, lo que implica la necesidad de conocer adecuadamente la interfase sólido/agua, así como la estructura de ésta en las proximidades de la misma.

Por otra parte, de la literatura existente sobre la adsorción de colectores aniónicos del tipo alquilsulfonato y alquilsulfato en la interfase disolución/sólido ligeramente soluble ("sparingly soluble"), no parece que el mecanismo de interacción adsorbato-adsorbente está bien establecido. En efecto, mientras algunos autores han sugerido la formación de sales entre los cationes del retículo mineral y los aniones del tensioactivo (quimisorción) (Schulman y Smith, 1953; Cummig y Shulman, 1953; Shergold, 1972), otros consideran que la interacción electrostática (fisorción) es el principal mecanismo de adsorción en este caso. Basán-

dose en la correlación obtenida entre la respuesta a la flotación y la evolución de la carga eléctrica superficial de los minerales (Mukay et al., 1959, Choi, 1963; Somasundaran y Agar, 1972).

Es necesario, por tanto, contribuir con nuevas experiencias al esclarecimiento del mecanismo de adsorción en esta interfase. Con esta finalidad, en el presente Capítulo hemos realizado el estudio de la influencia de la concentración de tensioactivo sobre la capacidad de adsorción de tensioactivos iónicos, en la interfase celestina/disolución acuosa de estos compuestos, del pH, de la longitud de la cadena y de la temperatura.

IV. 2. FUNDAMENTOS

La densidad de adsorción en la interfase líquido/sólido de un soluto en el seno de una disolución, difiere de la adsorción de gases sobre superficies sólidas, en que en el primer caso dos componentes (sólido y disolvente), en un amplio intervalo de concentraciones, se adsorben competitivamente en la misma interfase.

El grado de adsorción individual depende del sistema, de la miscibilidad completa o parcial del soluto y el disolvente, del grado de adsorción preferencial, etc

El tratamiento de Langmuir (1916; 1918) considera únicamente interacción entre el adsorbato y el adsorbente, confinándose así al recubrimiento de la monocapa, mientras el tratamiento B.E.T., se extiende a un recubrimiento en multicapas originado, naturalmente, por la interacción adsorbato-adsorbato. En adsorción de solu-

tos, otros tipos de interacción se superponen a estos dos y, consecuentemente, la situación se complica. En estas otras interacciones incluimos las substrato-disolvente, disolvente-soluto, substrato-soluto, disolvente-disolvente y posiblemente otras, relacionadas con la adsorción de micelas o agregados de soluto.

IV. 2.1. CLASIFICACION GENERAL DE ISOTERMAS

Una clasificación general de las isothermas de adsorción en esta interfase, realizada por Giles et al., (1960, 1974), establece la división en función de la pendiente inicial de la isoterma, en cuatro clases: S, L (i.e. "Langmuir"), H ("High affinity") y C ("Constant partition") y, posteriormente, en subgrupos. (Fig. IV-1).

A continuación haremos una breve descripción de los fundamentos teóricos de esta clasificación. En todo caso, se debe destacar que el desarrollo, debido a los autores arriba mencionados, no pretende sino justificar teóricamente las isothermas experimentales descritas en la bibliografía, por lo cual se hace uso a menudo de hipótesis simplificadoras "ad hoc". El punto de partida es la ecuación de Langmuir, ya que la situación cinética en la interfase sólido-líquido es muy parecida a la existente en la adsorción de gases, con la salvedad del recorrido libre de las moléculas. Dicha ecuación, en el caso de adsorción de gases sobre sólidos es:

$$\theta = \frac{y}{y_m} = \frac{bP}{1 + bP} \quad (\text{IV-1})$$

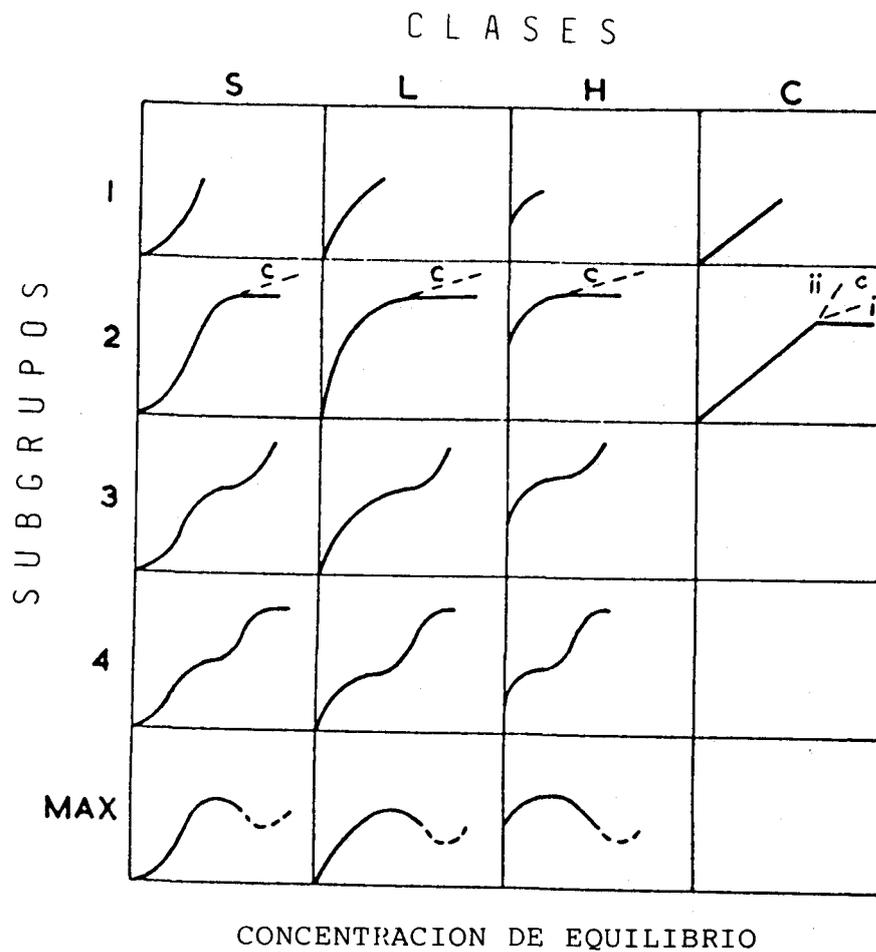


Figura IV-1. Clasificación general de Giles de las isotermas de adsorción

donde y es la cantidad adsorbida en la monocapa a la presión p , e y_m es la cantidad necesaria, por unidad de área, para completar la monocapa. Si cambiamos p por la concentración c_A de soluto A (estrictamente la actividad, pero en el caso que nos ocupa, por tratarse de disoluciones diluidas, se puede usar la concentración), quedaría:

$$y = b y_m C_A (1 + b C_A)^{-1} \quad (\text{IV-2})$$

El término b incluye varias constantes y es dependiente de la temperatura (Gregg, 1961; Brunauer, 1944; Langmuir, 1916-18).

$$b = \frac{N e^{E/RT}}{y_m v \sqrt{(2\pi MRT)}} \quad (\text{IV-3})$$

Donde N es el número de Avogadro, E es la energía de activación para retirar el soluto del sustrato (se supone cero la energía de activación del proceso de adsorción para bajos grados de recubrimiento), v es la frecuencia de oscilación de las moléculas adsorbidas perpendiculares a la superficie, M es el peso molecular del adsorbato, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

Analicemos ahora el término E . Como se establece en teoría cinética, se supone que la interacción entre las moléculas adsorbidas en la superficie es despreciable. Sin embargo, es frecuente encontrar en la teoría y en la práctica situaciones muy concretas en las que esto no ocurre. Consideremos la situación mostrada en

la Fig IV-2, donde una molécula de soluto ha sido capturada por la superficie. Si la molécula está fuertemente unida a la superficie, y la interacción con las moléculas vecinas es despreciable la energía de activación para arrancar una molécula de la superficie, es independiente de la presencia de tales moléculas (ii); sin embargo, si las fuerzas soluto-soluto sobre el sustrato superficial, son relativamente significativas, comparadas con las soluto-sustrato (i), entonces la energía de activación para arrancar una molécula estará afectada por la presencia de moléculas vecinas, y se originará una adsorción cooperativa.

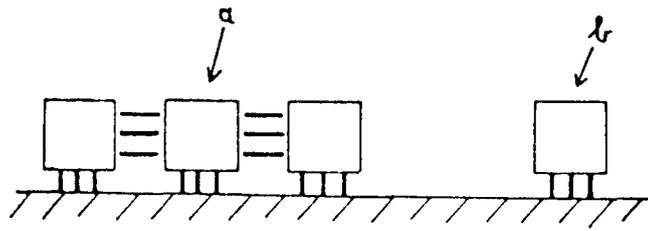
Supongamos que E varía con la concentración de A (E_A) o con alguna potencia n (n mayor que 1 de la concentración de A), o sea:

$$E_A = \Delta E_A C_A^n + E_A^{\circ} \quad (\text{IV-4})$$

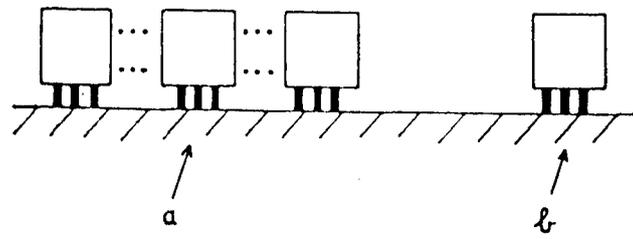
donde ΔE_A es el incremento de E_A y E_A° es una constante.

Consideremos ahora la influencia de algunos factores sobre la energía de activación del soluto. Supongamos que, en general, el sistema consiste en una disolución diluida de un soluto A y en un disolvente B, conteniendo también una segunda substancia disuelta, C que puede ser otro disolvente u otro soluto, que puede afectar la adsorción de A, bien por competición, o por reacción con A o B.

Cada una de las especies A, B y C tienen una energía de activación E_A , E_B y E_C respectivamente. La concentración de B es por definición constante y suponemos por simplicidad que la concentración de C es también una constante.



(i)



(ii)

Figura IV-2.

E_A es una medida de la energía que se requiere para desprender las moléculas de A de la superficie y dispersarse por el seno de la disolución. Naturalmente, E_A estará influenciada por la naturaleza de B y C. B compete con A por los sitios de la superficie e igual ocurre con C, así que en (IV-3) podemos escribir $E_A - E_B - E_C$ en el término de energía del exponente.

Para analizar la influencia de la energía de activación en la forma de la isoterma, consideremos las consecuencias de admitir que la energía de activación E_A crece con C. Los cambios producidos respecto al valor de referencia E_{A^0} se representan por E_A quedando:

$$E = E_{A^0} + \Delta E_{A^0} C_A^n - E_B - E_C \quad (IV-5)$$

La Eq. IV-3 puede escribirse entonces en la forma:

$$b = \frac{K}{y_m} \exp \left\{ \frac{1}{RT} (E_{A^0} + \Delta E_{A^0} C_A^n - E_B - E_C) \right\} \quad (IV-6)$$

$$\text{con } K = \frac{N}{v \sqrt{2\pi MRT}}$$

$$\text{llamando } E_B + E_C - E_{A^0} = \mu, \quad \frac{K}{y_m} e^{-\mu/RT} = \alpha$$

y sustituyendo en (IV-2) se obtiene:

$$y = y_m \alpha e^{\Delta E_{A^0} C_A^n / RT} C_A (1 + \alpha C_A e^{\Delta E_{A^0} C_A^n / RT})^{-1} \quad (IV-7)$$

Si la segunda derivada de y con respecto a c_A es negativa, obtendremos curvas tipo L y en caso contrario obtendremos curvas tipo S.

Si consideramos el caso especial de que E_A es independiente de la concentración C_A , la segunda derivada sería siempre negativa, lo que implica que siempre obtendremos curvas tipo L siempre que el término de energía sea independiente de la concentración.

Las curvas tipo H aparecen en el caso en que sea especialmente alta la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente, es decir, $E_A \gg (E_B + E_C)$, de forma que dy/dc_A tiene un valor muy alto.

En lo referente a las curvas tipo C, han sido objeto de pocos estudios teóricos; no obstante, en algunos aspectos son quizá las más interesantes para estudiar la adsorción de solutos, aunque de aplicación a muy pocos sistemas. El hecho común de estos sistemas es un sustrato con microporos, con una afinidad relativa mucho mayor por el soluto que por el disolvente.

La clasificación en subgrupos de los anteriores tipos de isotermas atiende a las circunstancias especiales del recubrimiento del sustrato. Así, el subgrupo 1, recoge los sistemas en los que no se ha completado la monocapa, probablemente por dificultades experimentales. En el subgrupo 2 y restantes, podemos identificar un plateau o "Point B" (Brunauer, 1944; Emmett y Brunauer, 1937), que es en definitiva el punto de inflexión, indicando el recubrimiento de la monocapa. (En casos especiales puede representar un cambio en la forma de empaquetamiento del adsorbato). El subgrupo siguiente,

3, representa el recubrimiento de la segunda monocapa y el 4 la segunda monocapa completa. Esta terminología puede extenderse; por ejemplo, el subgrupo 6 indicaría que se han completado 3 monocapas y así sucesivamente.

El presente tratamiento se ha hecho con c_A pequeño. Cuando c_A es grande y la monocapa está a punto de completarse, $y + y_m$ y $dy/dc_A \rightarrow 0$, o sea, la curva aparece formada por escalones.

El tratamiento de la segunda monocapa puede hacerse como para la primera, con la diferencia de que, en lugar de adsorberse sobre un sustrato "desnudo", el adsorbato es atraído por una capa de sus mismas moléculas, con una orientación particular y, por supuesto, con un valor de E_A diferente que para la primera monocapa. Las interacciones en la segunda y las siguientes capas usualmente son más débiles que las que intervienen en la primera.

Por último, el subgrupo "max" corresponde a aquellas isothermas que presentan un máximo, y suelen producirse en disoluciones acuosas de solutos que forman agregados en disolución, como detergentes y cierto tipo de tintes.

IV. 2.2. MODELOS DE ADSORCION

A partir de las isothermas de adsorción obtenidas experimentalmente se puede conseguir información sobre los aspectos termodinámicos de la adsorción del colector en la interfase sólido/líquido. Varios son los modelos que se han propuesto para explicar la naturaleza de la adsorción de los iones tensioactivos en dicha interfase.

Consideremos aquí el modelo debido a Fuerstenau et al. (1964), basado en el modelo de Stern-Grahame de la doble capa eléctrica (Stern, 1924; Grahame, 1947). Según este modelo, en la región de bajas concentraciones se llega a producir un cambio brusco en la pendiente de la isoterma, que es debido a la asociación de las cadenas hidrocarbonadas de los iones adsorbidos, con formación de un agregado bidimensional denominado "hemimicela".

Modelo de Stern-Grahame.

Un sistema heterogéneo está en equilibrio, a unas condiciones dadas de presión y temperatura, cuando el potencial químico de las distintas especies presentes es igual en todas las fases. Para un ión i , en el seno de la disolución viene dado por:

$$\mu = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i \quad (\text{IV-8})$$

donde μ_i° es el potencial químico en el estado estándar y a_i la actividad del ión en disolución. El potencial químico de la misma especie adsorbida en la superficie, $\mu_i^{\circ s}$, es:

$$\mu = (\mu_i^{\circ})^s + RT \ln a_i^s \quad (\text{IV-9})$$

donde $(\mu_i^{\circ})^s$ y a_i^s tienen el mismo significado que μ_i° y a_i , pero referidos a la superficie. En el equilibrio se ha de cumplir que $\mu_i = \mu_i^s$, por tanto:

$$\frac{a_i^o}{a_i} = \exp \frac{\mu_i^o - (\mu_i^o)^s}{RT} \quad (\text{IV-10})$$

esta relación puede transformarse en la conocida ecuación de Stern-Grahame, con las siguientes aproximaciones:

$$a_i = C \quad (\text{IV-11})$$

donde C es la concentración de la especie i en el seno de la disolución, que se supone muy diluida y

$$a_i^s = \frac{\mu_\delta}{2r} \quad (\text{IV-12})$$

donde μ_δ es la densidad de adsorción en el plano de Stern y r el radio efectivo del ión adsorbido. Si definimos el cambio de energía libre molar estándar, ΔG_{ads}^o , como:

$$\Delta G_{\text{ads}}^o = (\mu_i^o)^s - \mu_i^o \quad (\text{IV-13})$$

entonces, sustituyendo estas tres últimas ecuaciones en la Eq. IV-10 se obtiene la ecuación de Stern-Grahame:

$$\mu_\delta = 2rC \exp (-\Delta G_{\text{ads}}^o/RT) \quad (\text{IV-14})$$

esta ecuación nos permite obtener la energía libre molar estándar de adsorción a partir de las isothermas experimentales. Con la ecuación anterior podemos poner ΔG_{ads}^o en

forma explícita mediante la expresión:

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = -RT \ln \left\{ \frac{\mu_{\delta} \cdot 10^{11}}{2rC} \right\} \quad (\text{IV-15})$$

donde Γ_{δ} viene dada en moles/cm², r en Å y c , concentración de equilibrio, en moles/litro.

Al proceso de adsorción, como queda reflejado en el (IV-1) pueden contribuir numerosos factores, por lo tanto, $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ es la suma de un determinado número de términos que caracterizan cada uno de los citados factores, y se puede escribir como:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = & \Delta G_{\text{elec}}^{\circ} + \Delta G_{\text{quim}}^{\circ} + \Delta G_{\text{C-C}}^{\circ} + \Delta G_{\text{C-S}}^{\circ} + \\ & + \Delta G_{\text{H}}^{\circ} + \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + \dots \end{aligned} \quad (\text{IV-16})$$

$\Delta G_{\text{elec}}^{\circ}$ representa el término de interacción electrostática y es igual a $zF\psi_{\delta}$, donde z es la valencia del ión de adsorbato, F la constante de Faraday y ψ_{δ} el potencial en el plano de Stern; $\Delta G_{\text{quim}}^{\circ}$ es el término químico debido al enlace covalente; $\Delta G_{\text{C-C}}^{\circ}$ es el término debido a la interacción lateral, cadena-cadena, entre las especies de tensioactivos adsorbidas; $\Delta G_{\text{C-S}}^{\circ}$ representa una interacción similar entre las especies adsorbidas y los sitios hidrófobos del sólido; $\Delta G_{\text{H}}^{\circ}$ es el término debido al enlace por puente de hidrógeno y $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$ representa el término correspondiente a la hidratación de las especies de surfactante o de cualquier especie desplazada de la interfase, debido a la adsorción. Para cada sistema tensioactivo/mineral, uno o varios de los términos antes citados pueden contribuir al proceso de adsorción, dependiendo del tipo de mineral y tensioactivo, de la concen-

tracción de éste, de la temperatura, del pH de la disolución, etc. Para los minerales no-metálicos, la atracción electrostática y los efectos debidos a la interacción lateral son los que determinan en mayor medida la adsorción de tensioactivos; sin embargo, para los minerales que constituyen el grupo de los "semisolubles", tales como barita, fluorita, calcita y celestina, el término de interacción química puede hacerse significativo (Goddard y Somasunaran, 1976; Somasundaran y Hanna, 1977; Somasundaran y Ananthapadmanabhan, 1979).

Por otra parte, el modelo de Cases (Predaly y Cases (1973); Cases et al. (1975)), que con el de Fuerstenau, ha sido uno de los más utilizados en los últimos años, supone igualmente una condensación bidimensional de los iones adsorbidos a través de interacciones laterales de las cadenas, e interpreta los resultados en términos de las isotermas teóricas establecidas por Frumkin, Fowler, Hill y Halsey.

Este modelo considera el proceso de adsorción como una condensación sobre una superficie heterogénea (que puede estar formada por una sucesión de "dominios" homogéneos, similar a la que se produce en la adsorción de gases sobre superficies sólidas, a temperaturas moderadamente bajas. El modelo ha sido descrito ampliamente en trabajos anteriores realizados en este Departamento (ver, p. ej., Bruque, 1977), por lo que no insistiremos en el mismo.

IV. 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

IV. 3.1. ISOTERMAS DE ADSORCION

IV. 3.1.1. Cinética de adsorción

El tiempo necesario para alcanzar el equilibrio entre la fase adsorbida y la disolución en un proceso de adsorción puede estar comprendido en un intervalo de unos pocos minutos (Bruque (1977), y Perea (1981) han obtenidos tiempos de unos 20 minutos para alcanzar el equilibrio en el sistema CXDA, XSS/Fluorita), hasta varios días (Pradip y Fuerstenau 1983, necesitaron un período de acondicionamiento de 10 días en el sistema octyl hidroxamato/barita), estando este muy ligado a la solubilidad del mineral que nos sirve de adsorbente.

Como apuntamos en el Capítulo II, la celestina es mucho más soluble que la barita y que la fluorita, y como queda reflejado en la cinética de disolución (Fig. III-4), un período de alrededor de 1 hora es más que suficiente para alcanzar la meseta de disolución. Al ser mucho más soluble es de esperar, asimismo, que el proceso de adsorción sea mucho más rápido. No obstante, hemos realizado la cinética de adsorción en la celestina con los CXDA con el objeto de estandarizar nuestros experimentos y comprobar que, realmente, cuando determinamos la concentración de tensioactivo en la fase líquida, ésta y la fase adsorbida han llegado al equilibrio. En las Figs. IV-3, 4 y 5, presentamos la densidad de adsorción, en mol/g, frente al tiempo de acondicionamiento, en minutos, para una concentración inicial de colector de 3×10^{-4} , 2×10^{-4} , y 1×10^{-4} kmol/m³ respectivamente para el ClDA,

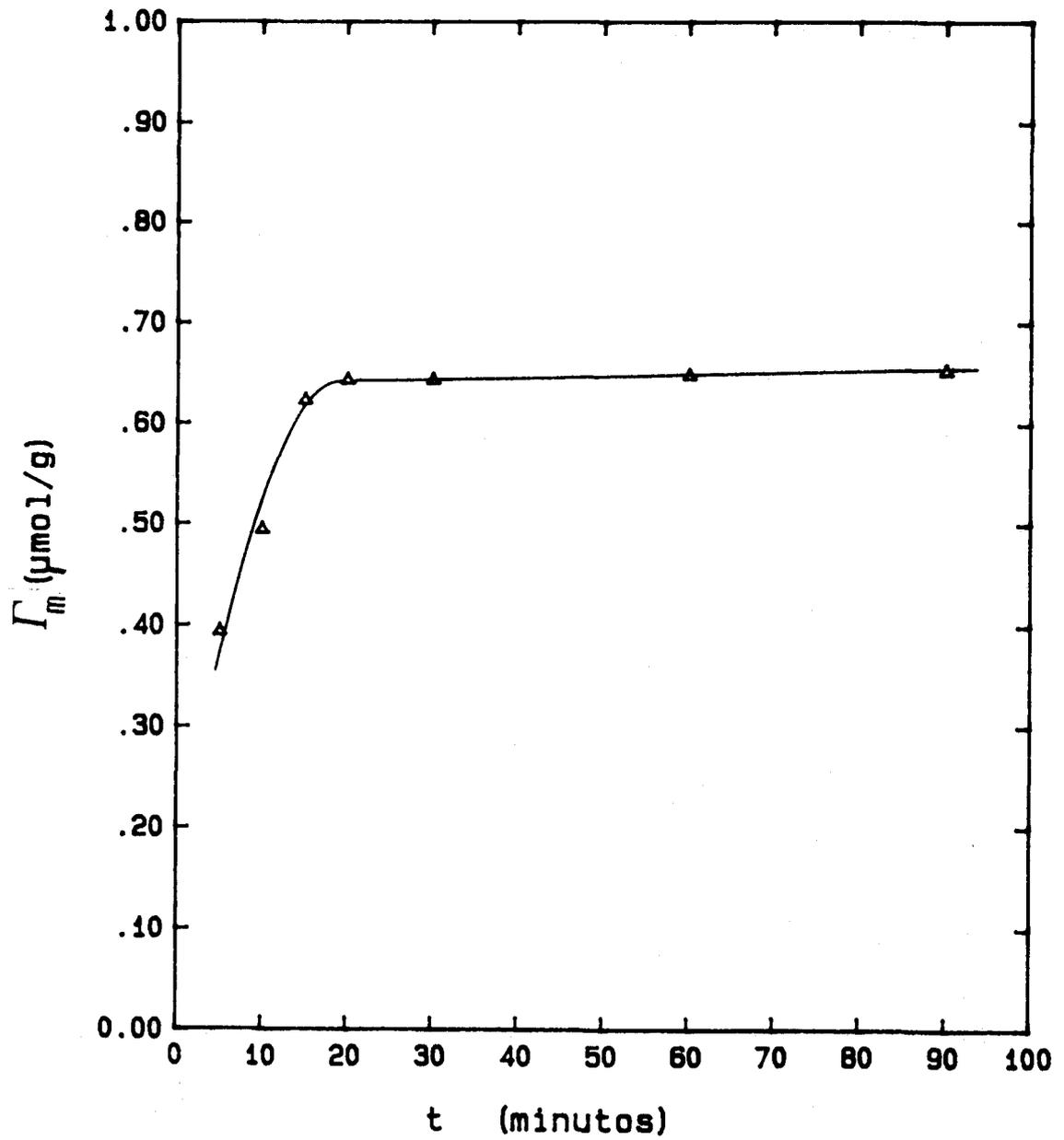


Fig. IV-3 . Cinética de adsorción de ClDA sobre celestina.
Concentración inicial 3×10^{-4} kmol/m³.

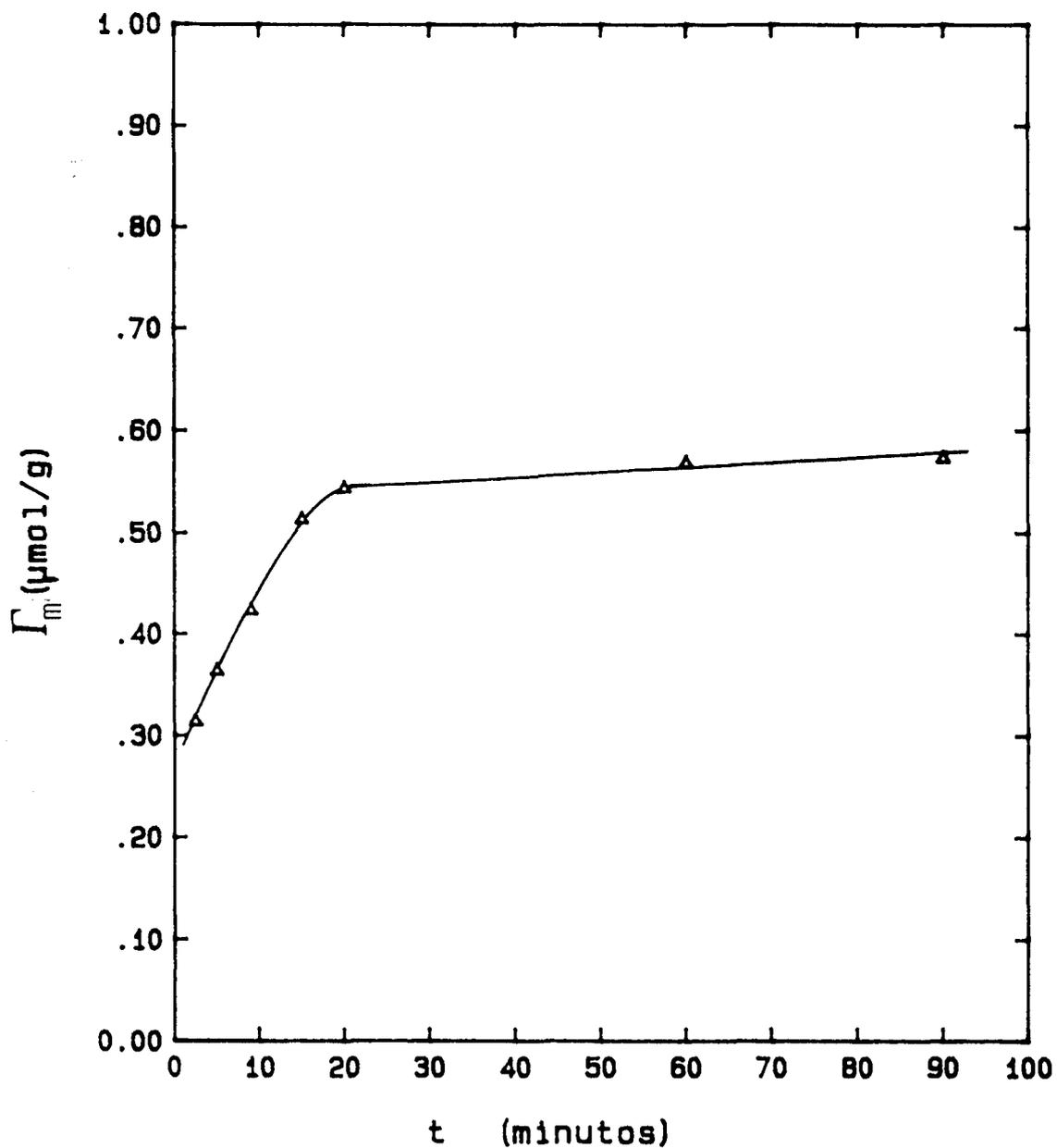


Fig. IV-4 . Cinética de adsorción de C2DA sobre celestina.

Concentración inicial $2 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$.

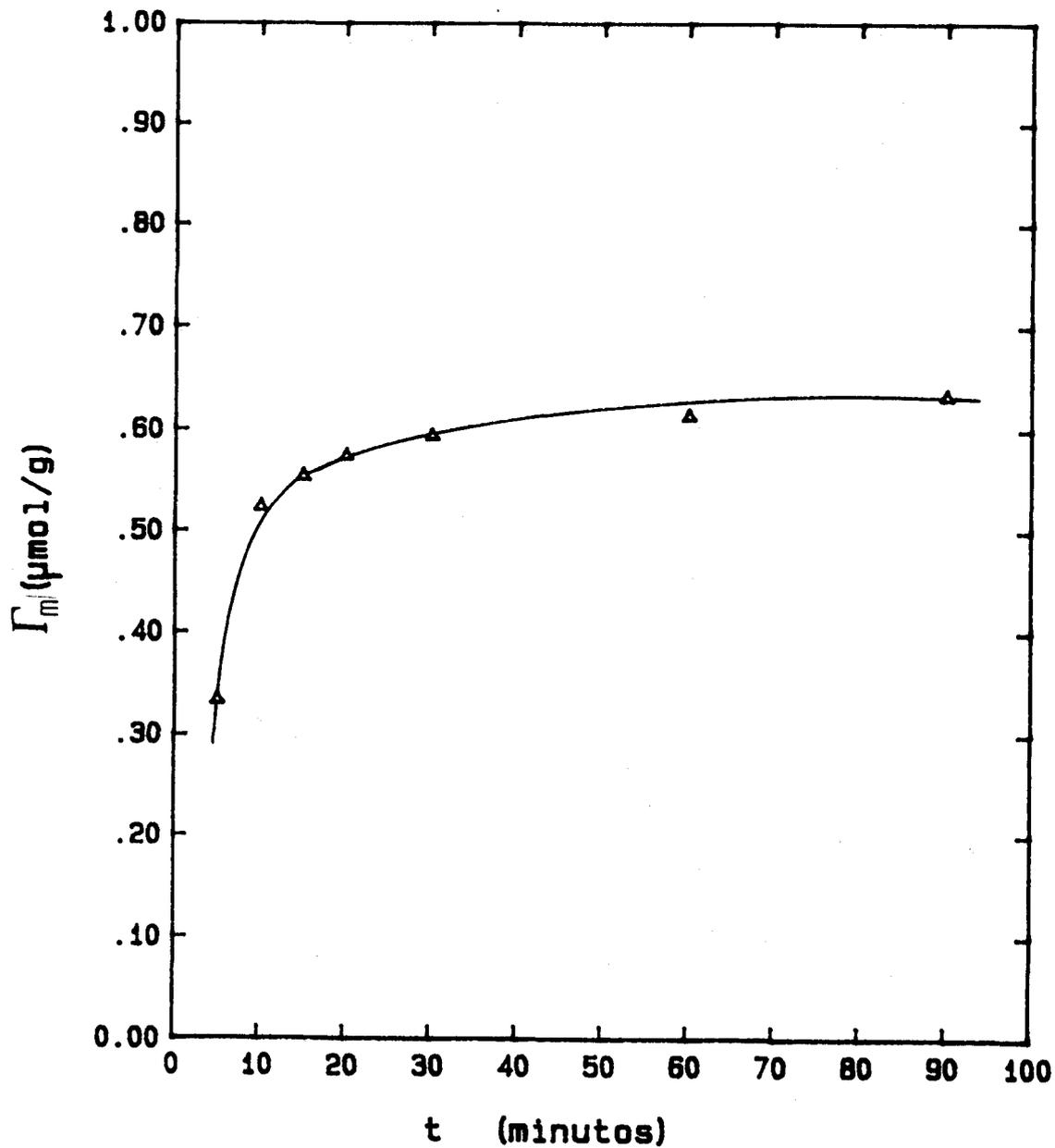


Fig. IV-5 . Cinética de adsorción de C4DA sobre celestina.
 Concentración inicial $1 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$.

C2DA y C4DA.

De estos resultados se deduce que un tiempo entre 30 minutos y una hora es más que suficiente para alcanzar el equilibrio, no obstante ello, todas nuestras experiencias de adsorción se han realizado utilizando un tiempo de acondicionamiento de 24 horas del mineral en disolución.

IV. 3.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE CLORUROS DE ALQUILAMONIO

IV. 3.2.1. Influencia de la concentración de tensioactivo

Todos los ensayos de adsorción se realizaron sobre la fracción de celestina 40-90 μm_3 utilizando como medio acuoso una disolución 10^{-2} kmol/m³ de ClNa.

En la figura IV-6 representamos la adsorción del cloruro de dodecilamonio a dos temperaturas distintas, 298 y 323 K, siendo los valores de C_e más pequeños cuanto más baja es la temperatura. Con objeto de estudiar el efecto de la longitud de la cadena, realizamos las isotermas que presentamos en la figura IV-7 para los tensioactivos C1DA y C2DA, a la temperatura de 298 K, y las de la figura IV-8 con C2DA y C4DA, a 323 K, la adsorción del C4DA, a temperaturas inferiores, tales como 298 K, fué imposible, debido al rango de detección del método utilizado. Se observa en ambas gráficas que existe un cierto paralelismo entre estas isotermas, siendo los valores de C_e menores a medida que aumenta el número de átomos de carbono en la cadena alquílica. Este hecho es general y ha sido referido repetidas veces en la biblio-

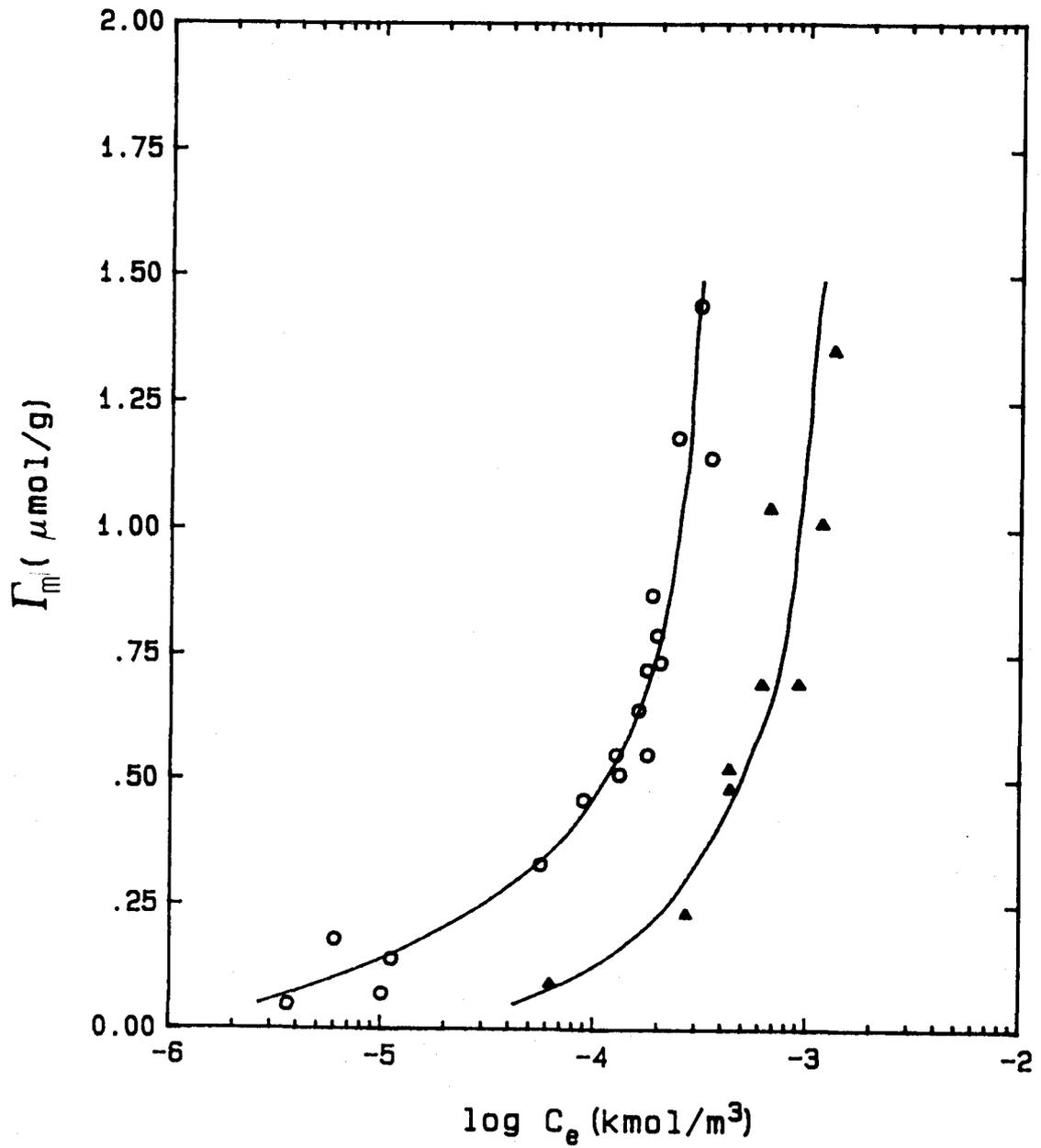


Fig. IV-6. Isothermas de adsorción de C2DA sobre celestina a las temperaturas \circ 298 K y \blacktriangle 323K.

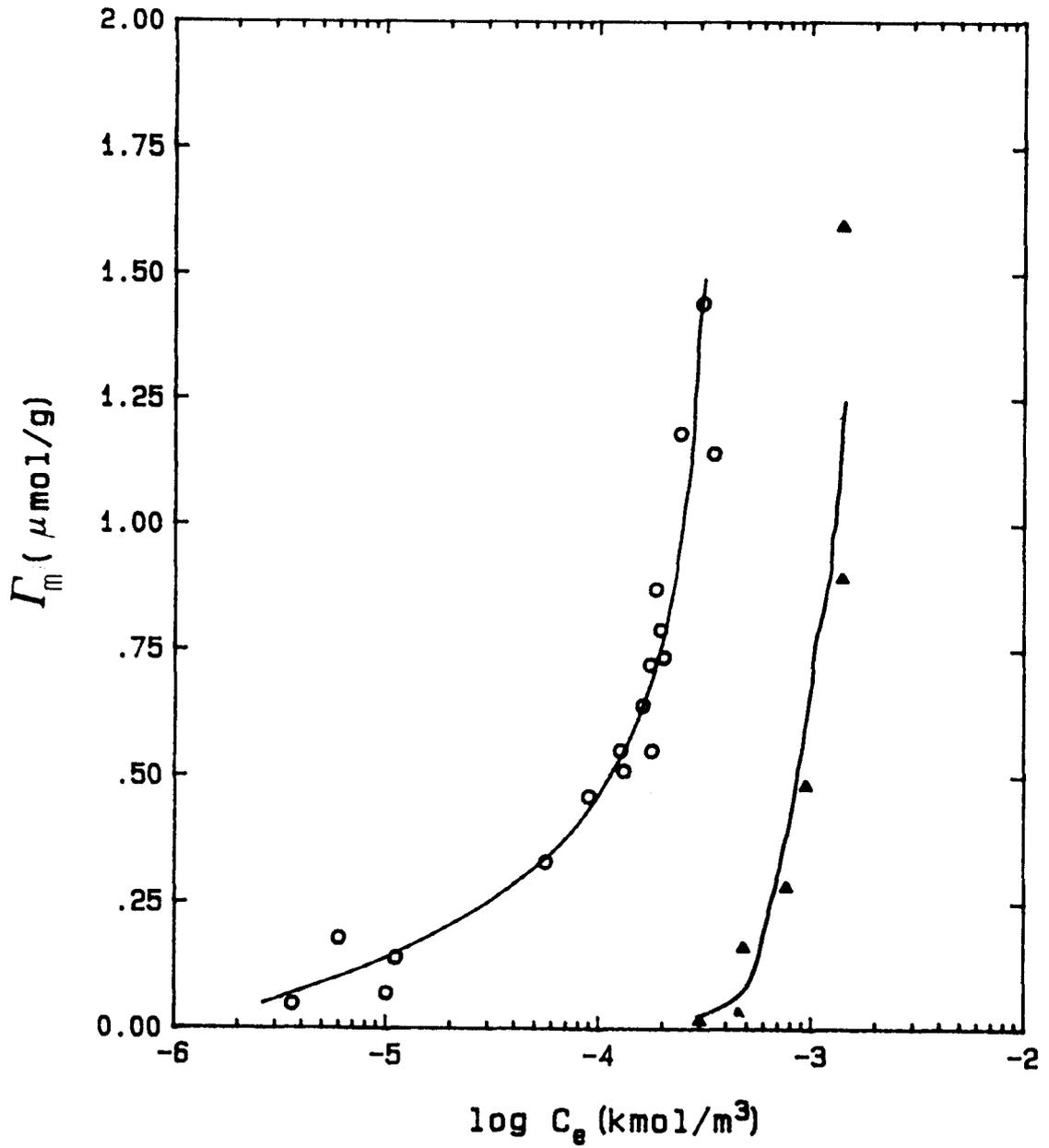


Fig. IV-7. Isotermas de adsorción de ▲ C1DA y ○ C2DA sobre celestina a la temperatura 298K.

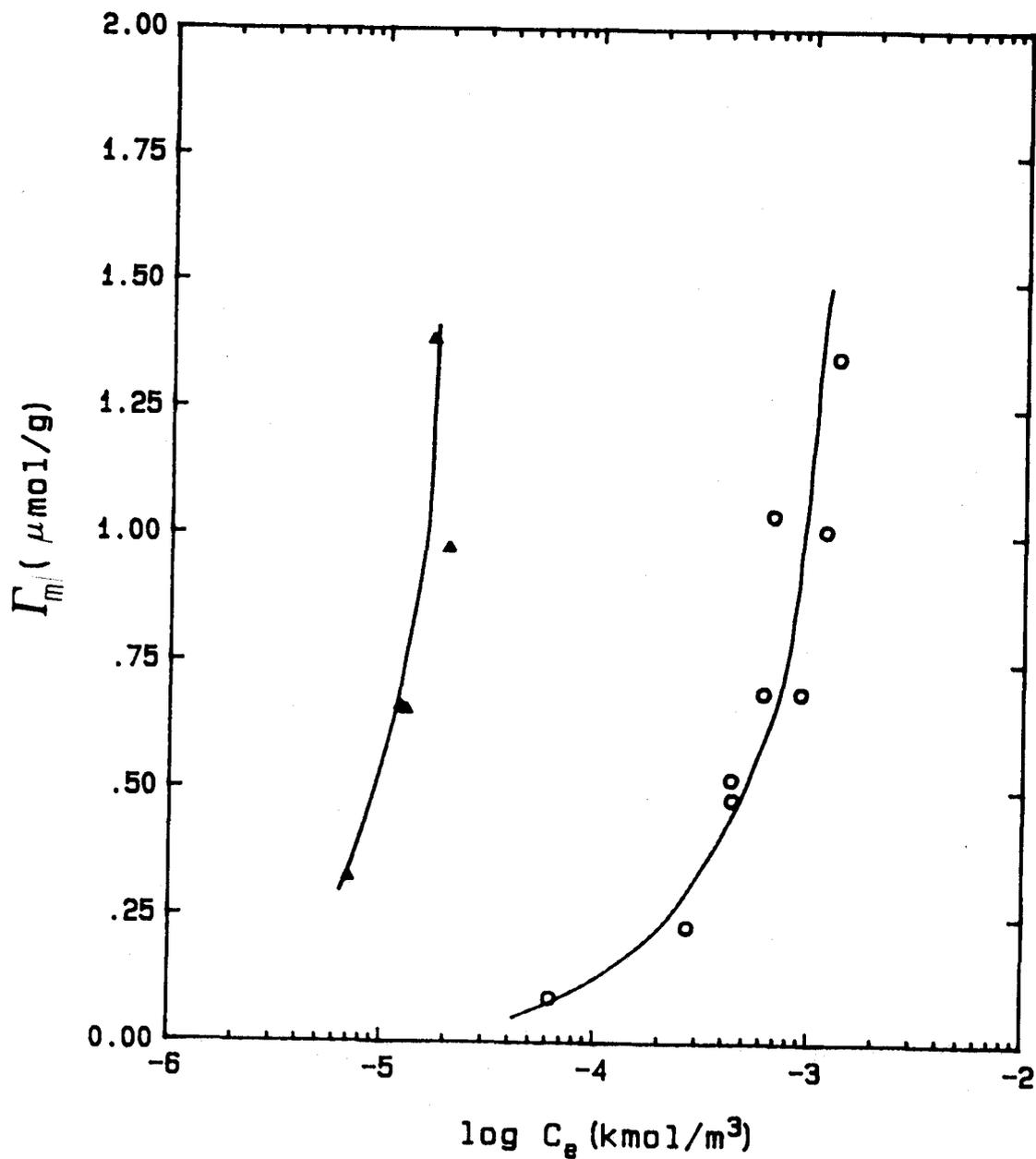


Fig. IV-8. Isotermas de adsorción de ○C2DA y ▲C4DA sobre celestina a la temperatura 323K.

grafía (Fuerstenau et al., 1964; Wakamatsu y Fuerstenau, 1968; Cases, 1968; Prédali, 1971;).

IV. 3.2.2. Influencia del pH

En la Fig. IV-9 representamos la isoterma de adsorción a 289 K del C2DA en función del pH. La concentración inicial empleada de tensioactivo fué de 10^{-4} kmol/m³. Se observan dos zonas perfectamente diferenciadas; entre pH=2 y pH=6, la isoterma es prácticamente paralela al eje de abcisas y se mantiene a un valor bajo de la adsorción, sobre 0.1 µm/g, y a partir de pH=6 se observa un notable incremento de la densidad de adsorción.

IV. 3.3. ISOTERMAS DE ADSORCION DE DODECILSULFONATO Y DODECILSULFATO DE SODIO

IV. 3.3.1. Influencia de la concentración de colector

En la Fig. IV-10 se muestran las isotermas de adsorción de DSS sobre la celestina en función del logaritmo de la concentración de equilibrio de tensioactivo a las temperaturas de 298, y 323 K. (Ha sido imposible obtener las isotermas de adsorción del TSS y del HSS, dada la concurrencia de los siguientes factores: pequeña superficie específica de la celestina, límite inferior de detección del método empleado y, por último, la baja solubilidad de estos tensioactivos en las disoluciones empleadas.)

Presentan estas isotermas dos zonas, una a bajas densidades de adsorción, y otra, prácticamente

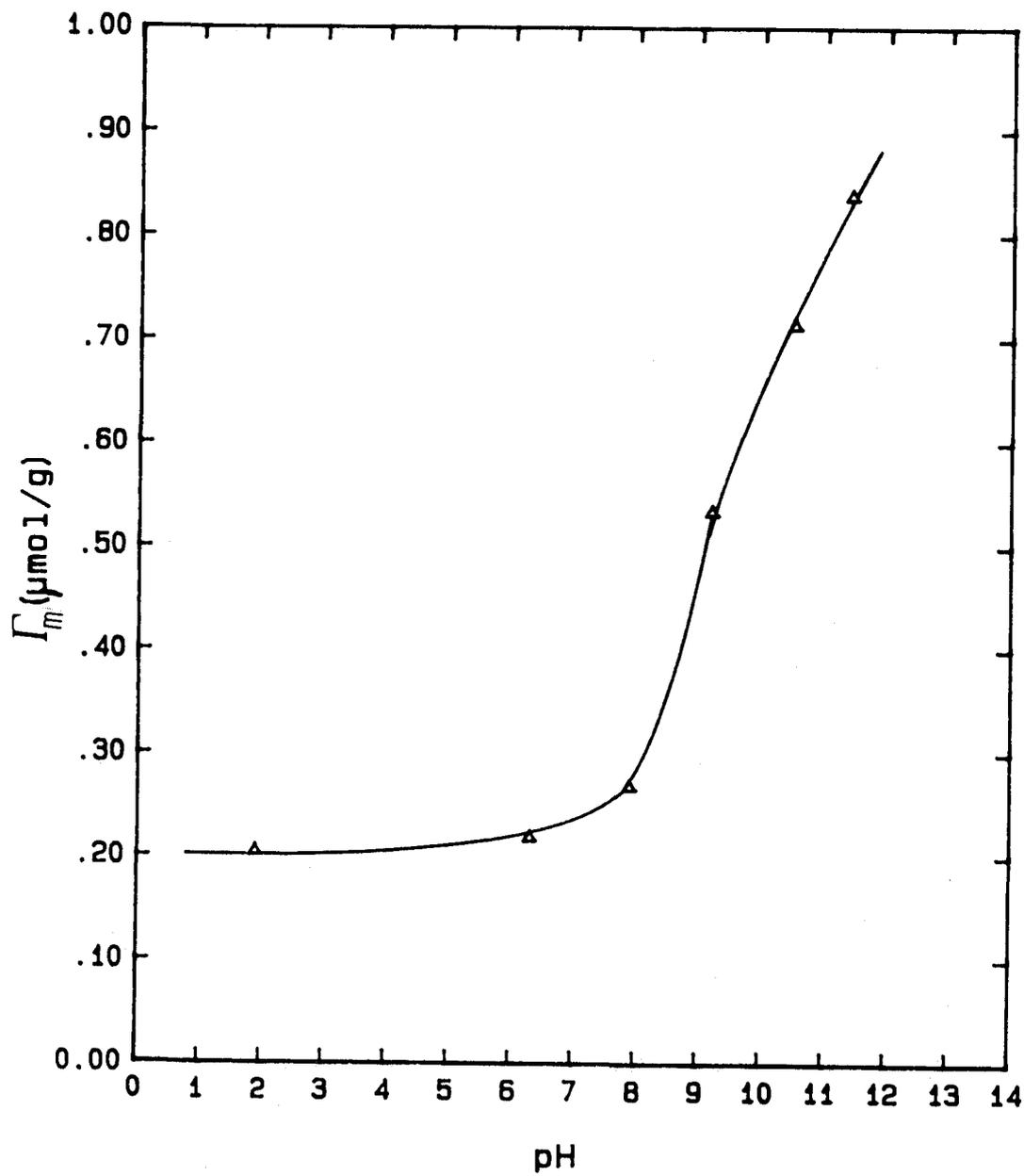


Fig. IV-9. Isotherma de adsorción de C2DA sobre celestina a la temperatura 298K en función del pH. Concentración inicial 10^{-4} kmol/m³.

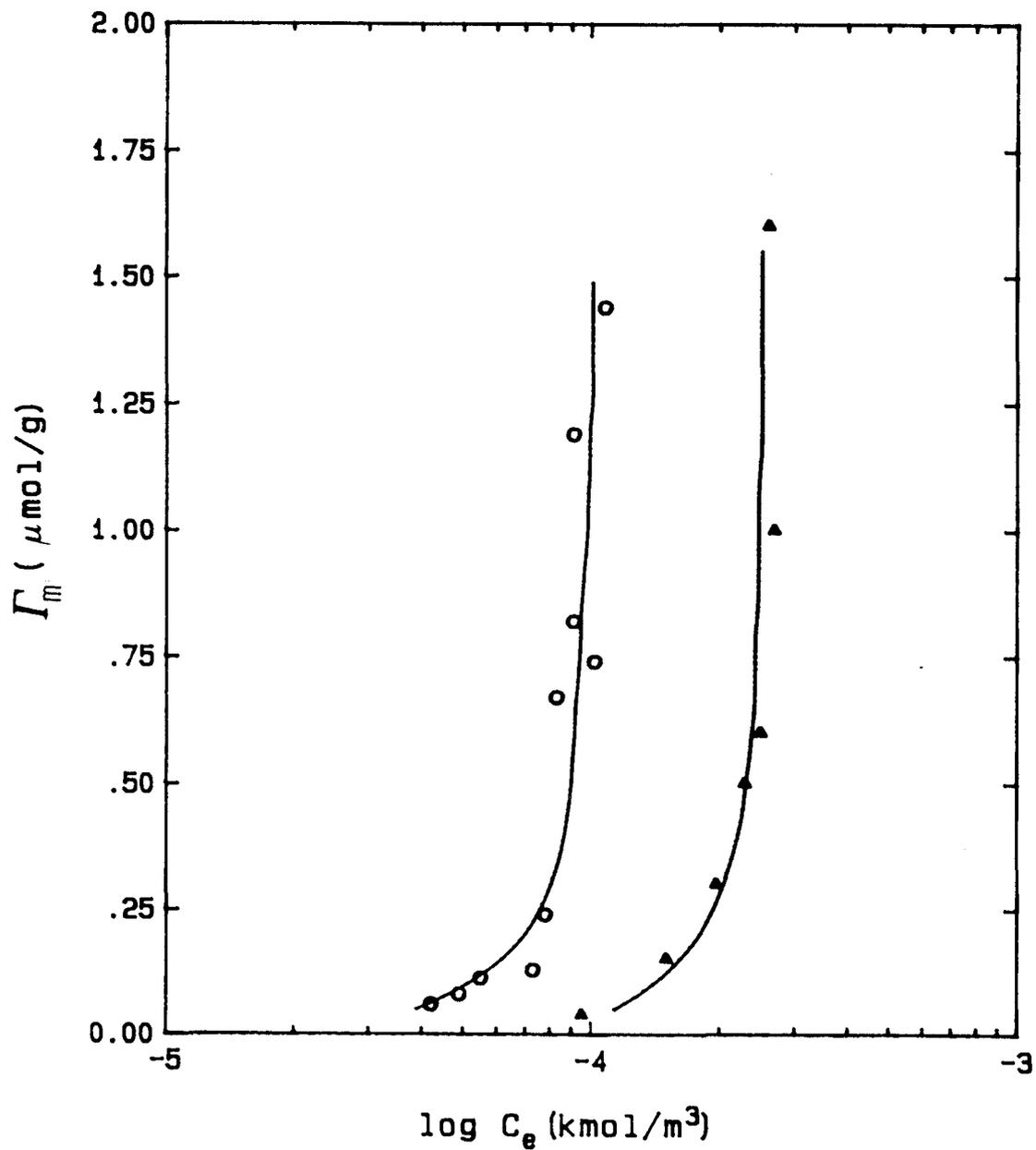


Fig. IV-10. Isothermas de adsorción de DSS sobre celestina a las temperaturas \circ 298 K y \blacktriangle 323K.

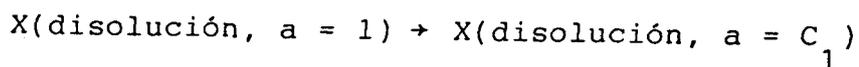
vertical. La concentración de equilibrio necesaria para obtener una determinada densidad de adsorción es mayor cuanto mayor es la temperatura. En la Fig. IV-11 representamos las isotermas de adsorción del SDS en función del \log de C_e , igualmente a las temperaturas de 298, y 323 K. La forma es idéntica que en el caso del DSS y se aprecia también el mismo paralelismo en el efecto de la temperatura.

IV. 3.3.2. Influencia del pH

Hemos representado en las Figs. IV-12,13 las isotermas de adsorción de DSS y SDS, respectivamente, en función del pH. En las dos se observa una brusca disminución de la cantidad adsorbida cuando pasamos de la zona de valores bajos del pH. Siendo este efecto más notable con el DSS que con el SDS.

IV. 3.4. CALCULO DE LA ENERGIA LIBRE, ENTALPIA Y ENTROPIA DE ADSORCION

El proceso de adsorción de los iones de tensioactivo, X, sobre la superficie mineral, puede considerarse de la siguiente forma:



$$\overline{(\Delta G)}_{T_1}^{\circ} = RT_1 \ln C_1$$

donde $\overline{\Delta G}^{\circ}$ es la energía libre relativa (referida al estado estándar) de la especie en disolución.

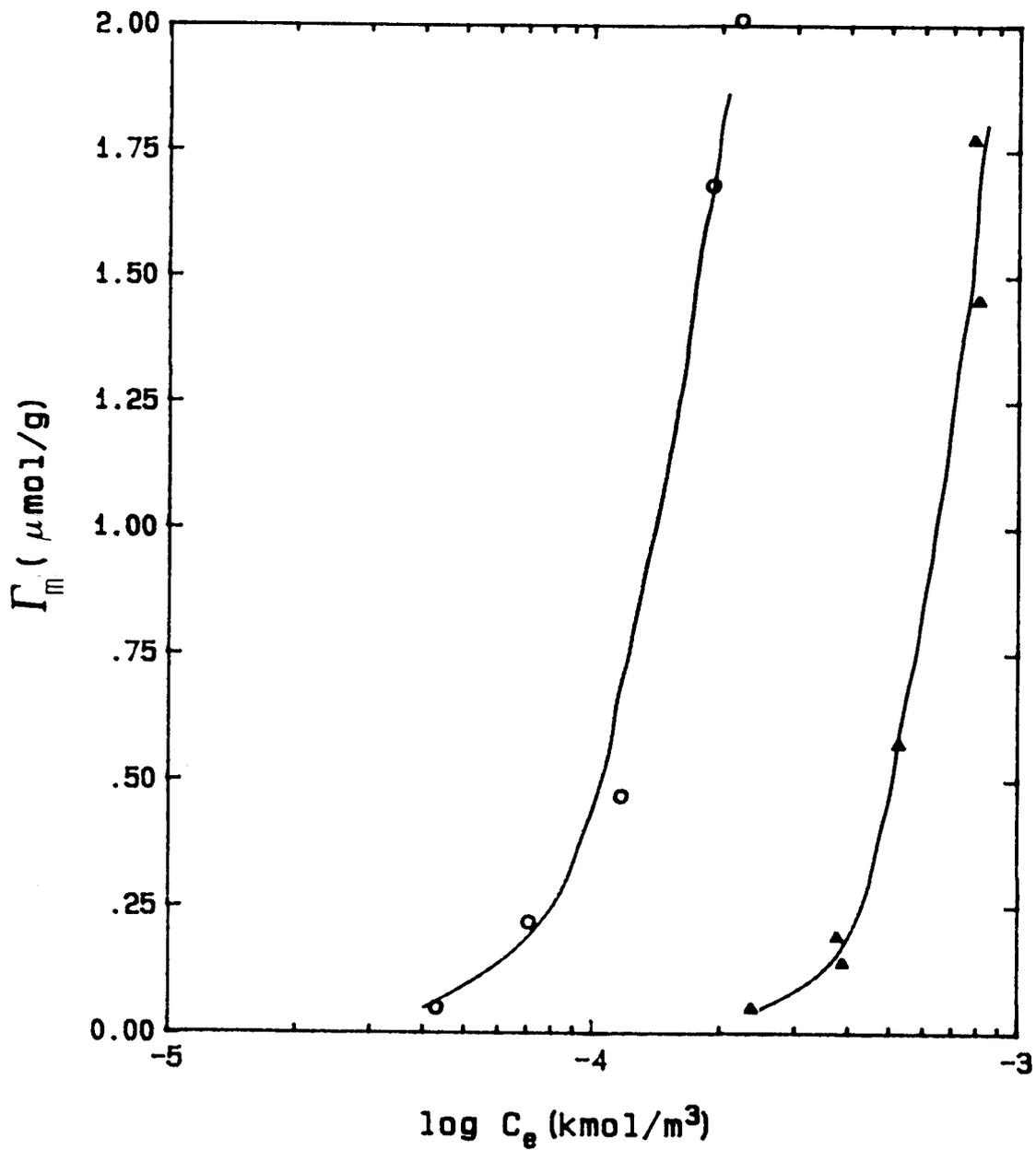


Fig. IV-11, Isotermas de adsorción de SDS sobre celestina a las temperaturas \circ 298 K y \blacktriangle 323K.

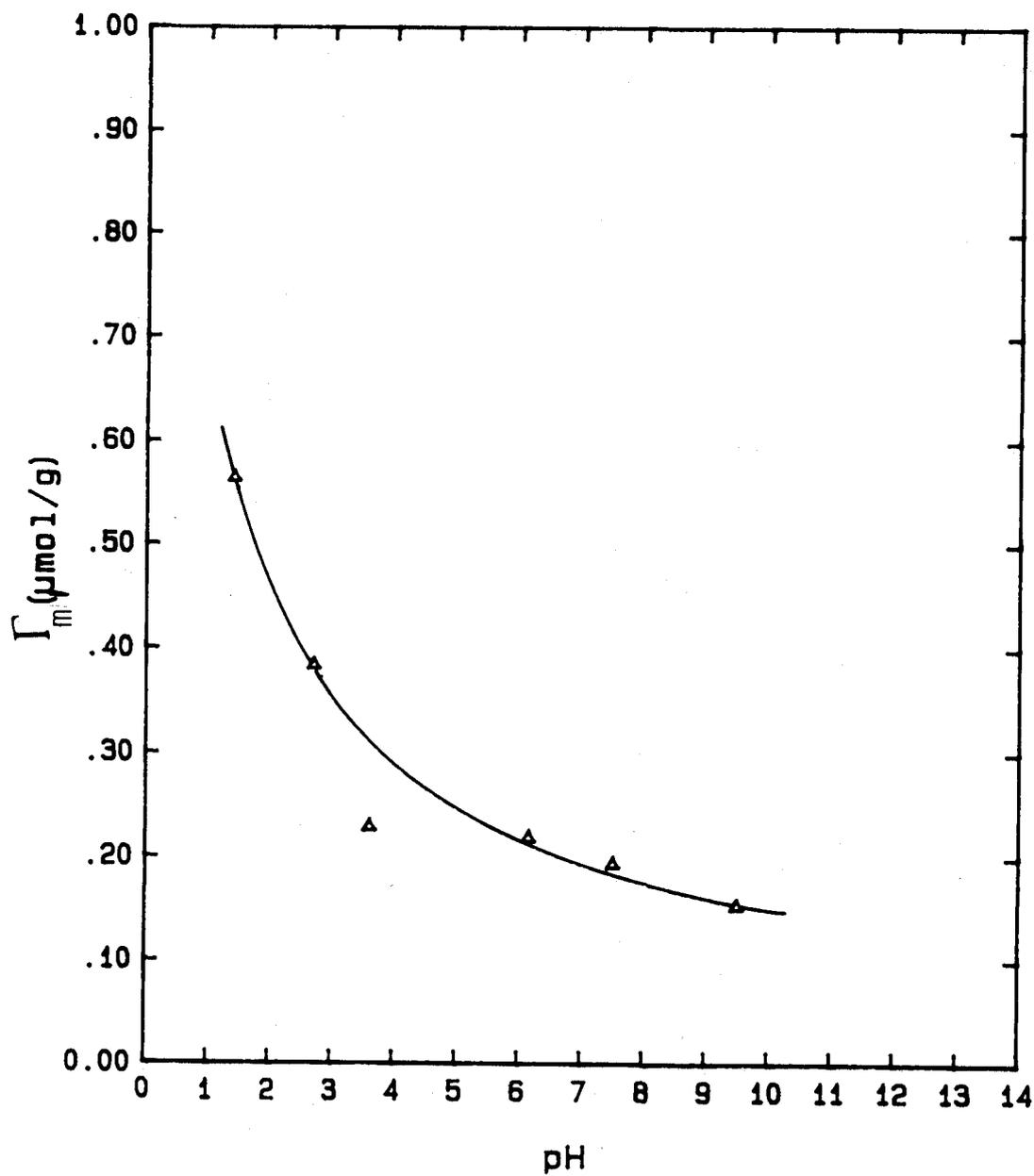


Fig. IV-12. Isotherma de adsorción de DSS sobre celestina a la temperatura 298K en función del pH. Concentración inicial 10^{-4} kmol/m³

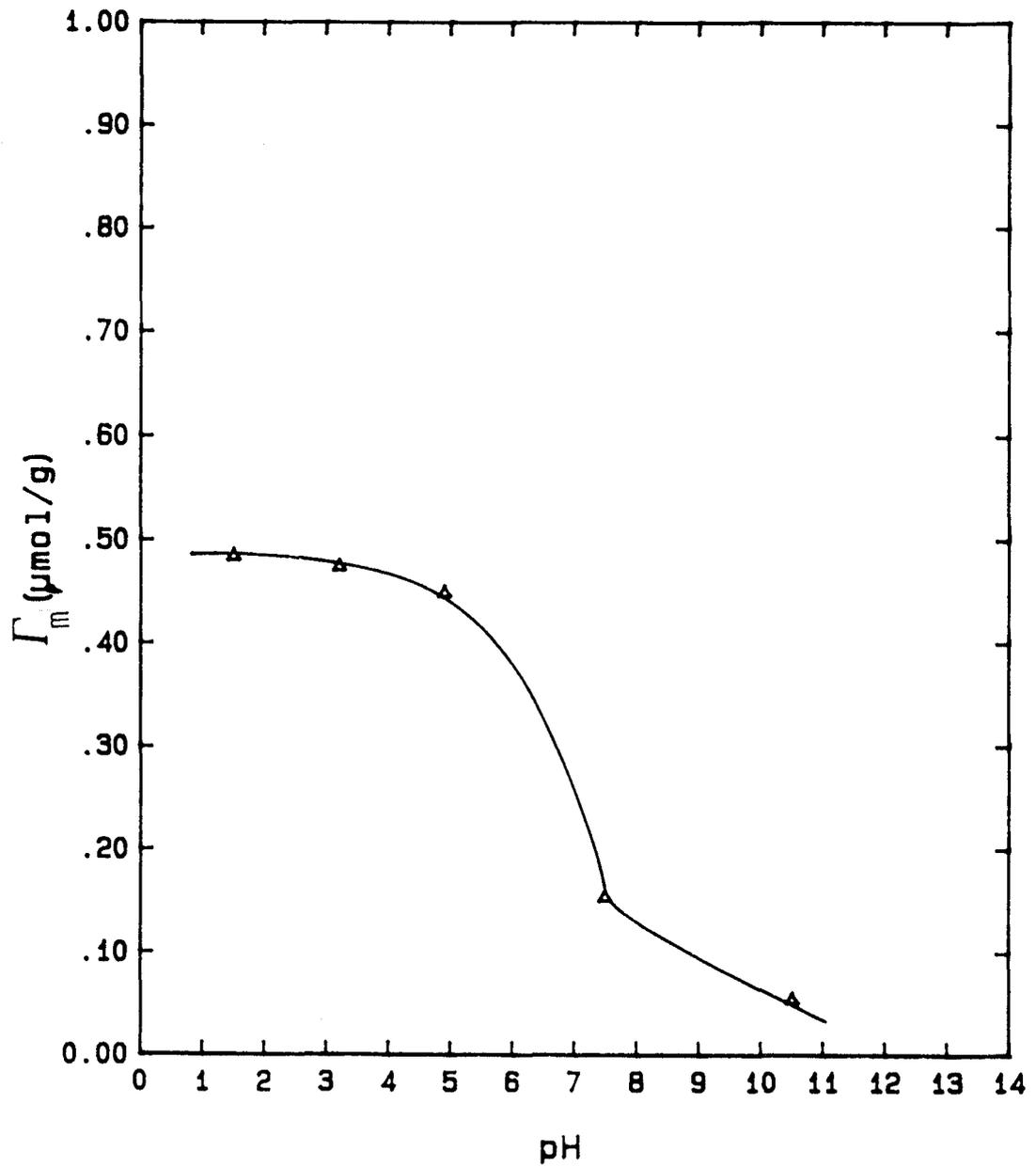


Fig. IV-13. Isotherma de adsorción de SDS sobre celestina a la temperatura 298K en función del pH. Concentración inicial 10^{-4} kmol/m³

X(disolución, a = C₁) ⇌ X(superficie, Γ)

$$\Delta G = 0$$

Sumando las expresiones precedentes, queda:

X(disolución, a = 1) → X(superficie, Γ)

$$(\overline{\Delta G}_{ads}^{\circ})_{T_1} = RT_1 \ln C_1 \quad (IV-17)$$

C₁ es la concentración de tensioactivo en disolución, en moles por litro, que corresponde a una cantidad adsorbida, Γ_m, en µmoles por gramo a la temperatura T₁. (ΔG_{ads}^o)_{T₁} es, pues, la energía libre molar parcial relativa de las especies adsorbidas a dicha temperatura. El estado estándar para las especies en disolución se define, naturalmente, de tal forma que el coeficiente de actividad tienda a uno cuando la concentración lo hace a cero. Análogamente, a una temperatura T₂ la energía libre molar parcial relativa de las especies adsorbidas será:

$$(\overline{\Delta G}_{ads}^{\circ})_{T_2} = RT_2 \ln C_2 \quad (IV-18)$$

Conociendo C₁ y C₂ para un mismo valor de la cantidad adsorbida, se puede determinar $\overline{\Delta G}_{ads}^{\circ}$ a ambas temperaturas, y por lo tanto calcular los cambios de entalpía y entropía involucrados en el proceso global, es decir, la disolución hasta la concentración de equilibrio y la posterior adsorción en la interfase, $\overline{\Delta H}^{\circ}$ y $\overline{\Delta S}^{\circ}$, respectivamente. Si suponemos que el calor de dilución es despreciable en comparación con el calor total implicado en el proceso de adsorción, $\overline{\Delta H}_{ads}^{\circ}$, es decir, si suponemos que el proceso de mezcla es ideal, podremos considerar que $\overline{\Delta H}^{\circ} = \overline{\Delta H}_{ads}^{\circ}$.

A partir de las isothermas de adsorción de los tensioactivos, a dos temperaturas diferentes, se puede obtener el valor del cambio en la entalpía molar parcial del tensioactivo debido a la adsorción, mediante una ecuación análoga a la de Clausius-Clapeyron:

$$\left| \frac{d \ln C}{dT} \right|_{\Gamma_m} = - \frac{\overline{\Delta H}_{ads}^{\circ}}{RT^2} \quad (IV-19)$$

donde C es la concentración de equilibrio a la temperatura T y cantidad adsorbida, Γ_m . La forma integrada de la ecuación (VI-19) nos permite conocer el calor isotérico de adsorción, q_{st} :

$$q_{st} = - \overline{\Delta H}_{ads}^{\circ} = \frac{R(\ln C_1 - \ln C_2)}{(1/T_2) - (1/T_1)} \quad (IV-20)$$

La correcta aplicación de esta ecuación, para obtener calores de adsorción, está, sin embargo, limitada a aquellos casos en que la interacción normal adsorbato-adsorbente es independiente de la temperatura (Cases, 1979). En estos casos, el efecto del aumento de temperatura sobre las isothermas de adsorción es un desplazamiento hacia la zona de mayor concentración. El proceso, por tanto, deberá ser exotérmico y de origen físico.

Así mismo, se puede evaluar el cambio en la entropía debido al proceso global (adsorción más dilu-

ción), que simbolizaremos en lo que sigue por $\overline{\Delta S}_{ads}^o$, mediante la expresión:

$$\overline{\Delta S}_{ads}^o = - \frac{d(\overline{\Delta G}_{ads}^o)}{dT} \quad (IV-21)$$

que integrada entre las temperaturas experimentales T_1 y T_2 , y de acuerdo con las expresiones (IV-17) y (IV-18), proporciona la ecuación:

$$\overline{\Delta S}_{ads}^o = \frac{R(T_1 \ln C_1 - T_2 \ln C_2)}{T_2 - T_1} \quad (IV-22)$$

En las Figs. IV-14-16 representamos la variación de energía libre molar parcial relativa de adsorción de los iones, dodecilamonio, dodecilsulfonato y dodecilsulfato, respectivamente, en función de la densidad de adsorción Γ_m . $\overline{\Delta G}_{ads}^o$ se ha calculado mediante la Eq. IV-17. Como se observa en dichas figuras $-\overline{\Delta G}_{ads}^o$ disminuye a medida que aumenta la cantidad adsorbida, diferenciándose claramente dos zonas, una para valores de Γ_m hasta 0.5 mol/g en el caso del C2DA y 0.3 mol/g para el DSS y SDS, de fuerte dependencia de $\overline{\Delta G}_{ads}^o$ con Γ_m , y otra para valores mayores de Γ_m , donde la dependencia de $\overline{\Delta G}_{ads}^o$ con ella es menor.

En cuanto al efecto de la temperatura, se observa un estrecho paralelismo entre las curvas a las dos temperaturas ensayadas 298 y 323 K desplazándose la de mayor temperatura hacia menores valores de $\overline{\Delta G}_{ads}^o$.

El calor isostérico de adsorción se ha calculado a partir de las isotermas experimentales obtenidas a las temperaturas de 298 y 323 K. En las Figs. IV-

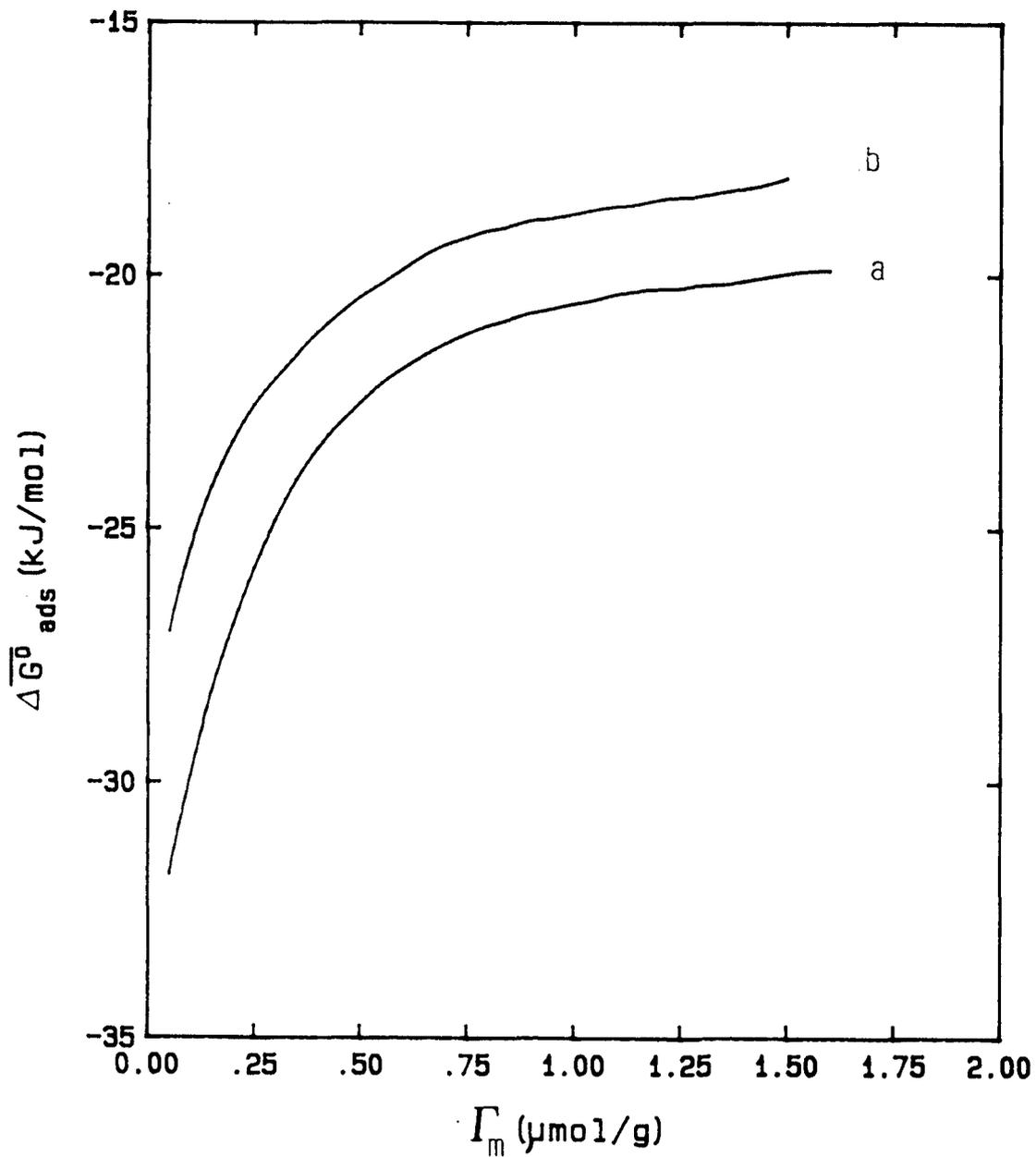


Fig. IV-14. Energía libre molar parcial de adsorción del C2DA en función de la densidad de adsorción a las temperaturas a) 298 K y b) 323 K.

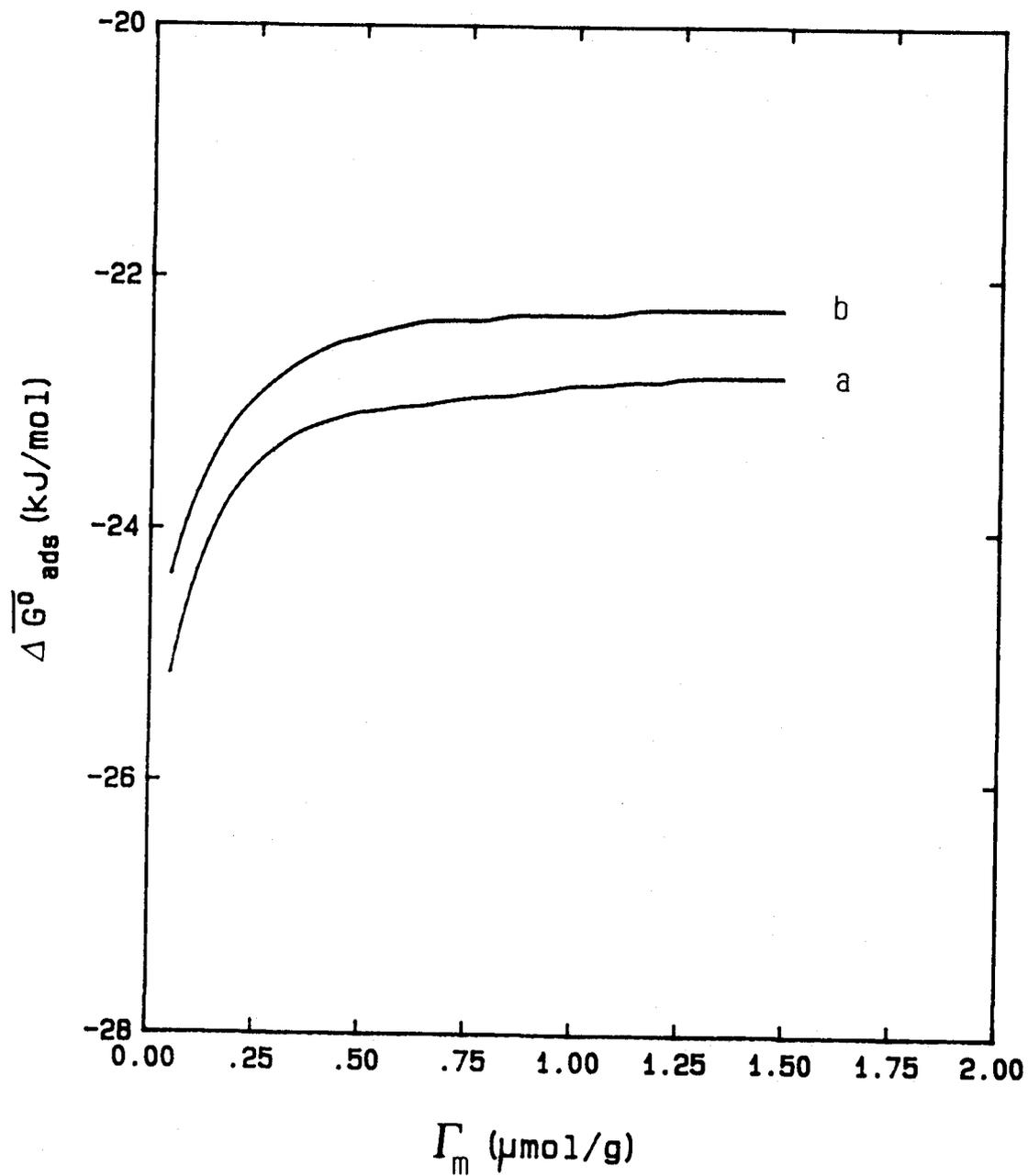


Fig. IV-15. Energía libre molar parcial de adsorción del DSS en función de la densidad de adsorción a las temperaturas a) 298 K y b) 323 K.

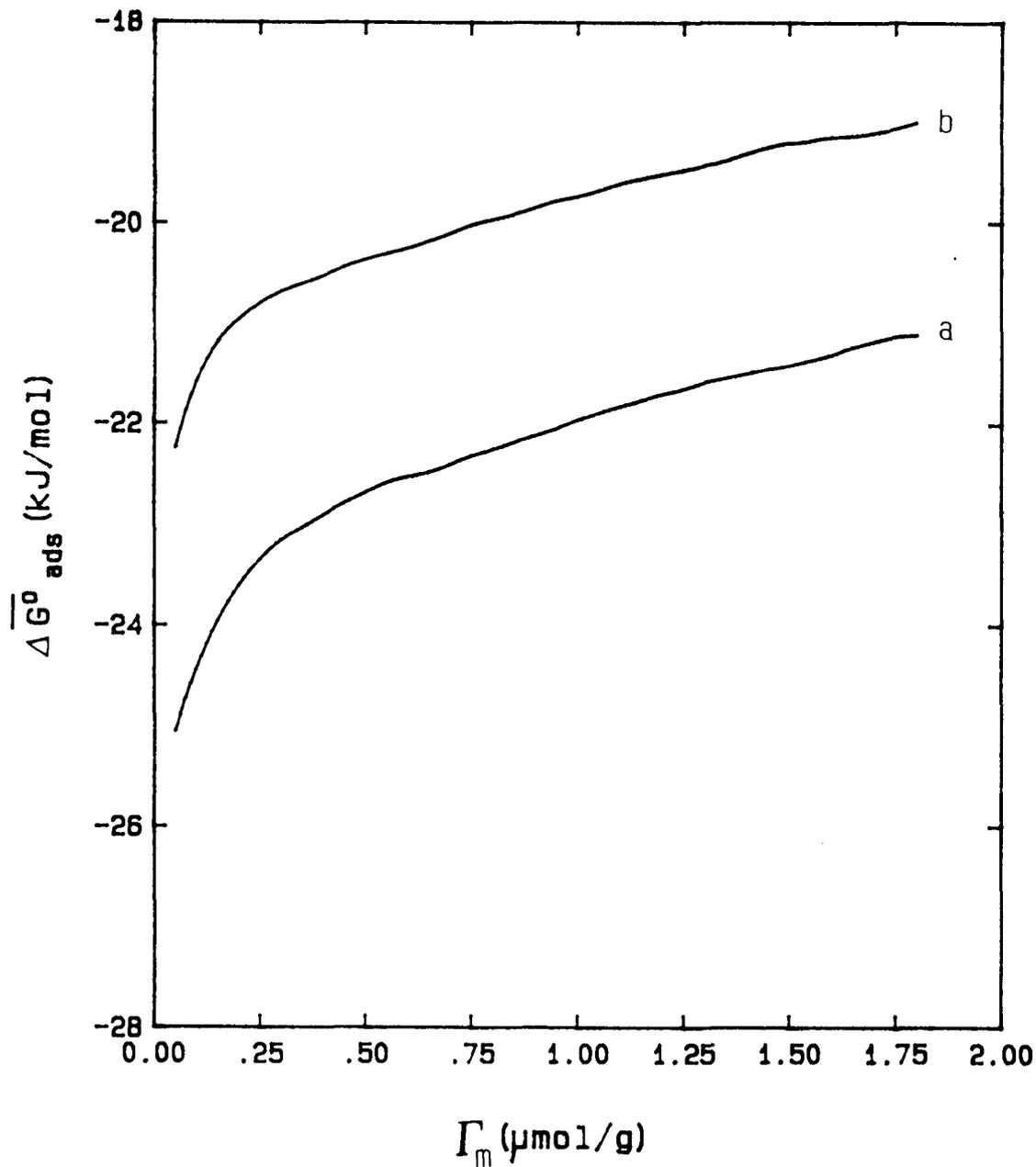


Fig. IV-16. Energía libre molar parcial de adsorción del SDS en función de la densidad de adsorción a las temperaturas a) 298 K y b) 323 K.

17-19 se representan los resultados obtenidos mediante la aplicación de la Eq. IV-20 a las isothermas mencionadas, para el C2DA, DSS y SDS respectivamente. Se observa una disminución del calor isostérico de adsorción a medida que aumenta la densidad de adsorción, pudiendo diferenciarse dos zonas de mayor o menor dependencia de q_{st} con Γ_m , para el C2DA la primera de estas zonas, de mayor dependencia de q_{st} con Γ_m acaba sobre una densidad de adsorción de $0.5 \mu\text{mol/g}$, y para el DSS y SDS situaríamos este punto de cambio de tendencia en torno a una densidad de adsorción de $0.3 \mu\text{mol/g}$.

Igualmente, a partir de IV-22, se puede evaluar el cambio global de entropía debido tanto a la adsorción como a la dilución de los tensioactivos utilizados. Para las isothermas a 298, 323 K, mostramos en las Figs. IV-20-22 la variación de $\overline{\Delta S}_{ads}^{\circ}$ con la densidad de tensioactivo adsorbida para los sistemas celestina/disolución de C2DA, DSS y SDS respectivamente. Observamos una disminución en valor absoluto de $\overline{\Delta S}_{ads}^{\circ}$ a medida que aumenta la densidad de adsorción, encontrando, como en las anteriores magnitudes termodinámicas estudiadas, la aparición de unos puntos de cambio de tendencia, $0.5 \mu\text{mol/g}$ para el C2DA y de $0.3 \mu\text{mol/g}$ para el DSS y SDS, aunque en este caso, en el segundo tramo, el $\overline{\Delta S}_{ads}^{\circ}$ permanece sensiblemente constante.

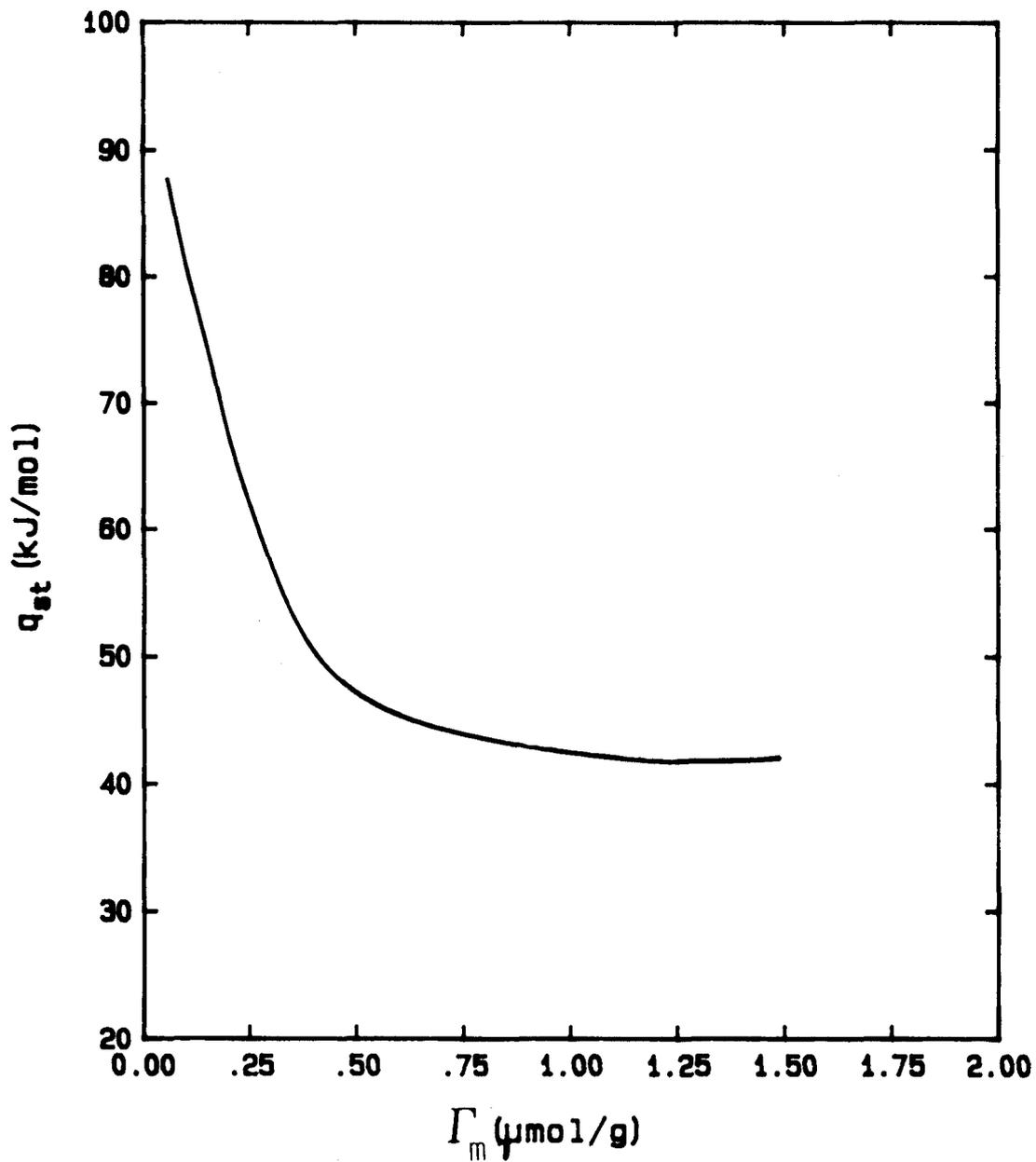


Fig. IV-17. Calor isostérico de adsorción del C2DA en función de la densidad de adsorción. Temperaturas experimentales 298 y 323 K.

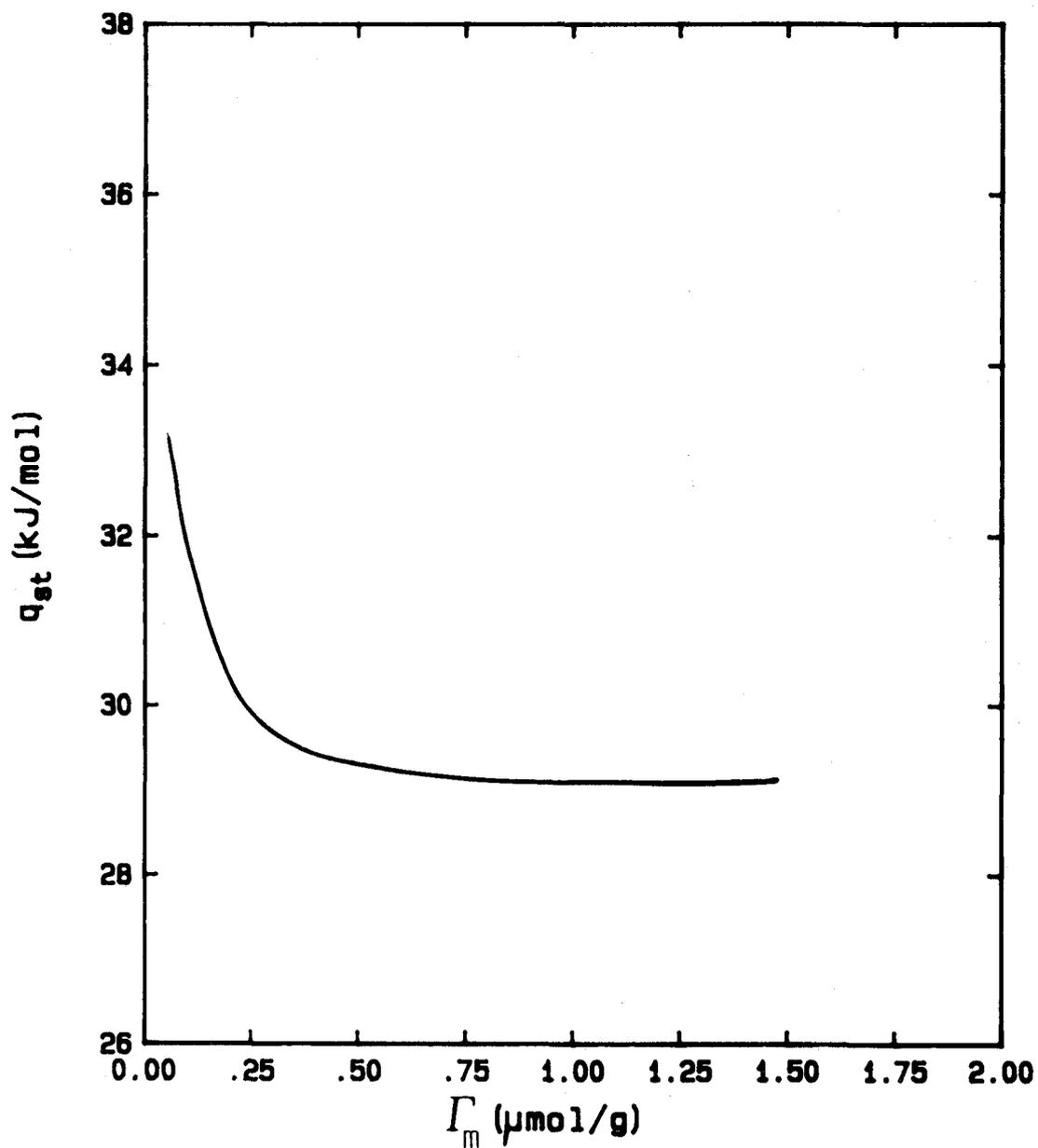


Fig. IV-18. Calor isostérico de adsorción del DSS en función de la densidad de adsorción. Temperaturas experimentales 298 y 323 K.

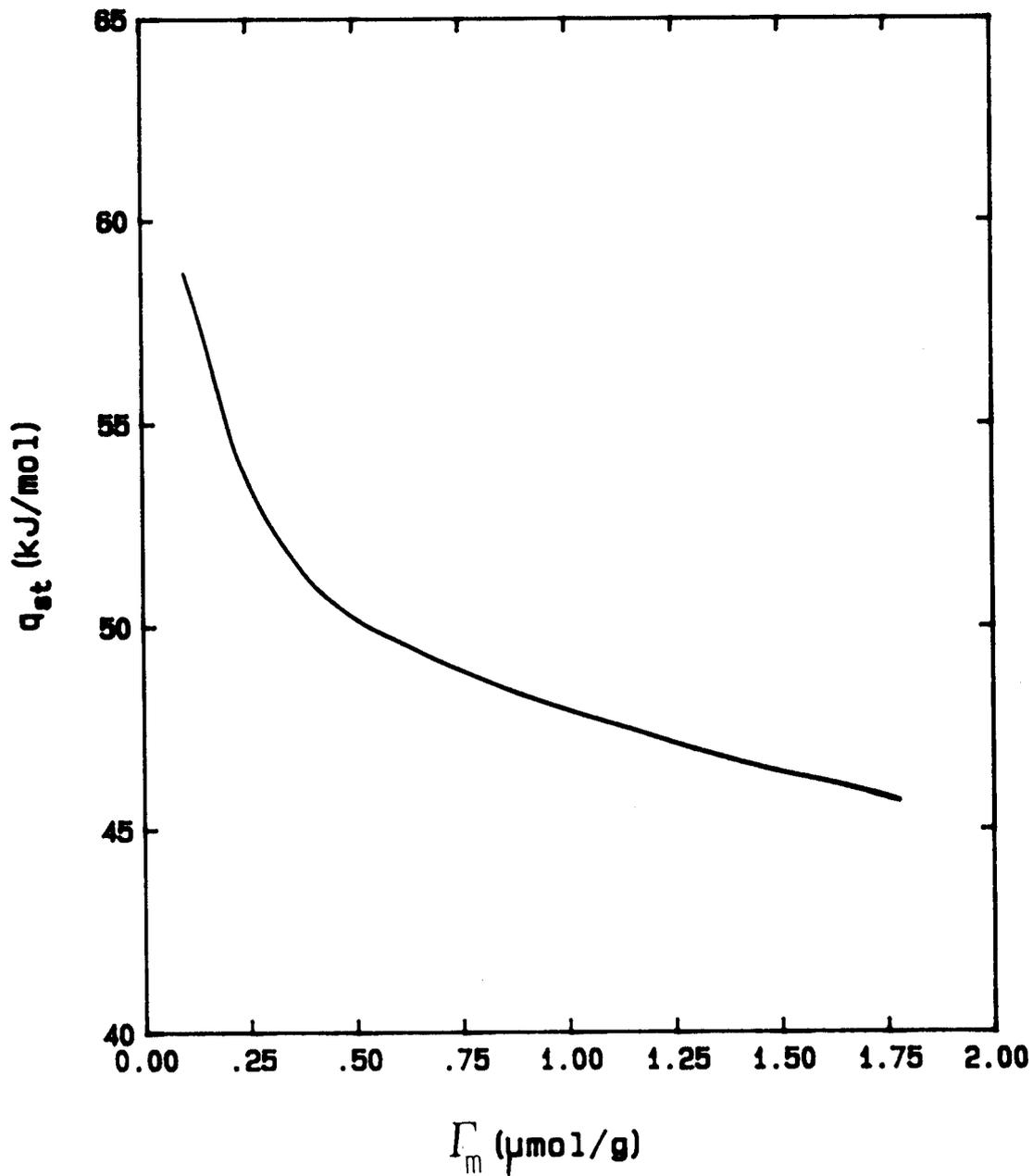


Fig. IV-19. Calor isostérico de adsorción del SDS en función de la densidad de adsorción. Temperaturas experimentales 298 y 323 K.

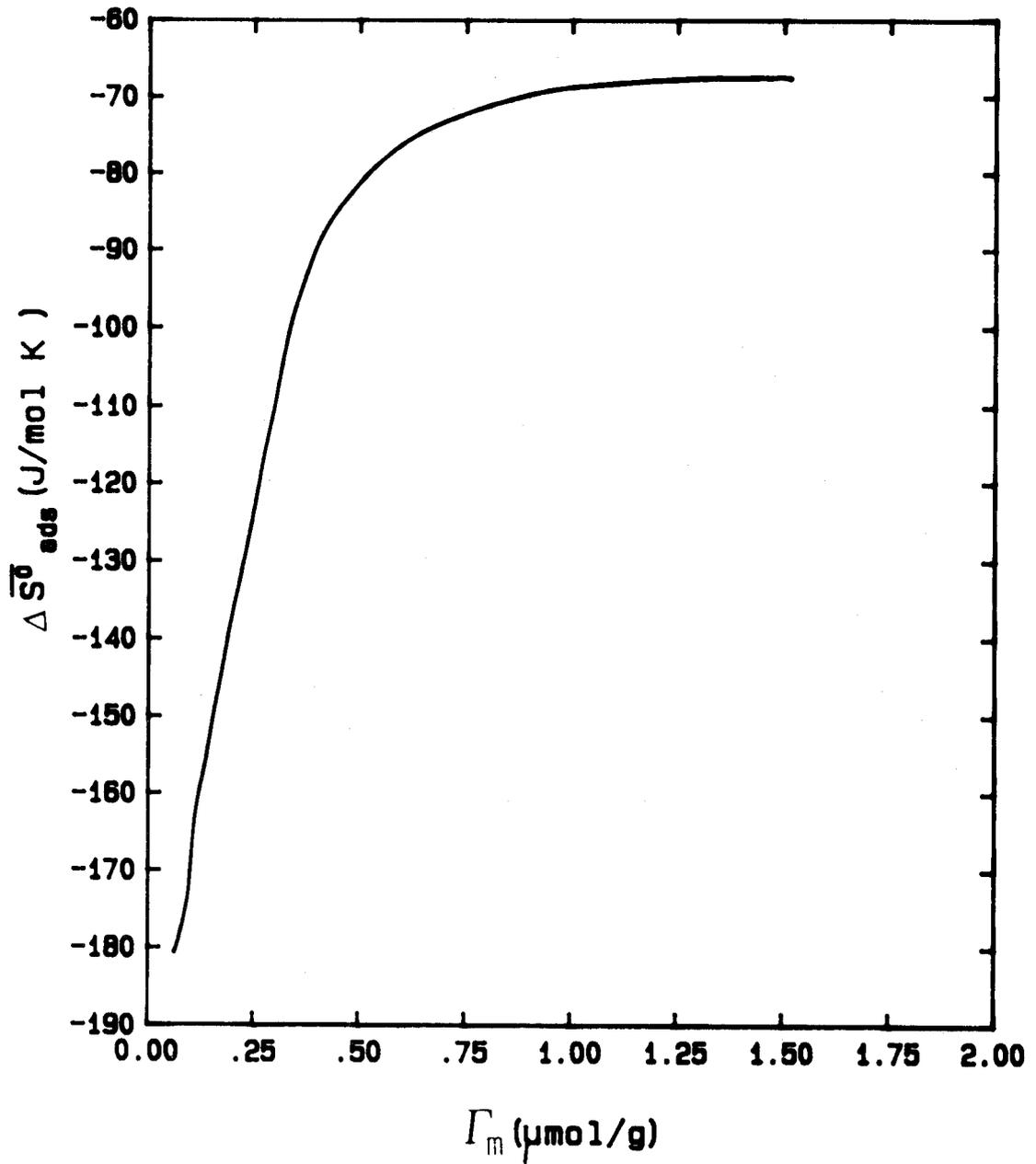


Fig. IV-20. Cambio global de entropía debido a la adsorción de C2DA sobre la celestina, en función de la densidad de adsorción. Temperaturas experimentales 298 y 323 K.

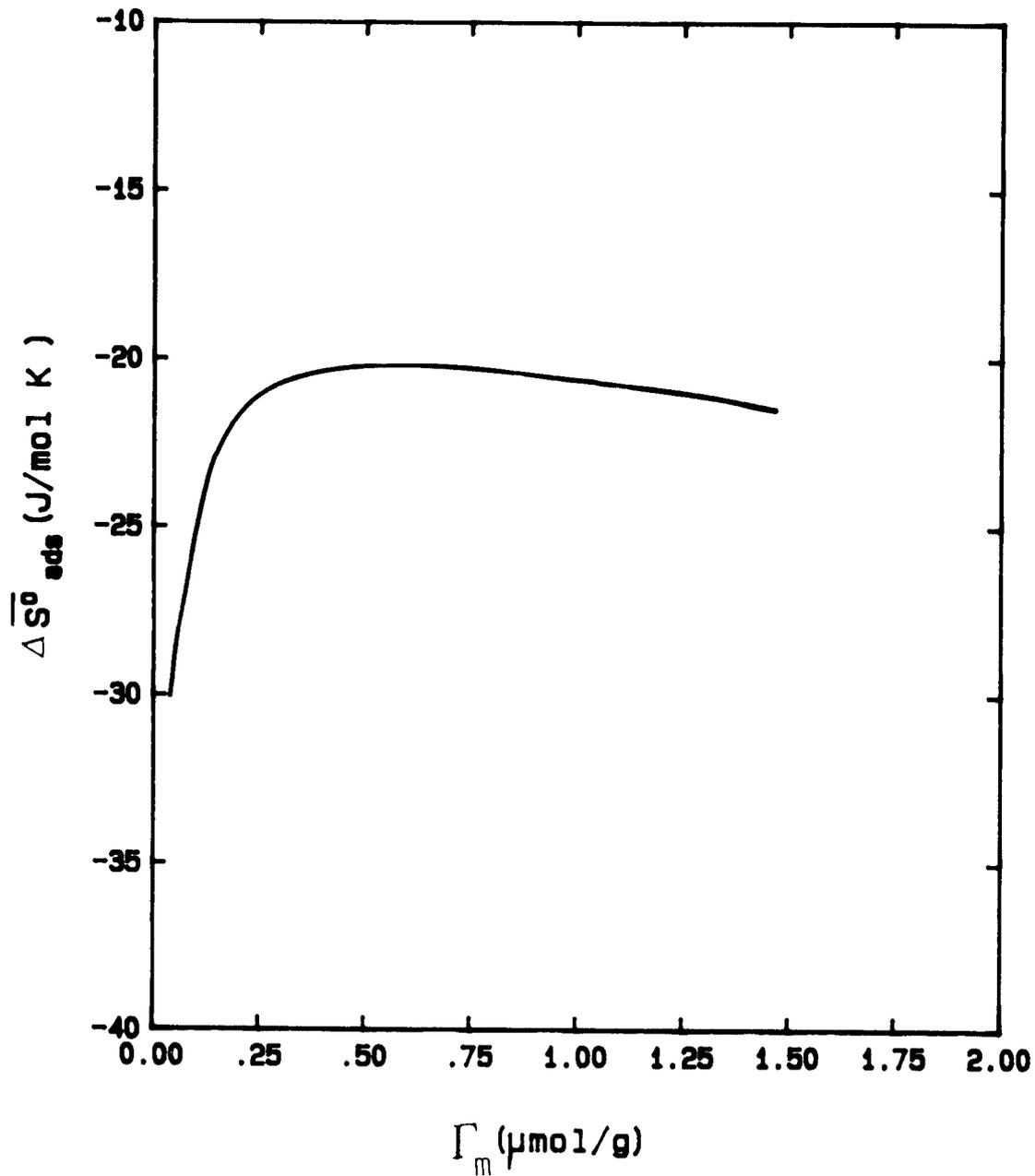


Fig. IV-21. Cambio global de entropía debido a la adsorción de DSS sobre la celestina, en función de la densidad de adsorción. Temperaturas experimentales 298 y 323 K.

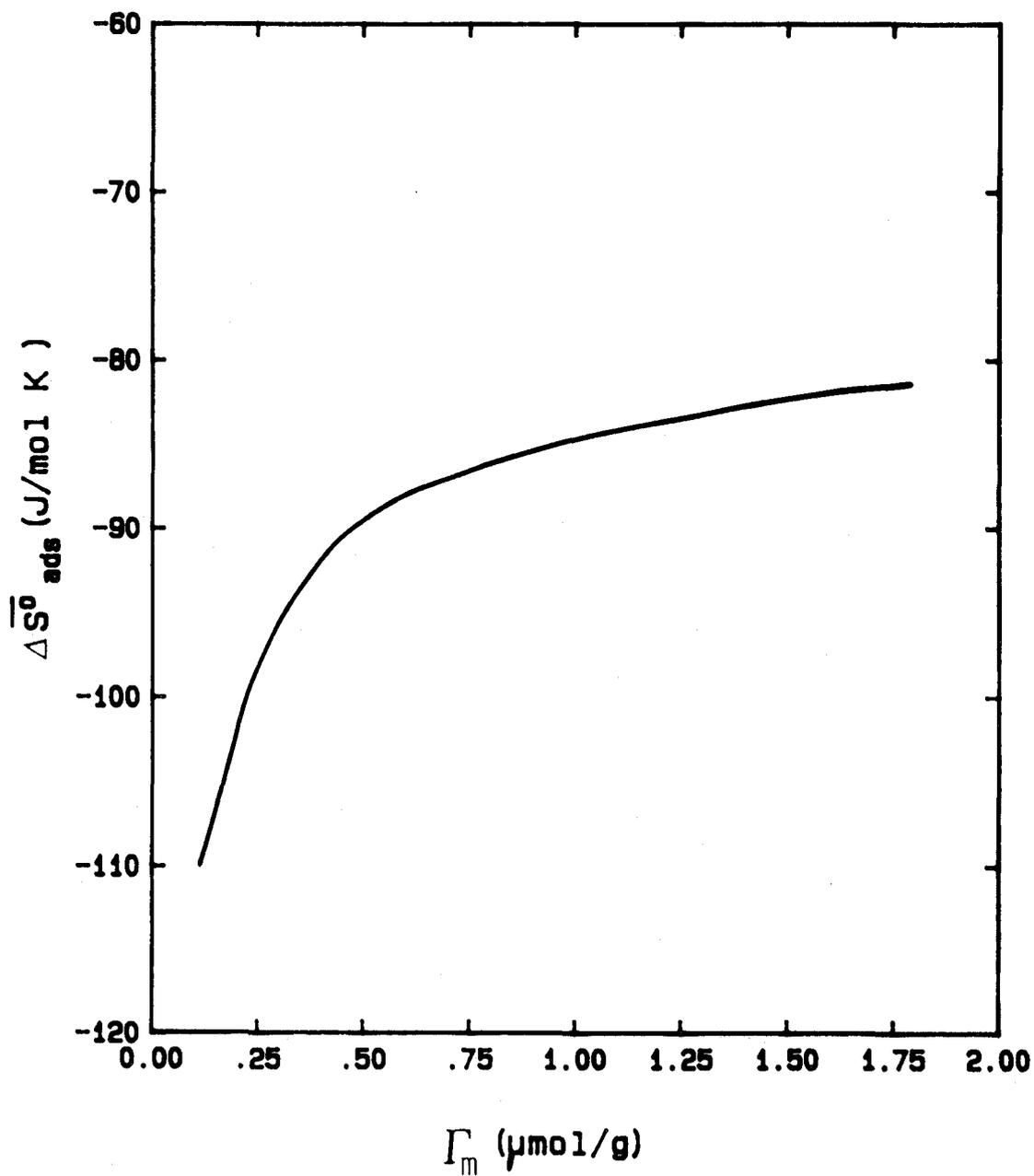


Fig. IV-22. Cambio global de entropía debido a la adsorción de SDS sobre la celestina, en función de la densidad de adsorción. Temperaturas experimentales 298 y 323 K.

IV. 4. DISCUSION DE RESULTADOS

De las experiencias mostradas en el Cap. III, se deduce que en la celestina se produce una carga superficial negativa para valores de pH superiores a 3. A pesar de ello, tal como se ha puesto de manifiesto en este Capítulo, tiene lugar la adsorción de tensioactivos iónicos, incluso con cabeza polar del mismo signo, lo que justifica el aceptar que en la primera etapa de la adsorción sobre nuestra especie mineral coexistan en mayor o menor grado interacciones electrostáticas y enlaces químicos entre el ión colector y los del retículo cristalino. Tal posibilidad ha sido repetidas veces mencionada (Hanna y Saaleb, 1980) para el caso de minerales del grupo de las "sales semisolubles", contrariamente a como ocurre con los óxidos.

Así, es plausible admitir la existencia de enlaces entre el Sr^{2+} de la red y los aniones dodecilsulfato y alquilsulfonato, al igual que ocurre cuando se trata la barita con estos colectores (Cumming y Schulman, 1959). Por otro lado, existirían también enlaces entre el anión de la red y los cationes de los correspondientes tensioactivos.

De acuerdo con Rosen (1975), las isotermas de adsorción de surfactantes con cabeza polar de signo contrario al del adsorbente tendrían forma de "S". (Pradip y Fuerstenau, 1983). De la Figs. IV-6,7 se desprende que nuestras isotermas experimentales se ajustarían a esta forma sólo en su primer tramo, es decir, no llegaríamos al "plateau" superior. Efectivamente, una vez completada la monocapa, que suponiendo un área de la

cabeza polar para el cloruro de alquilamonio de 35 \AA^2 , sucede a una densidad de adsorción de 0.2412 \mu mol/g , comenzarían a fisisorberse sucesivas capas sobre la primera, no alcanzándose el "plateau" por la aparición de una fase condensada, tridimensional, de tensioactivo asociado a la superficie. La concentración a la que esto tiene lugar la llamaremos C^* . Esta concentración la consideraremos como correspondiente a la formación de la más próxima fase condensada.

Esta es la causa del rápido incremento de Γ_m en función de C_e . En el caso de los tensioactivos aniónicos, cuyas isotermas mostramos en las Figs. IV-10,11 la concentración C^* corresponde a la de precipitación del tensioactivo en presencia de estroncio iónico procedente de la red. Dicha concentración se ha estimado mediante el procedimiento descrito para la obtención de las isotermas de adsorción, (Cap. II) poniendo en disolución cantidades crecientes de tensioactivo, tales que las concentraciones obtenidas sean sensiblemente superiores a las empleadas en las experiencias de adsorción. De esta forma, se alcanza un valor de concentración de tensioactivo en disolución que permanece constante por efecto de la precipitación de la sal orgánica (C^*).

De acuerdo con Prádip y Fuerstenau (1983), las limitaciones inherentes a esta técnica hacen imposible distinguir entre la cantidad precipitada y la adsorbida. A pesar de ello, puede suponerse que esta concentración C^* , es la máxima concentración de tensioactivo iónico que podemos conseguir en nuestro sistema y de ella, conociendo la concentración de las restantes especies iónicas en disolución, obtener el producto de solubilidad del compuesto precipitado.

En todo caso, cualquiera que sea el tipo de tensioactivo utilizado, cuando la concentración del

mismo en disolución C_e , es sensiblemente inferior a C_o^* , tenemos la seguridad de que $C - C_e$, por un factor que depende del volumen de disolución y del número de gramos de adsorbente inmerso en la misma, corresponde a la densidad de adsorción del tensioactivo sobre el mineral.

Sin embargo, si la concentración de tensioactivo en disolución es superior a este valor C_o^* , a la Eq.II-6 habría que añadirle un término que tenga en cuenta la cantidad precipitada de tensioactivo, C_p :

$$k = C - C_e - C_p \quad (C \geq C_o^*) \quad (IV-21)$$

En la Tabla IV-1 presentamos la concentración C_o^* para los distintos tensioactivos empleados y temperaturas ensayadas.

Tabla IV-1

C_o^* (kmol/m³)

T(K)	C1DA	C2DA	C4DA	DSS	SDS
278		$6 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$
298	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$4.1 \cdot 10^{-4}$
323	$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	10^{-4}	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$

Refiriéndonos a los tensioactivos aniónicos, observamos que estas concentraciones son en todos los casos, inferiores a las correspondientes de las sales cálcicas.

Las isothermas mostradas en las Figs. IV-6-8; así como las correspondientes a los tensioactivos aniónicos, Figs. IV-10,11, podrían también analizarse dentro de la clasificación general de Giles, como correspondientes al grupo S de la misma. Este tipo de isothermas se presenta cuando la energía de activación para la desorción depende de la concentración de adsorbato en la capa adsorbida. En la mayoría de los casos, esto indica una adsorción cooperativa. Al ser alta la densidad de centros activos para la adsorción, y por el carácter hidrofílico de la superficie, cabría pensar en una adsorción de los iones de cadena larga con alto grado de empaquetamiento y en posición vertical.

El concepto de adsorción cooperativa, utilizado para describir el mecanismo de adsorción en multicapas, es también básico en el modelo propuesto por Fuestenau et al. (1964), según los cuales, cuando la concentración de adsorbente en equilibrio con el adsorbato alcanza un determinado valor, concentración hemimicelar, C_{hm} , la interacción entre las cadenas hidrocarbonadas empieza a ser dominante respecto de otras posibles, dando lugar a la formación de agregados bidimensionales ("hemimicelas"). Este hecho provoca un notable incremento en la densidad de adsorción y con ello un tramo de elevada pendiente en la isothermas. En estas circunstancias, y debido a la correlación existente entre las distintas propiedades que caracterizan a la interfase sólido/disolución, se producen asimismo en el entorno de la concentración hemimicelar, cambios notables en parámetros tales como el ángulo de contacto, el potencial zeta, etc. (Somasundaran et al., 1964; Fuestenau et al., 1964; Somasundaran y Fuestenau, 1966;), lo cual permite profundizar en el conocimiento de los mecanismos de adsorción.

Análogamente, Shinoda et al. (1963) han mostrado que, en los adsorbentes polares, cuando la primera etapa de la adsorción, debida a una interacción bien de tipo físico o químico se ha completado, puede tener lugar una segunda, debida a interacciones de van der Waals entre las cadenas hidrocarbonadas, dando lugar a la formación de multicapas sobre la superficie.

El tramo de menor pendiente de las isotermas mostradas en las Figs. IV-6-7 y IV-10,11 correspondiente a las densidades de adsorción más bajas, cabría relacionarlo con la ocupación de los "sitios" más energéticos de la superficie (heterogénea desde un punto de vista energético) del mineral, mientras que los tramos, casi verticales, de las isotermas resultarían de una condensación tridimensional sobre la superficie, ya recubierta de tensioactivo (y homogénea desde un punto de vista energético).

En efecto, el grado de homogeneidad del adsorbente es un factor fundamental, determinante de los mecanismos de adsorción. Las causas de una heterogeneidad energética superficial pueden ser diversas, pero en especies minerales semejantes a las consideradas en nuestros trabajos, se deben principalmente a la existencia de diferentes planos de exfoliación del mineral, producidos durante la molienda (Degoul, 1973), a la hidratación de la superficie (Van der Lier et al., 1960), a la disolución del mineral (Goujon et al. 1976) o a la existencia de impurezas que se concentran en la superficie (Zettlemyer, 1965). En nuestro caso, la ausencia en las isotermas de una meseta definida al completarse la primera monocapa, puede atribuirse a la heterogeneidad de la superficie de la celestina, en forma análoga a como han puesto de manifiesto Somasundaran y Hanna (1977) y Cases (1979) para el caso de la calcita, y González-Caballero

(1980) para el de la fluorita. Por esta razón, aunque está justificado el clasificar nuestras isotermas dentro del tipo S de la clasificación general de Giles, no podemos asignarles subgrupo alguno, por la falta de las referidas mesetas en las isotermas.

La importancia de este efecto ha sido destacada por Rastogi y Bahadur (1977) en experimentos con surfactantes de tipo catiónico. Asimismo, Prédali (1971) ha realizado ensayos de adsorción sobre cristales de calcita con planos de exfoliación perfectos, que suponían a su vez superficies energéticamente muy homogéneas. Los resultados obtenidos mostraron que la isoterma de adsorción constaba únicamente de un tramo vertical.

Por otra parte, y de acuerdo con Prédali y Cases (1973), la precipitación ("condensación tridimensional") del colector sobre la superficie mineral debería producirse para un valor de la "subsaturación" igual a cero, es decir, para una concentración de equilibrio igual a la CMC del tensioactivo en disolución, si es que es esta la fase condensada que se toma como referencia. Sin embargo, comparando los valores de concentración de equilibrio a los que se produce el tramo vertical en nuestras isotermas (Figs IV-6-8;10,11) con las concentraciones micelares críticas (Cap. II), se observa que los primeros son sensiblemente inferiores a las CMC. Este hecho es frecuente en la bibliografía. Así, por ejemplo, Goujon et al., (1976) encontraron que la condensación tridimensional del cloruro de dodecilamonio sobre calcita se obtiene para una concentración de equilibrio 43 veces inferior a la CMC; Wakamatsu y Fuerstenau (1968), en el estudio del sistema alumina/alquilsulfonato de sodio obtuvieron valores de la concentración hemimicelar unas 200 veces inferiores a la micelar crítica. Dick et al., (1971) obtienen un tramo vertical en las isotermas de

adsorción de alquilbencenosulfonato en la interfase alumina, disolución, a concentraciones aproximadamente 100 veces inferiores a las correspondientes CMC de los tensioactivos. Del mismo modo, Gonzalez-Caballero et al., (1980), en el estudio de la adsorción de cloruros de alquilamonio sobre la fluorita, han obtenido valores de C_{hm} que son unas 190 inferiores a las concentraciones micelares críticas de los correspondientes tensioactivos.

En todo caso, se debe tener presente que las concentraciones de tensioactivo empleadas en nuestros experimentos de adsorción quedan muy por debajo de la correspondiente CMC. Por ello, la fase micelar esférica no es adecuada para ser utilizada como fase de referencia para el análisis de los tramos verticales de las isotermas. Cabe pensar, más bien, que la presencia de una fase sólida mineral en el seno de la disolución de tensioactivo provoca la aparición de una fase condensada para concentraciones inferiores a la CMC, que correspondería al tensioactivo "precipitado" sobre la superficie.

Efectivamente, de acuerdo con Cases (1979), habría de tenerse en cuenta la posibilidad de precipitación de sales insolubles, cuando el agente tensioactivo es capaz de formar una sal insoluble con uno de los iones provenientes de la disolución del mineral. La aparición de una fase, bidimensional para pequeños valores de la concentración de tensioactivo, permitiría considerarla como fase de referencia.

En las Figs. IV-23-25 hemos representado las isotermas de adsorción a 298 y 323 K para los compuestos C2DA, DSS y SDS respectivamente, en función de la sub_{*} saturación, considerada ésta como el cociente entre C^* y C^o . Como ya se ha indicado, según el modelo de adsorción de Prédali y Cases (1973), la condensación tridimensional (que correspondería al tramo casi vertical en las

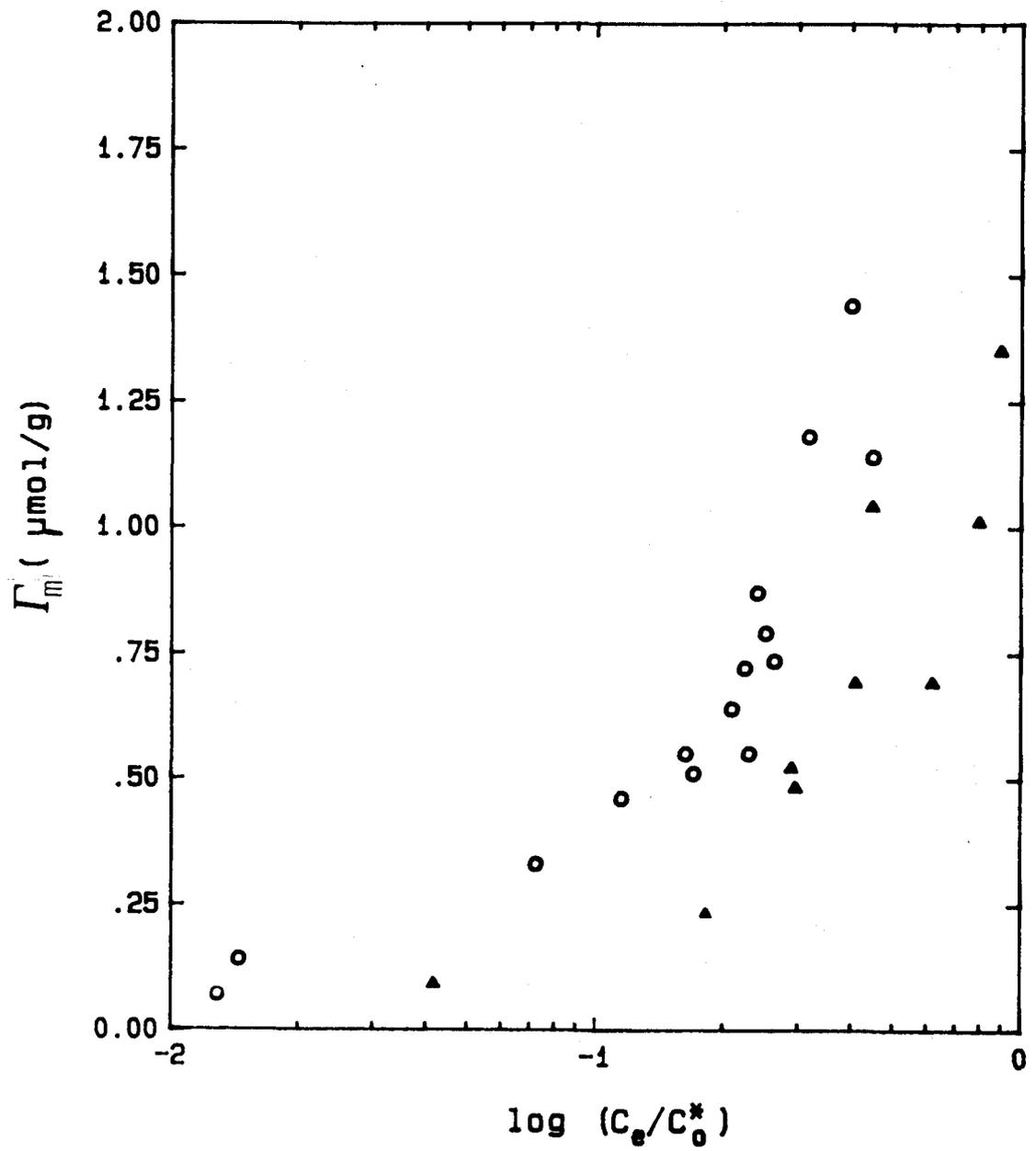


Fig. IV-23. Densidad de adsorción para el C2DA en función de la subsaturación. Temperaturas experimentales \circ 298 y \blacktriangle 323 K.

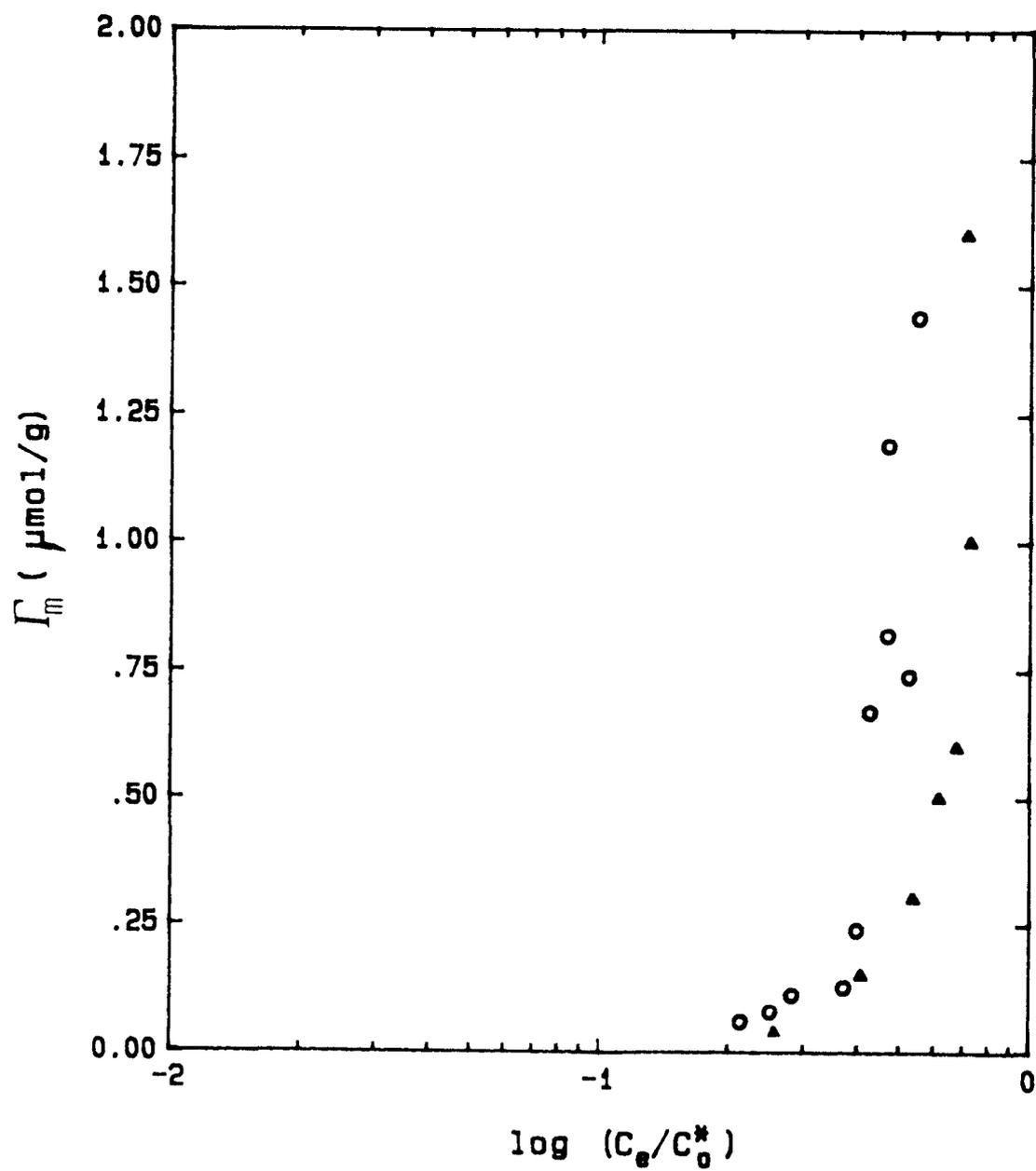


Fig. IV-24. Densidad de adsorción para el DSS en función de la subsaturación. Temperaturas experimentales O 298 y \blacktriangle 323 K.

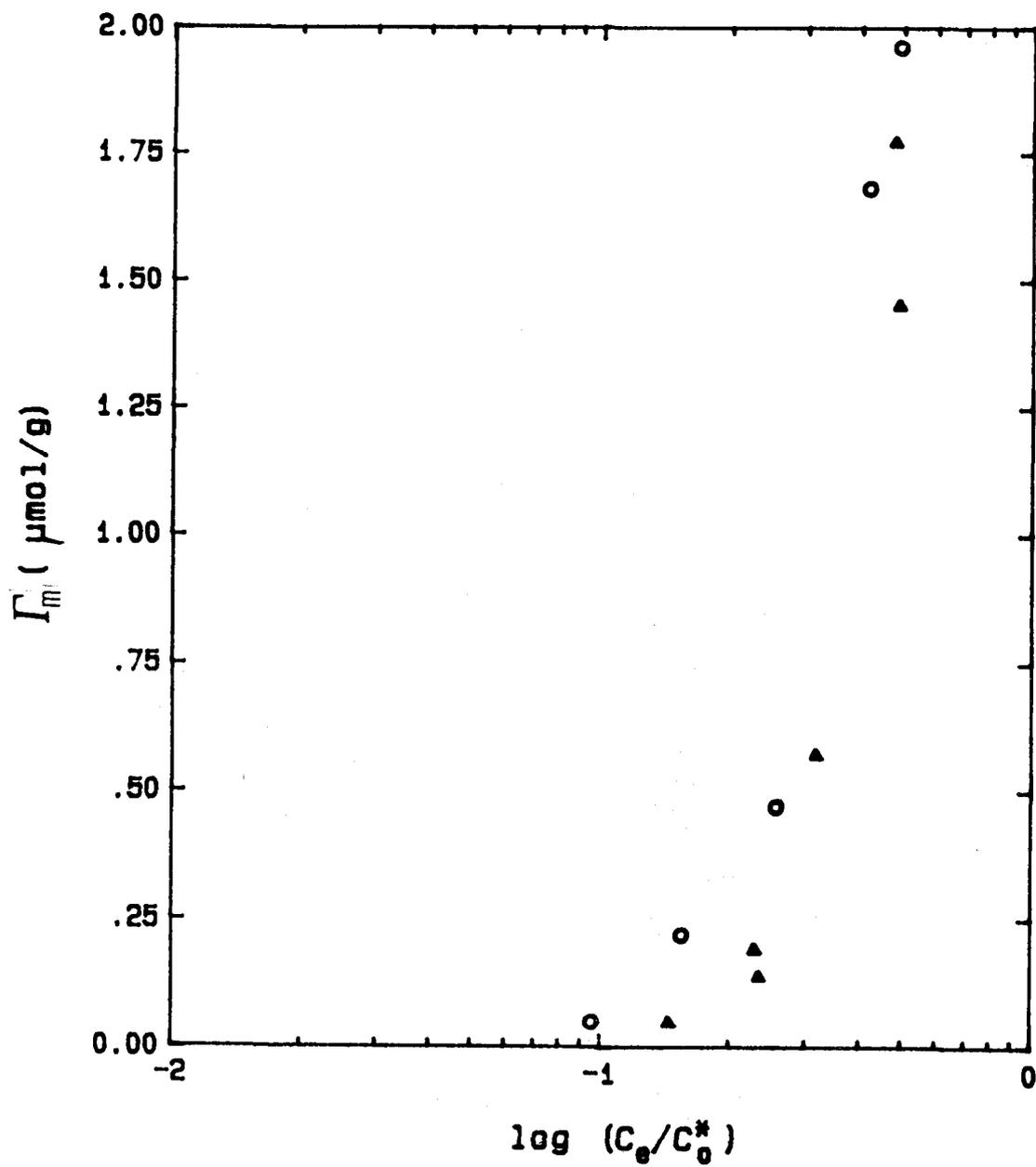


Fig. IV-25. Densidad de adsorción para el SDS en función de la subsaturación. Temperaturas experimentales ○ 298 y ▲ 323 K.

isotermas) debería producirse para un valor de la subsaturación igual a cero, por tanto, en una representación r_m vs. C_e/C_o se superpondrían las isotermas correspondientes.

En las Figs. IV-24,25, correspondientes a los tensioactivos DSS y SDS, respectivamente, a 298 y 323 K, puede observarse que las isotermas se superponen, con el tramo vertical cercano al valor cero de subsaturación. Sin duda alguna la causa de estas desviaciones respecto a dicho valor hay que atribuirlo al error inherente al procedimiento de determinación de C_e ; en todo caso, los resultados de las Figs. VI-24,25 ponen de manifiesto lo acertado de la elección de C_o como correspondiente a la fase condensada más próxima. Incluso de estos resultados se pueden extraer algunas conclusiones que corroboran el mecanismo principal de adsorción que hemos supuesto para nuestros sistemas.

Encontramos una notable diferencia entre las isotermas de CXDA y las de DSS y SDS, tensioactivos catiónicos y aniónicos respectivamente. En el caso de los primeros, recordemos, de signo contrario al de la superficie, para bajos grados de recubrimiento, del orden de la monocapa, se observa una gran densidad de adsorción a muy bajas concentraciones de equilibrio, lo que induce a pensar que el mecanismo podría ser de tipo físico, favorecido por la atracción electrostática entre la superficie y el tensioactivo, hecho que queda corroborado por el mayor alejamiento, en este caso, respecto del cero así como por el desplazamiento relativo de las isotermas a 298 y 323 K debido a que a esta mayor temperatura el efecto de repulsión electrostática es mayor.

En la Fig. IV-26 se han representado las isotermas de adsorción a 298 K, de los tensioactivos

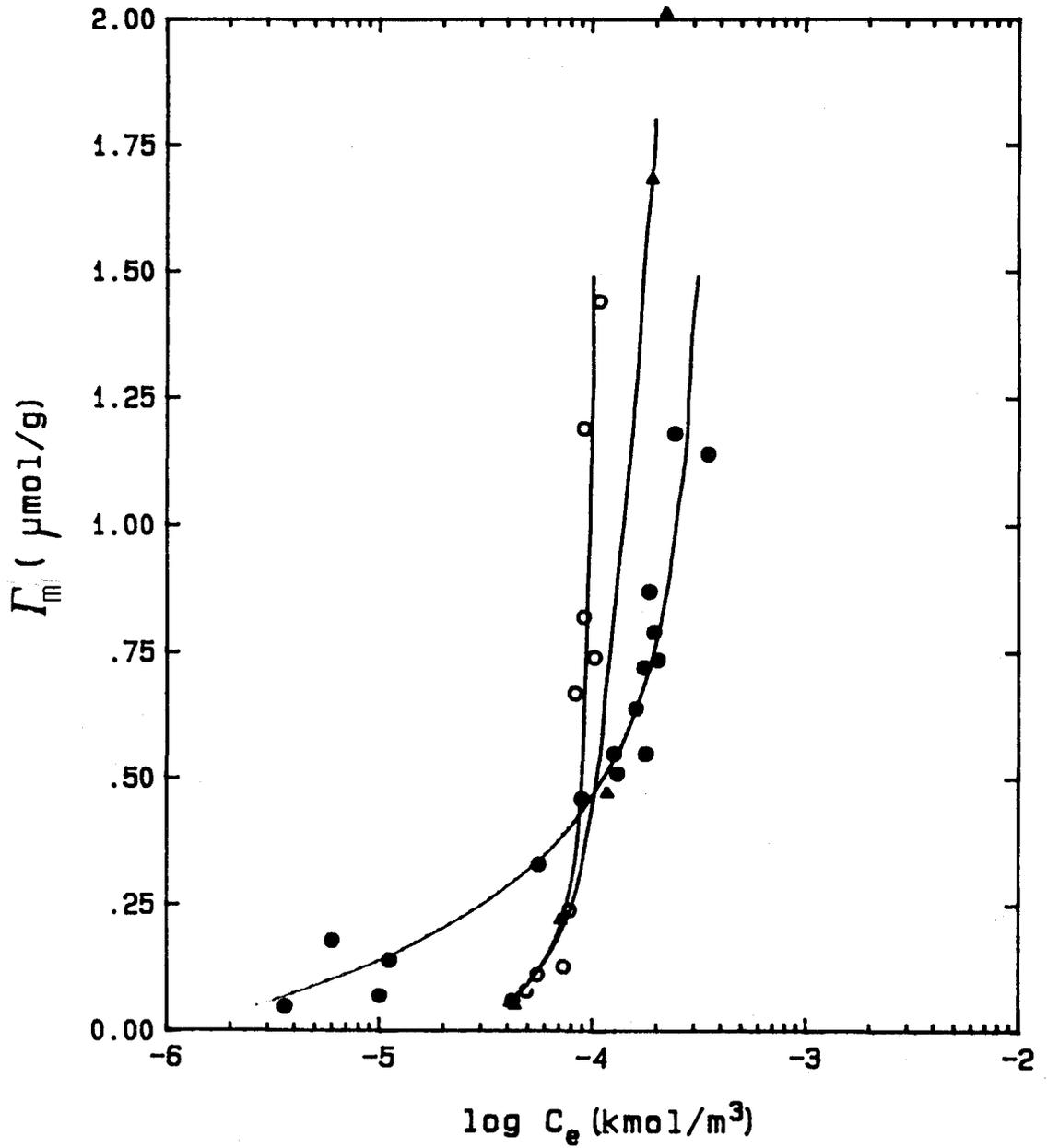


Fig. IV-26. Isothermas de adsorci3n a 298 K para los distintos tensioactivos ensayados de doce grupos C-H₂. ● C2DA, ○ DSS, ▲ SDS.

aniónicos (DSS y SDS) y catiónicos (C2DA) de igual longitud de cadena. Destaca en esta representación la gran similitud en el comportamiento de los dos tensioactivos aniónicos, y por otra parte la mayor densidad de adsorción, a bajas concentraciones de equilibrio, del tensioactivo catiónico. Esto último pone de manifiesto nuevamente el carácter decisivo de la contribución electrostática en el mecanismo de adsorción de los clorhidratos de alquilamina.

En cuanto al efecto de la temperatura sobre la adsorción, de las Figs. IV-6,10,11 se deduce que un aumento de la misma se traduce en un ligero desplazamiento hacia mayores concentraciones de equilibrio de las isothermas de adsorción, en definitiva una menor adsorción, motivada por la naturaleza física del mecanismo de adsorción.

Aunque podamos suponer la existencia de una interacción de tipo mixto, en mayor o menor grado, para ambos tipos de colectores, en el caso de los catiónicos juega un papel fundamental la electrostática, mientras que en el de los aniónicos, cabe esperar mayor peso de la afinidad de tipo químico. De aquí que en el primer caso al aumentar la temperatura se separen apreciablemente las isothermas, por cuanto que se produce una disminución de la intensidad de las interacciones electrostáticas, a la par que potencia las de tipo químico.

Una dependencia similar con la temperatura ha sido encontrada por Ball y Fuerstenau (1971), en el estudio de la adsorción de acetato de dodecilamonio sobre cuarzo; en las zonas de temperatura superiores de 298 K, el mecanismo de adsorción era químico, mientras que para temperaturas inferiores la naturaleza del proceso era esencialmente de tipo físico.

Por otra parte, se admite generalmente que si la densidad de adsorción se hace cero en el punto de carga nula, no existe interacción de tipo químico (Somasundarán y Fuerstenau, 1966; Roy y Fuerstenau, 1968; Dick et al., 1971). La dependencia de la densidad de adsorción con el pH de la disolución de tensioactivo presentada en las Figs. IV-9,12,13, confirma la existencia de una cierta interacción química en nuestros sistemas ya que las densidades de adsorción en torno al punto de carga nula distan mucho de ser cero y, como era de esperar por lo que se ha comentado anteriormente, son en el caso del SDS y DSS (aniónicos) del orden del doble que en el caso del C2DA (tensioactivo catiónico).

Además, existe una buena correlación entre las curvas que nos dan la dependencia, tanto del potencial zeta de la celestina (Figs. III-15,25,27) como de la adsorción (Figs. IV-9,12,13), con el pH. Podría pensarse además que a pH muy bajos, dado que según los equilibrios iónicos en disolución presentados en la Fig. III-4, aumenta la concentración de iones Sr^{2+} , podría producirse la precipitación de las sales formadas por este catión y los tensioactivos aniónicos.

En cuanto a la posible orientación de las especies adsorbidas sobre la superficie de la celestina, hemos de decir que, según Connor y Ottewill (1971), si la ordenación de las moléculas de colector fuese predominantemente perpendicular o algo inclinada, entonces debería haber una mayor adsorción cuando aumentase la longitud de la cadena. De las Figs. IV-7,8 se desprende que un aumento de la longitud de la cadena del surfactante causa un tal incremento en la densidad de adsorción, que cabe atribuirlo exclusivamente a un aumento en la interacción lateral entre las cadenas. Por ello, se puede pensar que

la orientación vertical de las moléculas de tensioactivo es la que se adopta realmente, no sólo por el hecho de las elevadas densidades de adsorción obtenidas, sino por este efecto debido a la longitud de la cadena. Un estudio análogo al nuestro ha sido realizado, Szterjopoulos y Wolfram (1969), para el sistema sulfato de bario/dodecil sulfato de sodio y por Dick et al., (1971) para la adsorción de alquilbenceno sulfonato en la interfase alúmina/disolución acuosa.

En las Figs. IV-14-16 se han presentado los valores de la energía libre molar parcial relativa de los iones adsorbidos, $\overline{\Delta G}_{ads}^{\circ}$, frente a la cantidad de surfactante adsorbido. Como se puede observar, en el intervalo de pequeños Γ_m existe una clara dependencia de $\overline{\Delta G}_{ads}^{\circ}$ con la cantidad adsorbida; este hecho, de acuerdo con Rastogi y Bahadur (1977), ha sido atribuido a la heterogeneidad de la superficie del mineral, y correspondería a la ocupación de los "sitios" más energéticos de aquella.

Según se desprende del análisis comparativo de estas figuras, observamos que en el caso del C2DA, la dependencia de $\overline{\Delta G}_{ads}^{\circ}$ con Γ_m existe, incluso hasta valores de 1 $\mu\text{mol/g}$, a diferencia de lo que ocurre en el caso de los tensioactivos aniónicos, en los que tal dependencia desaparece para valores de bastante inferiores, del orden de 0.25 $\mu\text{mol/g}$. Se observa también que hay una disminución en valor absoluto de la $\overline{\Delta G}_{ads}^{\circ}$ con la temperatura.

En general, los valores de $\overline{\Delta G}_{ads}^{\circ}$ obtenidos son bajos, como corresponde a procesos de adsorción en los que el término de interacción química es significativo sólo a muy bajos grados de recubrimiento. Debe tenerse en cuenta que, en el caso de los compuestos

aniónicos, no ha sido posible caracterizar experimentalmente las primeras etapas de la adsorción, por lo cual los cambios de energía libre que se muestran en las Figs. IV-15,16 se refieren fundamentalmente a situaciones en las que la superficie está recubierta por multicapas, por lo cual la energética asociada a la adsorción en estas condiciones es la típica de interacciones de cohesión intermolecular.

Situaciones similares a las nuestras han sido descritas por Dick (1972) para la interfase alúmina/dodecilsulfonato y por Rastogi y Báhadur (1977) en el sistema sulfato de bario/surfactantes catiónicos.

En las Figs. IV-17-19, representamos los valores del calor isostérico de adsorción q_{st} , evaluado en el rango de temperaturas de nuestras experiencias, para los compuestos C2DA, DSS y SDS respectivamente, en función de la densidad de adsorción, Γ_m . Los valores de q_{st} , son positivos en todo el intervalo de densidades de adsorción estudiado, oscilando entre 87 kJ/mol para una densidad de adsorción de 0.1 $\mu\text{mol/g}$ en el caso del C2DA y 29 kJ/mol para una densidad de adsorción de 1 $\mu\text{mol/g}$ en el caso del DSS. Estos valores muestran que, en el intervalo de temperaturas considerado, la adsorción es esencialmente de naturaleza física, aunque no se puede despreciar completamente la contribución de tipo químico.

Este tipo de dependencia del calor isostérico de adsorción con la cantidad adsorbida, en la zona de bajas densidades de adsorción, ha sido atribuida por numerosos autores a la naturaleza heterogénea de la superficie mineral (Everett, 1950; Zettlemyer, 1965; Rastogi y Báhadur, 1977; Morimoto et al., 1980).

Por otra parte, según Rastogi y Bahadur (1977), si el término de interacción adsorbato-adsorbato

es cada vez más importante, a medida que aumenta la adsorción debería aparecer un punto de cambio de tendencia en las curvas que nos dan la variación de q_{st} con Γ_m . En este sentido, merece destacarse el notable cambio de q_{st} que se produce para valores de Γ_m del orden de $0.5 \mu\text{mol/g}$ para el C2DA y de $0.25 \mu\text{mol/g}$ para el DSS y el SDS; los incrementos en el valor de q_{st} , experimentados hasta alcanzar los puntos antes citados son 45, 4 y 8 kJ/mol, respectivamente, para los compuestos C2DA, DSS y SDS, y pueden interpretarse como la contribución al calor de adsorción debida a la adsorción sobre una superficie heterogénea, hasta recubrir la zona de mayor actividad superficial y producir la formación de la hemimicela.

Como se observa en la Fig. IV-19, para valores de Γ_m superiores a $0.5 \mu\text{mol/g}$ se produce una variación de q_{st} con Γ_m que, en el rango de valores estudiado, es del orden de aproximadamente -4 kJ/mol . Este comportamiento podría interpretarse como debido a la energética asociada a la condensación tridimensional del SDS sobre una superficie bastante homogénea. En efecto, según Roy y Fuerstenau (1968) la formación de una segunda capa de iones de tensioactivo adsorbidos sobre alúmina puede ser energéticamente casi idéntica a la formación de micelas en el seno de la disolución. A pesar de las muy bajas concentraciones de saturación de los agentes tensioactivos, en todos los casos el calor de micelización tiene valores relativamente pequeños. Los cambios de ΔH que se citan en la bibliografía para la formación de micelas oscilan en un amplio margen, desde 5 a -3 kcal/mol (Goddard y Benson, 1957; Goddard et al., 1957; Shinoda y Hutchinson, 1962; Anderson y Taylor, 1964; Molyneux et al., 1965; Pilcher et al., 1969; Espada et al., 1970; Jones et al., 1970) y por ello nuestro valor (-4 kJ/mol) es de un orden comparable a estos otros

citados en la bibliografía.

Por otra parte, según Somasundaran y Fuerstenau, (1972) en el proceso de formación de micelas se implica la destrucción de estructuras ordenadas de las moléculas de agua alrededor de las cadenas alquílicas del colector, e interacciones entre las partes no polares de las moléculas de surfactante, pudiendo resultar endotérmico dicho proceso.

Los valores obtenidos para la entalpía de micelización de algunos alquilsulfonatos y alquilsulfatos (Goddard y Benson, 1957; Shinoda et al., 1963; Moroi et al., 1975) inducen a pensar, por consiguiente, que nuestro proceso de adsorción, para valores de Γ_m mayores de aproximadamente $0.3 \mu\text{mol/g}$, es similar, desde el punto de vista energético, a la formación de las micelas en el seno de la disolución.

Finalmente, en las Figs. IV-20-22 se representan los valores de $\overline{\Delta S}_{ads}^o$, cambio de entropía debido al proceso global de adsorción, frente a la cantidad de tensioactivo adsorbida, Γ_m . Como se puede observar, las curvas muestran cambios de pendiente a los mismos valores de Γ_m que en el caso del q_{st} . La variación de $\overline{\Delta S}_{ads}^o$ con el grado de recubrimiento se puede explicar, considerando que durante el proceso de adsorción habrá un aumento de entropía como consecuencia de la ruptura de la ordenada estructura que las moléculas de agua tenían en la interfase sólido /líquido y alrededor de las cadenas hidrocarbonadas, permaneciendo prácticamente constante en función de Γ_m , para densidades de adsorción por encima de los $0.5 \mu\text{mol/g}$. Por ello, podemos suponer que, alcanzada una cierta estructura (la correspondiente a $\Gamma_m = 0.5 \mu\text{mol/g}$) los efectos de ordenación por adsorción en multicapas y desorganización de la estructura del agua asociada a las

moléculas de tensioactivo en disolución se suman, obteniéndose un cambio de entropía (negativo), que permanece constante durante el resto del proceso de adsorción.

Resultados similares a éstos han sido obtenidos por Ball y Fuerstenau (1971) para el sistema cuarzo/acetato de dodecilamonio, Somasundaran y Fuerstenau (1972) para el sistema alúmina/dodecilsulfonato, Rastogi y Báhadur (1977) para el sistema sulfato de bario/tensioactivos catiónicos y González-Caballero et al., (1980) para el sistema fluorita/cloruro de alquilamonio.

AIRE/DISOLUCION

V. ADSORCION EN LA INTERFASE

V. ADSORCION EN LA INTERFASE AIRE/DISOLUCION.

V.1. INTRODUCCION.

Los surfactantes coloidales se caracterizan por su propiedad de adsorberse, desde la disolución, sobre la interfase entre dicha disolución y una fase sólida, líquida o, como en el caso que nos ocupa en el presente capítulo, gaseosa.

En la actualidad se conoce perfectamente que los agentes tensioactivos forman capas monomoleculares en ambas interfases, siendo, de acuerdo con Giles (1982), el concepto de "monocapa orientada" la piedra angular sobre la que se edifica toda la ciencia de coloides e interfases, de universal importancia en el estudio de la naturaleza, en biología y en numerosos procesos industriales y domésticos, desde un punto de vista tanto básico como tecnológico.

La naturaleza de la interfase se altera profundamente por esta adsorción, siendo la tensión superficial la magnitud que más se afecta. En la interfase que estamos tratando, esta tensión interfacial (superficial), como en el caso de la interfase líquido/ líquido, es medible y la cantidad adsorbida o, más exactamente, el exceso superficial, puede calcularse a partir de la disminución de la tensión superficial por medio de la conocida ecuación de Gibbs, que expresa la relación termodinámica entre estas dos magnitudes.

En todo caso, la presencia de impurezas en el sistema es un factor de decisiva importancia en la interpretación de los resultados experimentales (Shinoda et al., 1963), de aquí que sea imprescindible trabajar con componentes de gran pureza que permitan obtener un más exacto conocimiento del fenómeno de la adsorción, y de sus implicaciones en la medida de la tensión superficial.

En este sentido, es claro que el rápido desarrollo de los estudios de adsorción en esta interfase se debe a los modernos métodos de preparación y purificación de tensioactivos y al logro de precisos métodos y dispositivos de medida de la tensión superficial, como el que hemos realizado para este trabajo (Bruque et al., 1986) y que se describe en el Capítulo II de esta Memoria.

De otra parte, los surfactantes utilizados en nuestras investigaciones, son iónicos, lo que, de acuerdo con (Shinoda et al., 1963), los hace particularmente adecuados para el estudio de la adsorción en la interfase aire/disolución. La adsorción de tensioactivos iónicos en esta interfase ha sido objeto de estudio por muchos investigadores y para muy diversos tensioactivos (Matijevic y Pethica, 1958; Tamaki, 1967; Góralczyk,

1978; Grabowska, 1978; Skrylev y Sazonova, 1979; Naifu y Tiren, 1979; Naifu, 1980). La mayor parte de estos trabajos se han centrado en el análisis de la influencia de la concentración de surfactante sobre la tensión superficial. No obstante, para tener un mejor conocimiento de la estructura y propiedades de la interfase, es necesario conocer el cambio que durante el proceso de adsorción del surfactante en la interfase, se produce en las funciones termodinámicas, energía libre, entalpía y entropía. El conocimiento de estas funciones es importante, no sólo porque permite obtener una completa descripción sobre el mecanismo de adsorción, sino porque ofrece, igualmente, una información válida sobre la interacción entre las moléculas adsorbidas, así como sobre la estructura de la monocapa. En cualquier caso, la obtención de estos datos termodinámicos exige ensayar la dependencia de la tensión superficial con la temperatura.

Con anterioridad al presente trabajo, nuestro grupo de investigación ha realizado una descripción termodinámica del proceso de adsorción de cloruros de n-alkilamonio (n-10,11,12) y n-alkilsulfonatos de sodio (n-12,14,16) sobre la superficie libre de la disolución de estos compuestos a partir de medidas de tensión superficial, realizadas en función de la temperatura y de la concentración de colector, para el caso de los alkilsulfonatos de sodio, y en función de la concentración y a dos valores de pH en el caso de los cloruros de alkilamonio (Perea et al., 1983, 1986). La elección de estos compuestos, aparte de por su carácter iónico al que antes hicimos mención, está justificada no sólo por el interés creciente que presentan en la industria de concentrados minerales, sino además porque sus propiedades fisicoquímicas han sido poco estudiadas (Ozeki et al., 1978; Waligóra y Góralczyk, 1974; Motomura et al.,

1981). Por otra parte, la utilización de agentes tensioactivos que se diferencian únicamente en la cabeza polar nos permite investigar la posible existencia de interacción específica en el proceso de adsorción.

Nuestro propósito en el presente trabajo se ha centrado, por una parte, en el diseño, construcción y puesta a punto de un dispositivo automático de medida de la tensión superficial, especialmente adecuado para disoluciones de tensioactivo, que amplía sensiblemente las posibilidades de investigación que ofrecía nuestro anterior dispositivo. Por otra parte, hemos realizado la determinación de la tensión superficial, en función de la concentración de tensioactivo (CXDA, XSS), a pH 6.5, a la temperatura de 298.15 K y con una concentración de ClNa 10^{-2} kmol/m³, por ser ésta la concentración de electrolito presente en todas las disoluciones utilizadas en este trabajo.

En las últimas décadas se han propuesto varios tipos de ecuaciones de estado para describir la monocapa de surfactante iónico adsorbida en la interfase aire/disolución (Brady, 1949; Pethica, 1954; Phillips y Rideal, 1955; Davies, 1956, 1958; Davies y Rideal, 1963; Chatteraj y Charttejee, 1966; Tajima et al., 1970). En este Capítulo se ha estudiado la aplicabilidad de algunas de estas ecuaciones a nuestros datos experimentales y se han discutido los resultados.

V. 2. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

V. 2.1. MEDIDAS DE LA TENSION SUPERFICIAL EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE CLORUROS DE N-ALQUILAMONIO Y N-ALQUILSULFONATO DE SODIO.

En las Fig. V-1,2 se muestra la tensión superficial de las disoluciones acuosas de los cloruros de n-alquilamonio, y de los n-alquilsulfonatos de sodio, respectivamente, en función del logaritmo decimal de la concentración molar del tensioactivo a la temperatura de 298.15 K y a $\text{pH}=6.5 \pm 0.2$.

Las medidas se realizaron empleando siempre disoluciones de fuerza iónica constante (10^{-2} kmol/m³ de ClNa) y bajo la presión atmosférica.

Como se puede observar, en todos los casos la tensión superficial disminuye a medida que aumenta la concentración de surfactante en disolución, hasta alcanzar un mínimo a una concentración de: 7×10^{-2} , 10^{-2} , 10^{-3} , 5×10^{-3} , 2×10^{-4} , 1.1×10^{-5} kmol/m³ para el C1DA, C2DA, C4DA, DSS, TSS y HSS, respectivamente. La concentración a la que se produce este mínimo nos proporciona la CMC, siendo este uno de los métodos más precisos para la determinación de esta magnitud, característica del sistema en cuestión, por no depender del número de grupos CH₂ ni, como ocurre en otros métodos, (conductividad eléctrica, índice de refracción, presión osmótica, volumen molar parcial etc.), en los que la magnitud considerada decrece en proporción inversa con la CMC (Shinoda et al., 1963).

La aparición de estos mínimos estaría justificada por la presencia de ClNa, tal como ponen de manifiesto Ikeda et al., (1978) en el sistema surfactante catiónico-ClNa, en el que el mínimo se hace más pronunciado a medida que aumenta la concentración de esta sal.

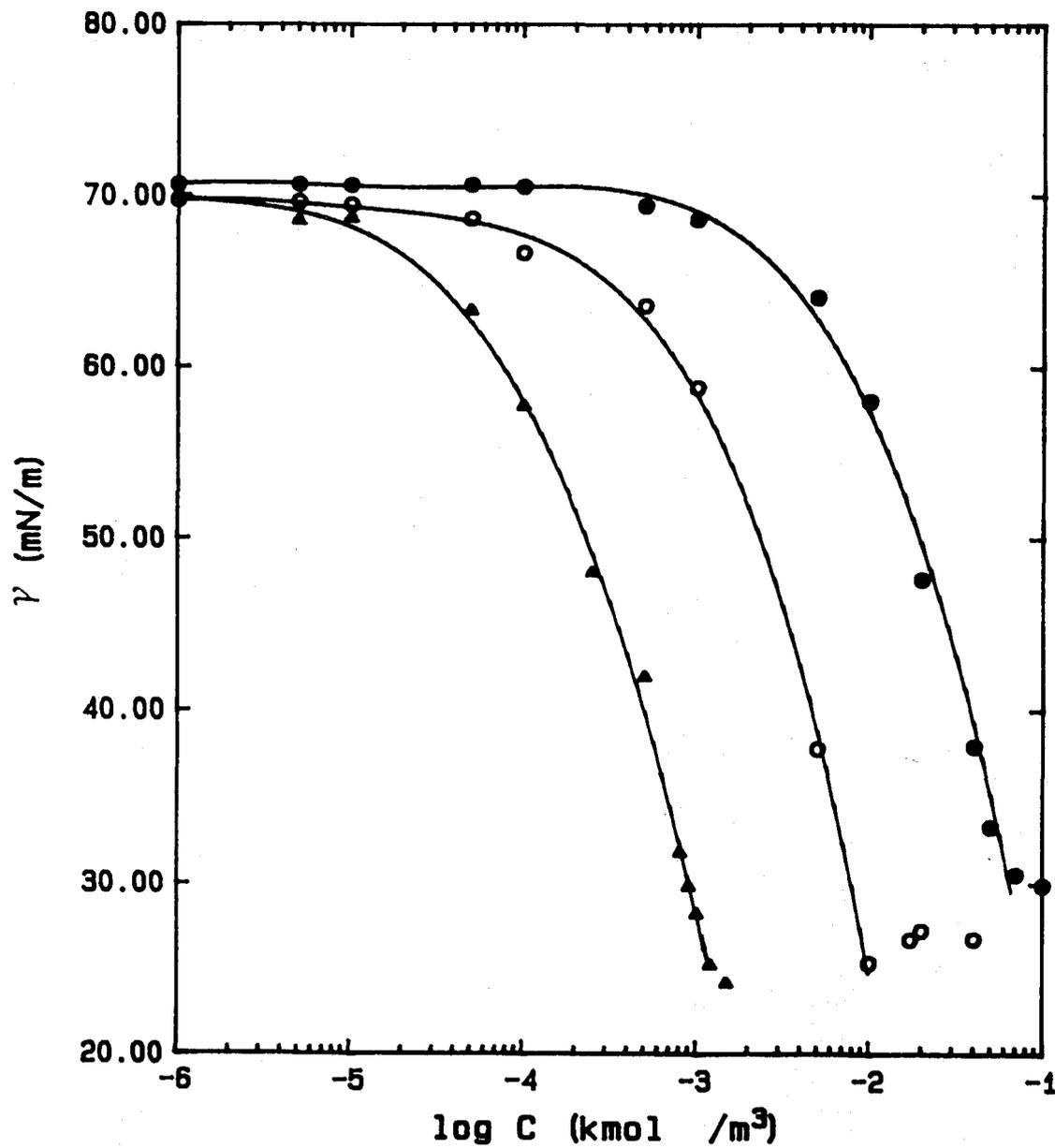


Fig. V-1. Tensión superficial en función del logaritmo de la concentración de: ● C1DA, ○ C2DA y ▲ C4DA.

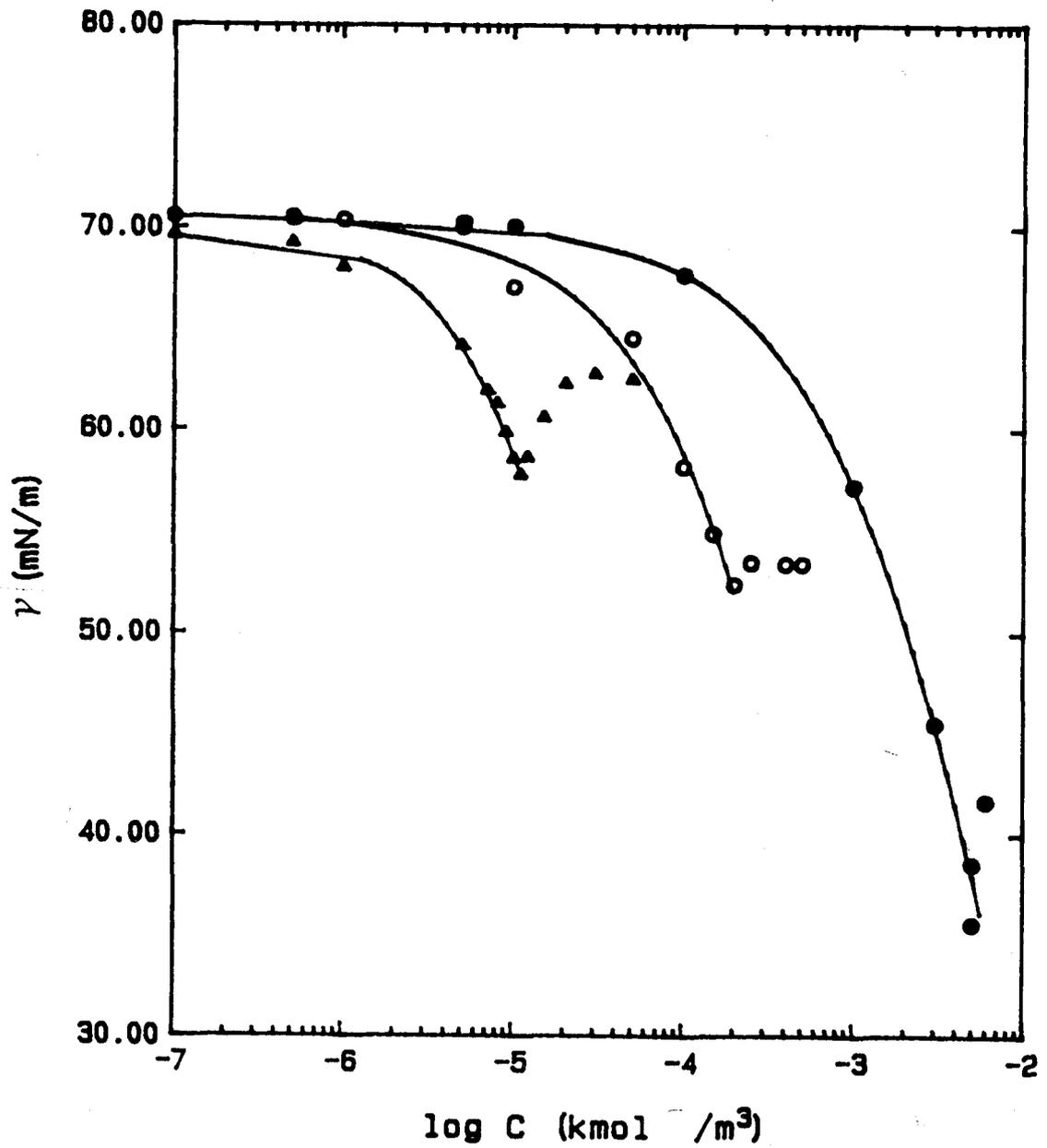


Fig. V-2. Tensión superficial en función del logaritmo de la concentración de: ● DSS, ○ TSS y ▲ HSS.

V. 2. 2. ISOTERMAS DE ADSORCION.

Han sido varios los investigadores que han estudiado en profundidad, tanto desde un punto de vista teórico como experimental, las distintas formas que la isoterma de adsorción de Gibbs puede adquirir, dependiendo de las condiciones de la disolución de surfactante, las características de éste, la existencia o no de electrolito inorgánico en exceso, etc. (Davies, 1952; Pethica, 1954; Cockbair, 1954; Nilsson, 1957; Matuura et al., 1958; Matijevic y Pethica, 1958; van Voorst Vader, 1960; Shinoda et al., 1963; Bujake y Goddard, 1965; Motomura, 1978; 1980; Ozeki et al., 1978).

En las condiciones experimentales utilizadas en el presente estudio, pH constante y presencia de exceso de ClNa, y suponiendo que la disolución es ideal, se puede escribir la isoterma de adsorción de Gibbs para electrolitos fuertes 1:1 como sigue;

$$-d\Gamma = 2.303 \left(1 + \frac{C}{C_s} \right) RT d \log C \quad (V-1)$$

donde Γ representa la concentración de exceso superficial, o densidad de adsorción, del ión surfactante, R es la constante universal de los gases ideales, T es la temperatura absoluta y C y C_s la concentración de tensioactivo y electrolito, respectivamente.

Como se ha puesto de manifiesto repetidas veces en la bibliografía, cuando el surfactante empleado es un electrolito débil (caso de las aminas a pH alcalino), Γ representa la concentración de exceso superficial de las especies iónicas y neutra, sin que sea posible estimarlas por separado (Davies y Rideal, 1963; Ikeda, 1977; Bleier et al. 1977; Ikeda et al., 1978; Ikeda y Ozeki, 1980). No obstante, en nuestras condiciones experi-

mentales (pH=6.5) sólo el 0.2 % de la amina total puesta en disolución estaría en forma neutra y, por su parte, los sulfonatos son electrolitos fuertes.

Haciendo uso de la Eq. V-1, hemos obtenido los valores de la densidad de adsorción, Γ , en la interfase aire/disolución acuosa de cloruro de alquilamonio, que se presentan en la Fig. V-3, y de alquilsulfonato de sodio, Fig. V-4, en función de la concentración de surfactante.

Los valores de $-\partial\gamma/\partial\log C$ se han obtenido ajustando los datos de γ frente a $\log C$ a un polinomio de la forma:

$$\gamma = a_n (\log C)^n + \dots + a_1 \log C + a_0 \quad (V-2)$$

mediante el método de mínimos cuadrados, donde $a_n \dots a_0$ son constantes.

Las isotermas de adsorción obtenidas (Figs. V-3,4) muestran que la cantidad adsorbida aumenta cuando lo hace la concentración de surfactante, sin que se llegue a un valor de saturación en el intervalo de concentraciones representado. Como se puede observar, la adsorción de este tipo de compuestos en la interfase aire/disolución es significativa, incluso a pequeñas concentraciones. A la vista de los resultados, se infiere que las isotermas de adsorción son del tipo Langmuir y, efectivamente, de las Figs. V-5,6 en las que hemos representado los valores de $1/\Gamma$ frente a $1/C$ obtenidos de las isotermas de adsorción a 298 K, existe una clara dependencia lineal entre ambas variables, lo que confirma el tipo isotermas. La densidad de adsorción aumenta cuando lo hace la longitud de la cadena de surfactante, aunque es destacable el hecho de que no ocurre así con los alquilsulfonatos de sodio en los que la mayor densidad de

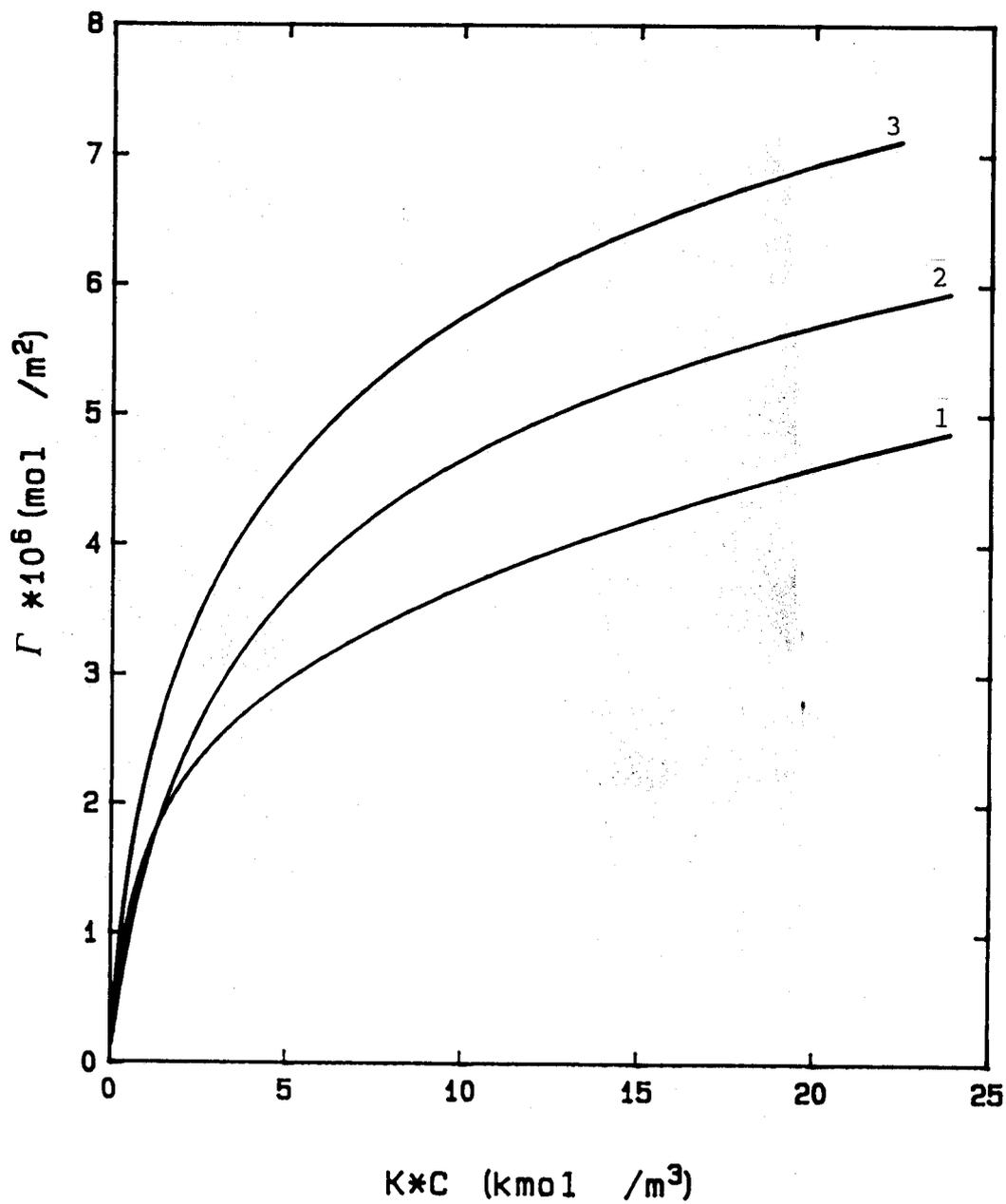


Fig. V-3. Densidad de Adsorción en función de la concentración de: 1 C1DA ($K=3 \times 10^2$), 2 C2DA ($K=3 \times 10^3$) y 3 C4DA ($K=2 \times 10^4$)

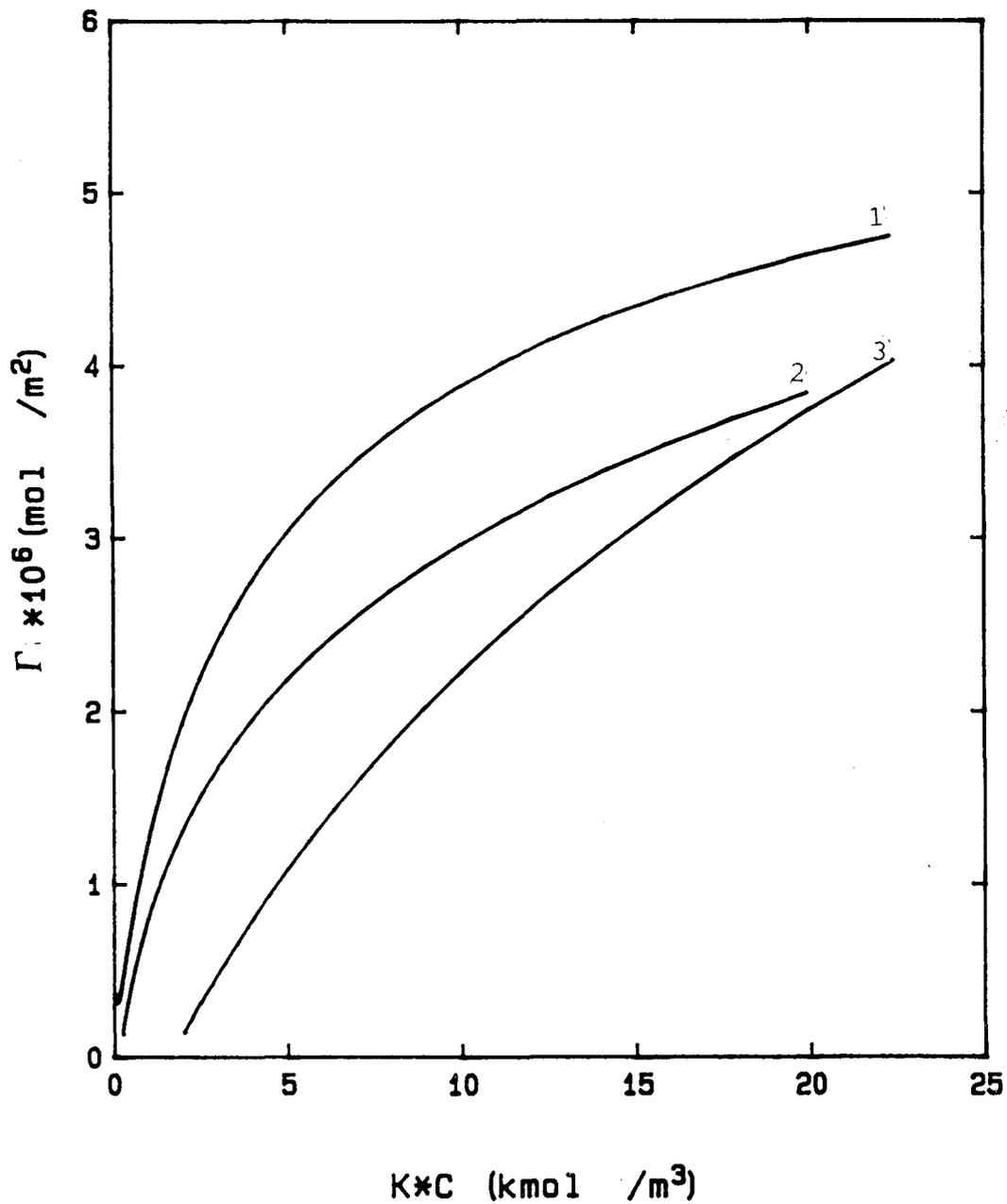


Fig. V-4. Densidad de adsorción en función de la concentración de: 1 DSS (5×10^3), 2 TSS (10^5) y 3 HSS (2×10^6).

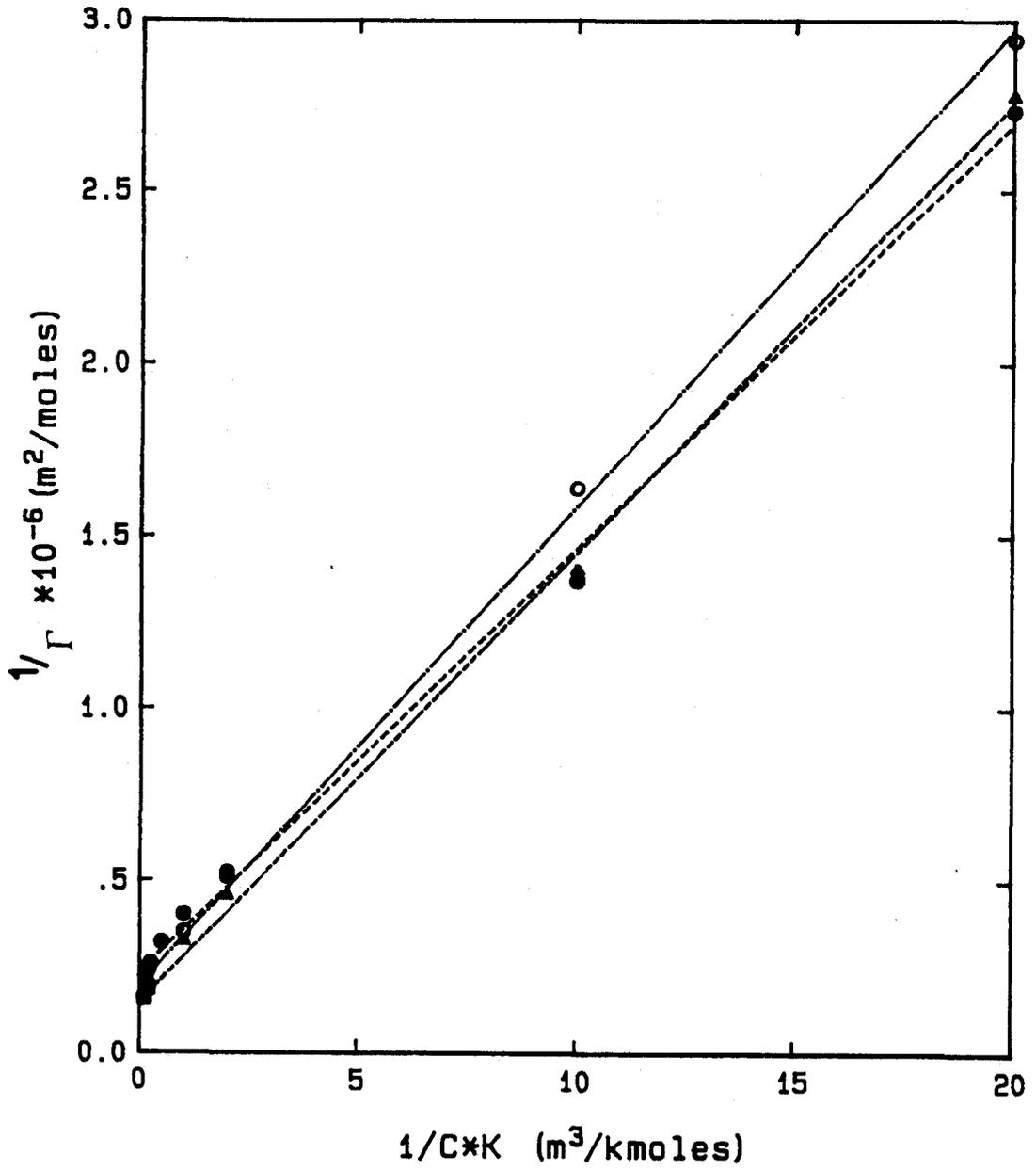


Fig. V-5. Inversa de la densidad de adsorción en función de la inversa de la concentración de: ● C1DA ($K=10^{-3}$), ○ C2DA ($K=10^{-4}$) y ▲ C4DA ($K=2 \times 10^{-5}$)

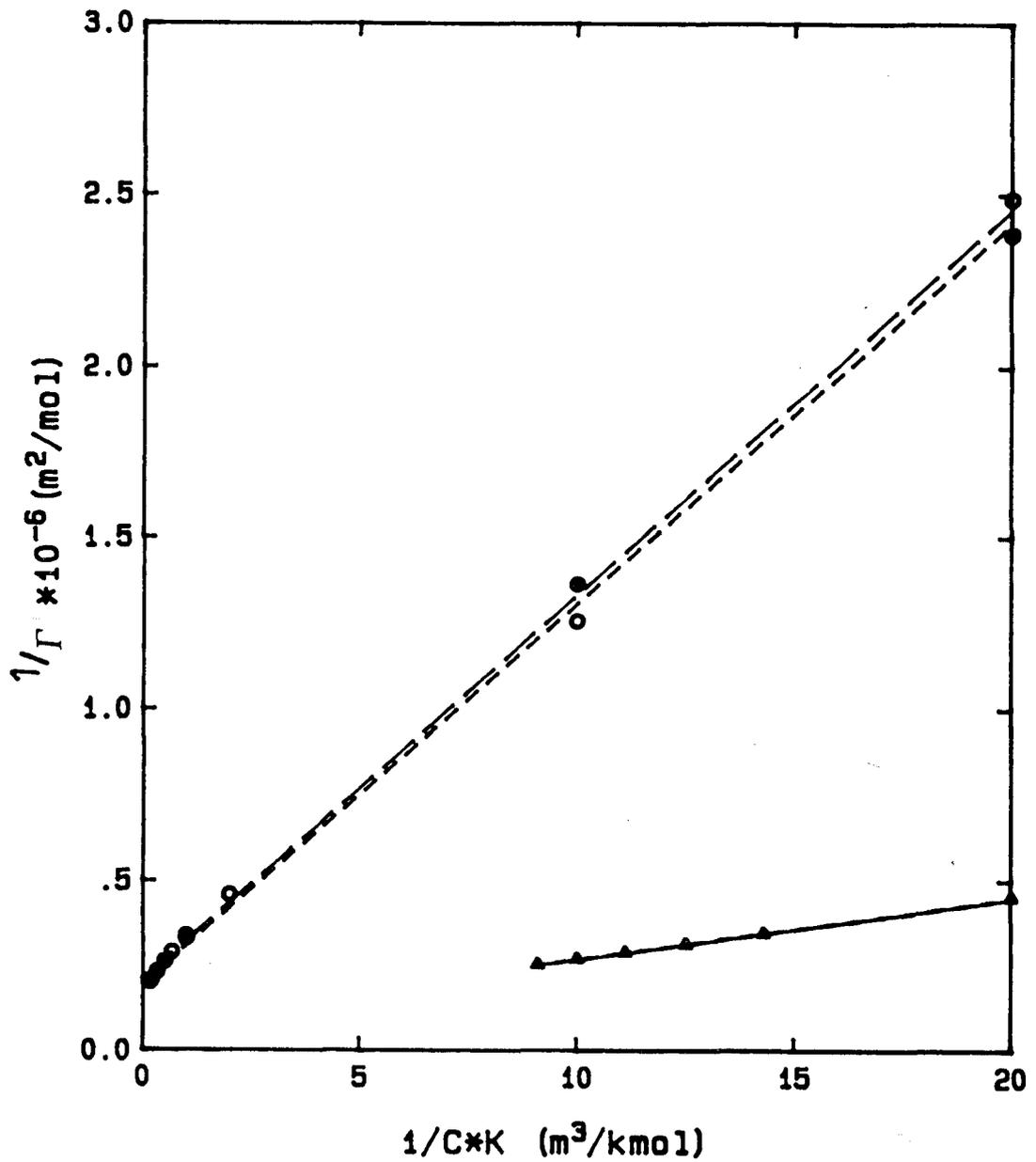


Fig. V-6. Inversa de la densidad de adsorción en función de la inversa de la concentración de: ● DSS (10^{-4}), ○ TSS (10^{-5}) y ▲ HSS (10^{-5}).

adsorción se obtiene para el de cadena más corta, y para los restantes si se sigue la pauta antes expuesta, hecho este que, sin duda, está ocasionado por el menor descenso en la tensión superficial medido para estos últimos surfactantes que para el primero.

V. 2. 3. ECUACION DE ESTADO.

Describiremos brevemente en el presente apartado algunas de las ecuaciones de estado más utilizadas para describir las monocapas de agentes tensioactivos adsorbidos en las interfases aire/líquido y líquido/líquido.

Davies (1956) propuso, para una monocapa cargada en la interfase aire/disolución, la siguiente ecuación de estado:

$$(\pi - \pi_s - \pi_r) (A - A_0) = kT \quad (V-3)$$

donde π es la presión superficial total, A es el área molecular en la película adsorbida, A_0 el área límite molecular, en la monocapa a altas presiones superficiales, k la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. π_s es la contribución a la presión superficial debida a la cohesión por fuerzas de van der Waals entre las cadenas hidrocarbonadas de los agentes tensioactivos adsorbidos, que viene dada por:

$$\pi_s = - \frac{400}{A^{2/3}} \quad (V-4)$$

Sin embargo, si A es menor que 100 \AA^2 /molécula para los surfactantes catiónicos o 71 para los aniónicos, la Eq. V-4 se convierte en:

$$\pi_s = -0.4 n \quad \text{para catiónicos (V-5)}$$

$$\pi_s = -0.67 n \quad \text{para aniónicos (V-6)}$$

siendo n el número de grupos CH_2 existentes en la cadena del agente tensioactivo.

En la Eq. V-3, π_r representa la contribución a la presión superficial debida a la repulsión de los grupos polares de los iones adsorbidos. Davies propuso la siguiente expresión para este término:

$$\pi_r (297 \text{ K}) = - 6.03 \sqrt{C} + \frac{2kT}{A} \quad (\text{V-7})$$

donde C representa la concentración total de electrolito puesta en disolución.

Por otra parte, Tajima et al., (1970) han propuesto para el término de presión superficial de cohesión, la siguiente ecuación empírica:

$$\pi_s = - \frac{K}{A} \quad (\text{V-8})$$

donde K es una constante de proporcionalidad, obtenida de la curva de la presión superficial frente al área molecular. Sustituyendo las Eqs. V-7 y V-8 en la V-3 obtenemos la ecuación de una hipérbola equilátera, si $A(\pi - \pi_r)$

se representa frente a A. De aquí se obtiene $K=2.43 \text{ kT}$ para el caso del dodecilsulfato de sodio a 298.15 K. Esto supondría que tal representación de $A(\pi - \pi_r)$ frente a A tendría una asíntota horizontal y el valor al que se produce esta asíntota daría K. Sin embargo, al representar nuestros datos experimentales en la forma $(\pi - \pi_r)A/kT$ frente a A (Figs. V-7-12) no obtenemos una asíntota horizontal sino que cuando $A \rightarrow \infty$ el valor de $(\pi - \pi_r)A/kT$ tiende también a infinito, no a "K" por lo que proponemos para el término π_s la siguiente expresión:

$$\pi_s = \frac{(\phi - 1) \times kT}{A} + MkT \quad (V-9)$$

donde, ϕ es la ordenada en el origen de la asíntota oblicua y M es la pendiente de dicha asíntota (Fig. V-7-12). Es decir, el K de Tajima, que es una constante, se nos convertiría en una función de A, de la forma:

$$K = (\phi - 1) \cdot kT + M \cdot kT \cdot A \quad (V-9a)$$

quedando finalmente la ecuación de estado en la forma:

$$\left(\pi + 6.03 \sqrt{C} - \frac{2kT}{A} - \frac{(\phi - 1)}{A} - MkT \right) (A - A_0) = kT \quad (V-10)$$

donde el significado de los distintos términos ha sido expuesto anteriormente.

En el presente trabajo, la relación experimental entre la presión superficial, π , y el área molecular, A, para la película de surfactante adsorbida

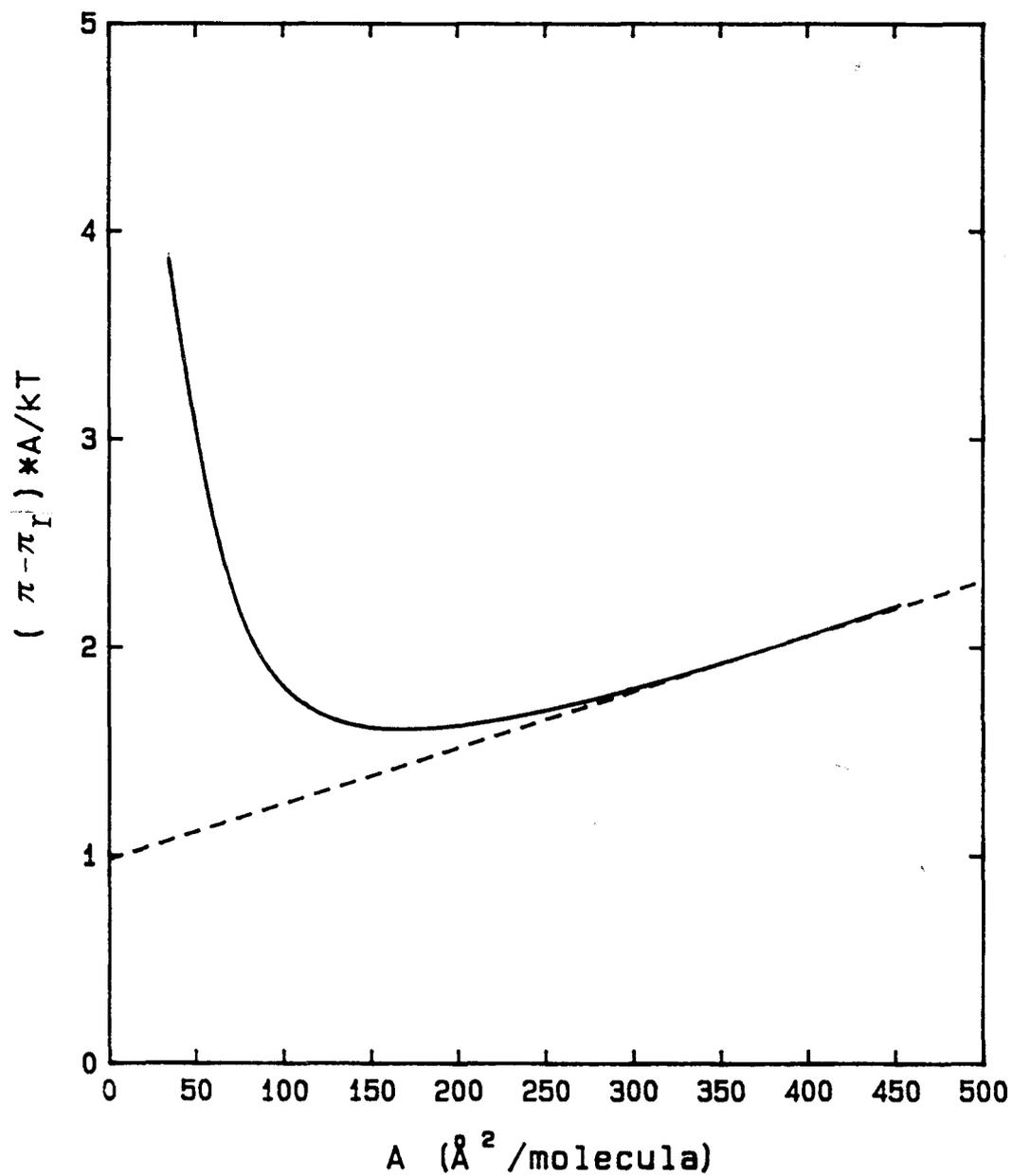


Fig. V-7. Variación de $(\pi - \pi_I)A/kT$ con el área molecular para una disolución de C1DA.

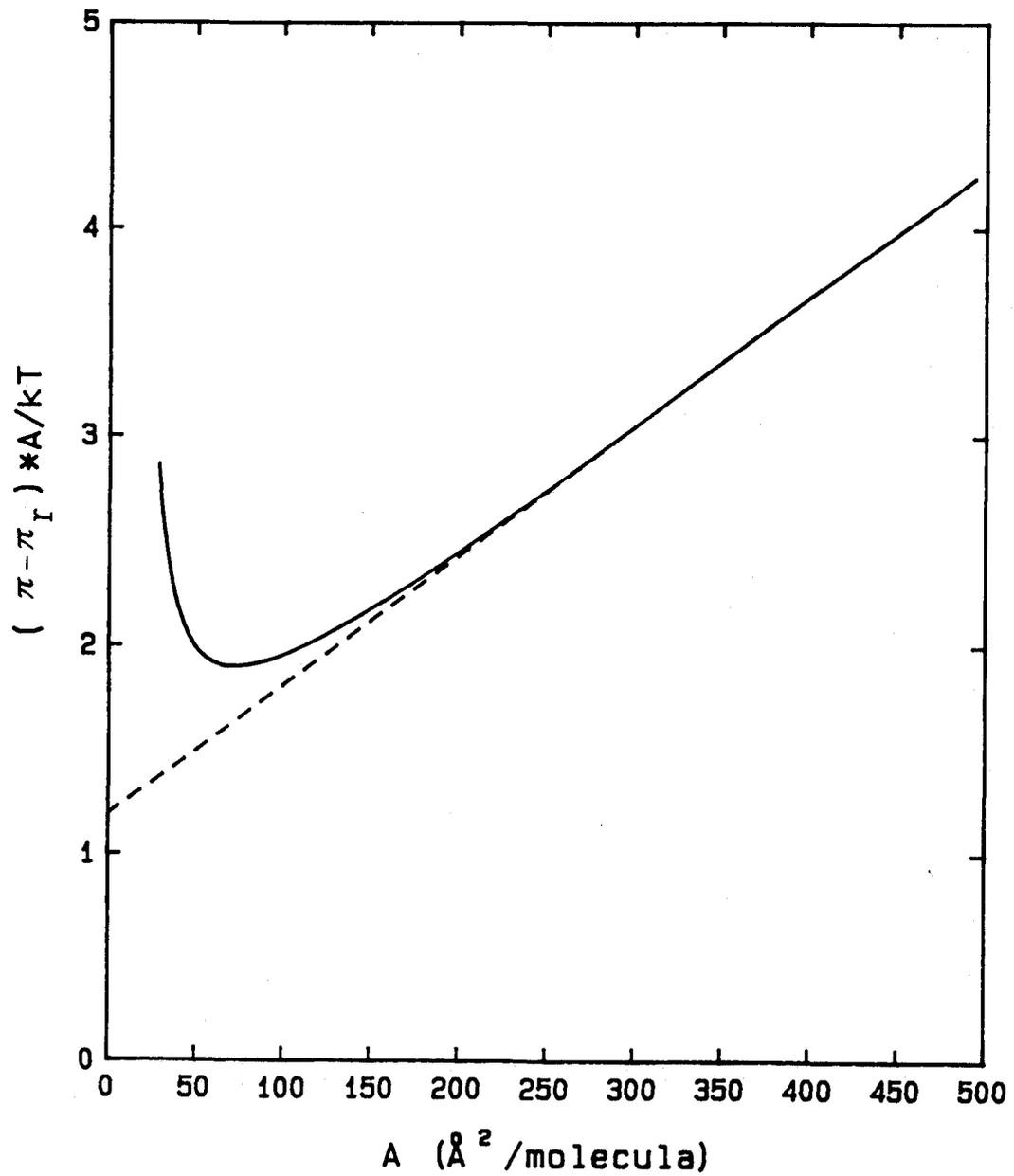


Fig. V-8. Variación de $(\pi - \pi_r)A/kT$ con el área molecular para una disolución de C2DA.

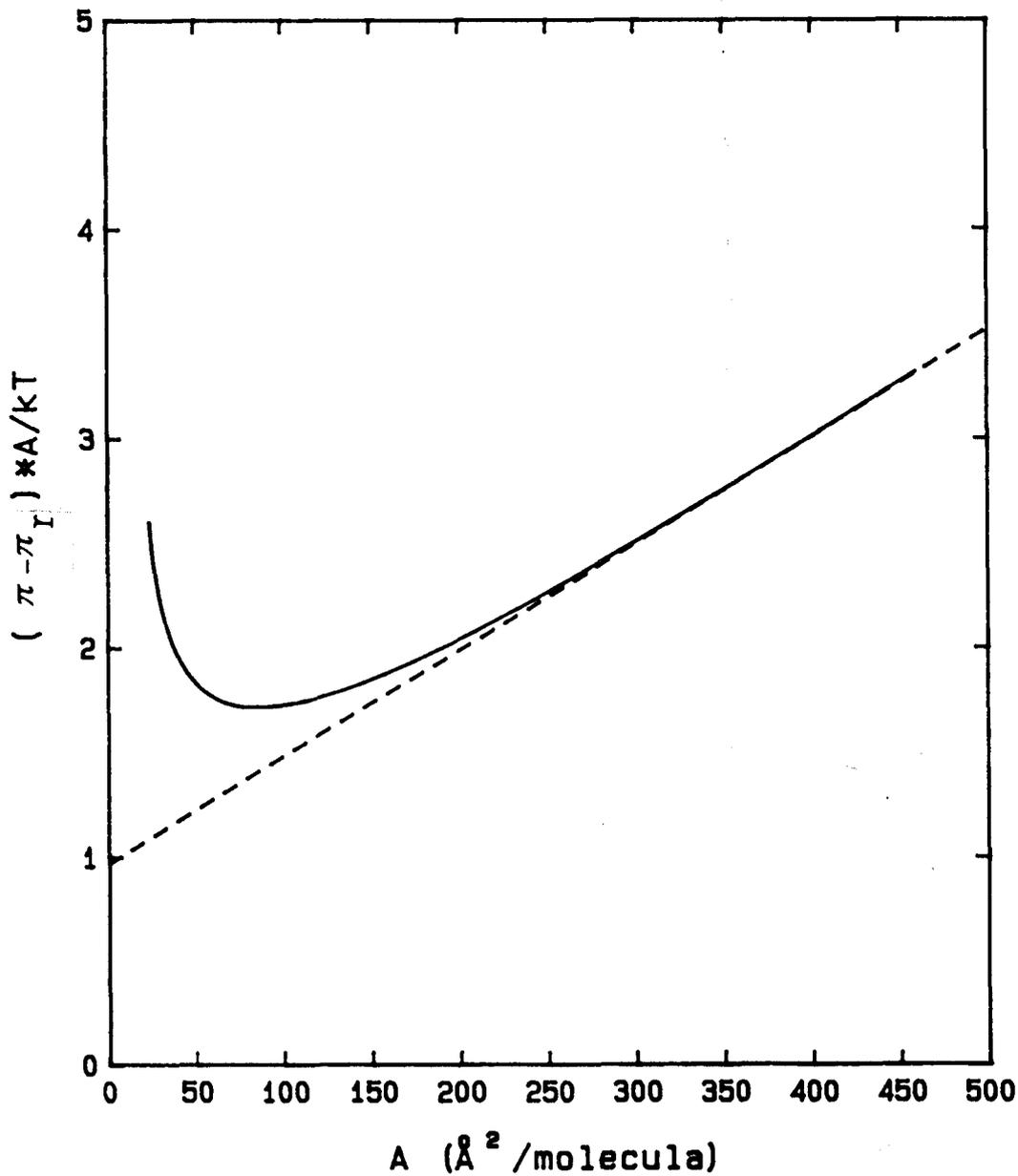


Fig. V-9. Variación de $(\pi - \pi_r)A/kT$ con el área molecular para una disolución de C4DA.

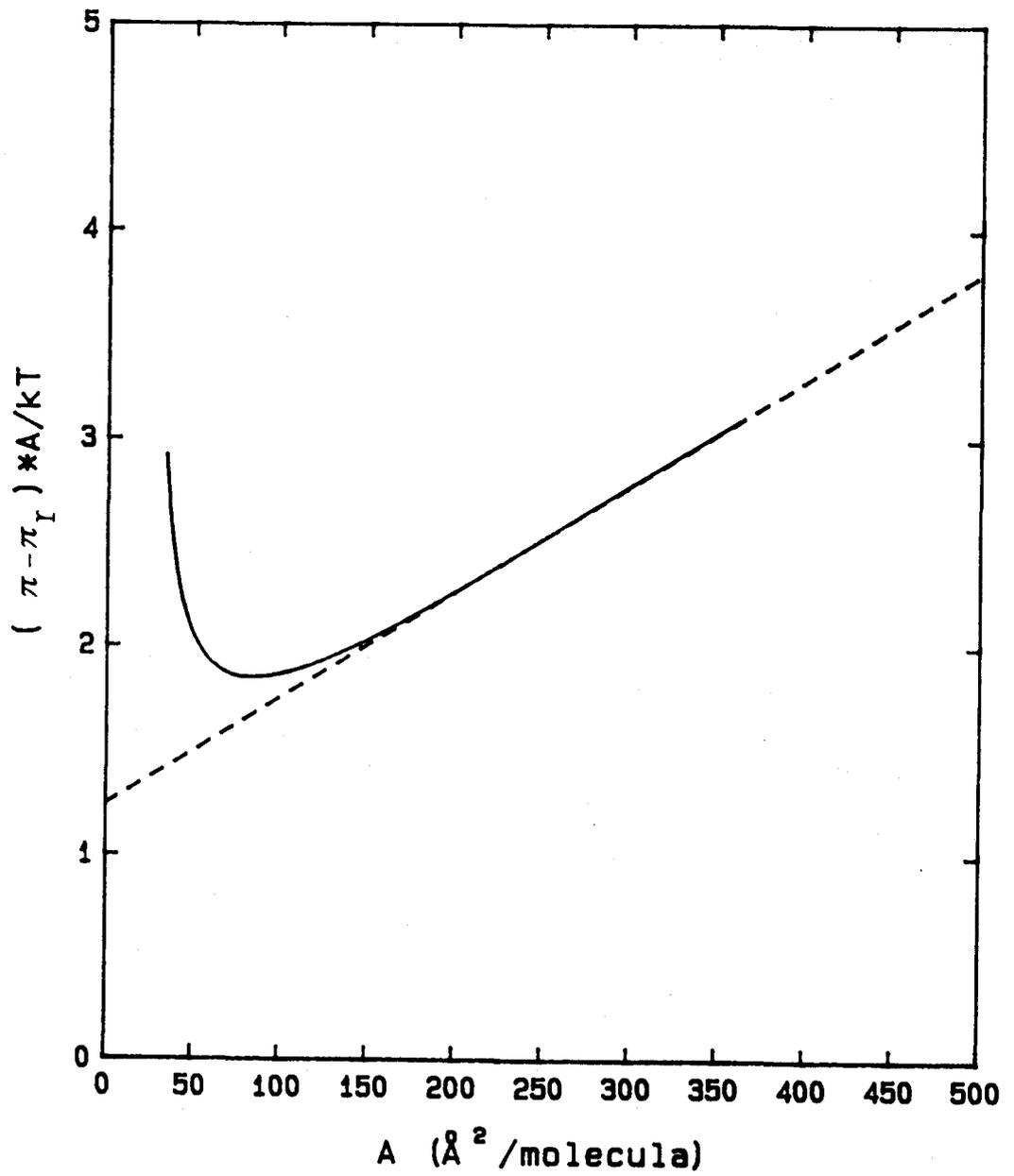


Fig. V-10. Variación de $(\pi - \pi_r)A/kT$ con el área molecular para una disolución de DSS.

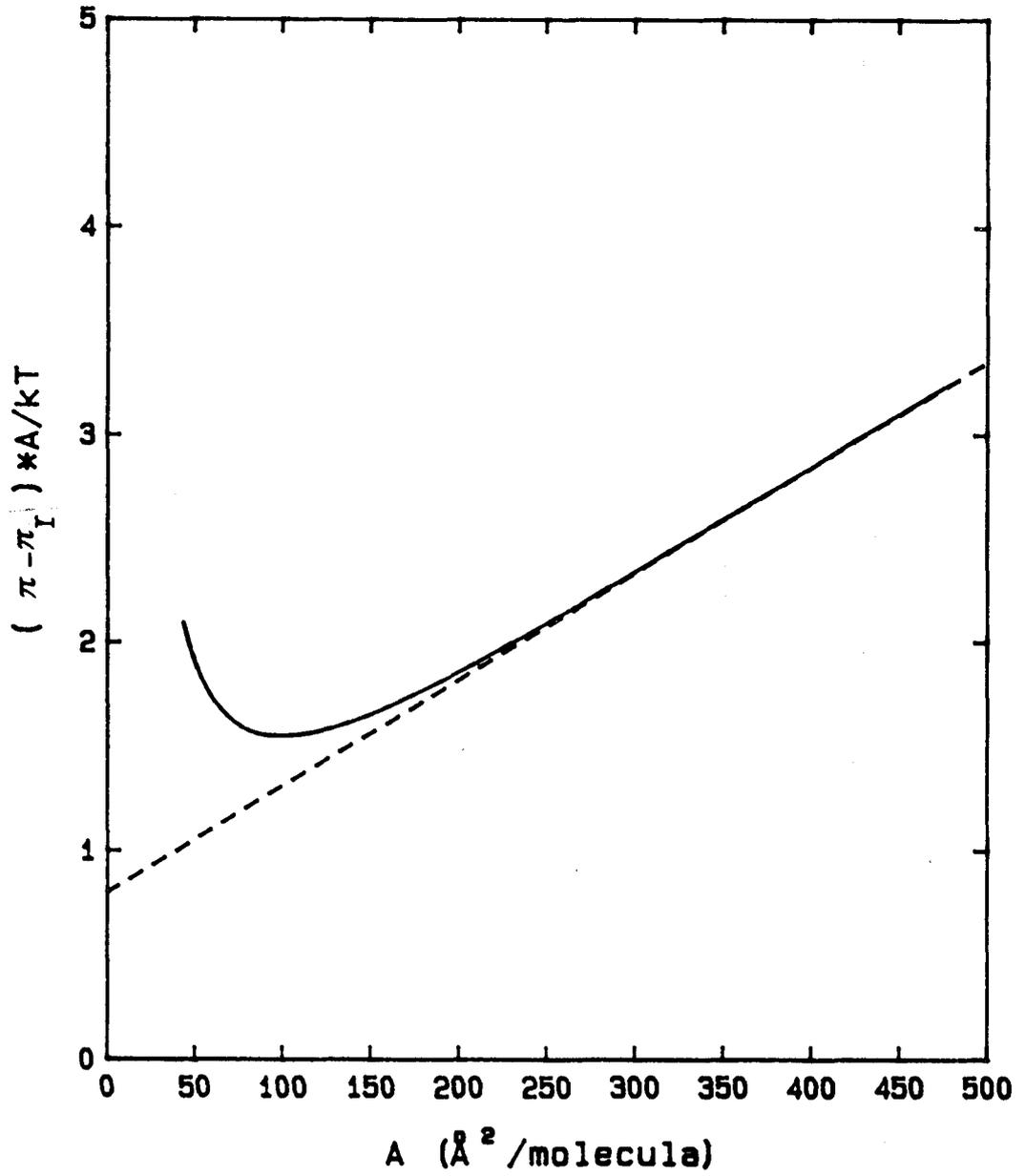


Fig. V-11. Variación de $(\pi - \pi_I)A/kT$ con el área molecular para una disolución de TSS.

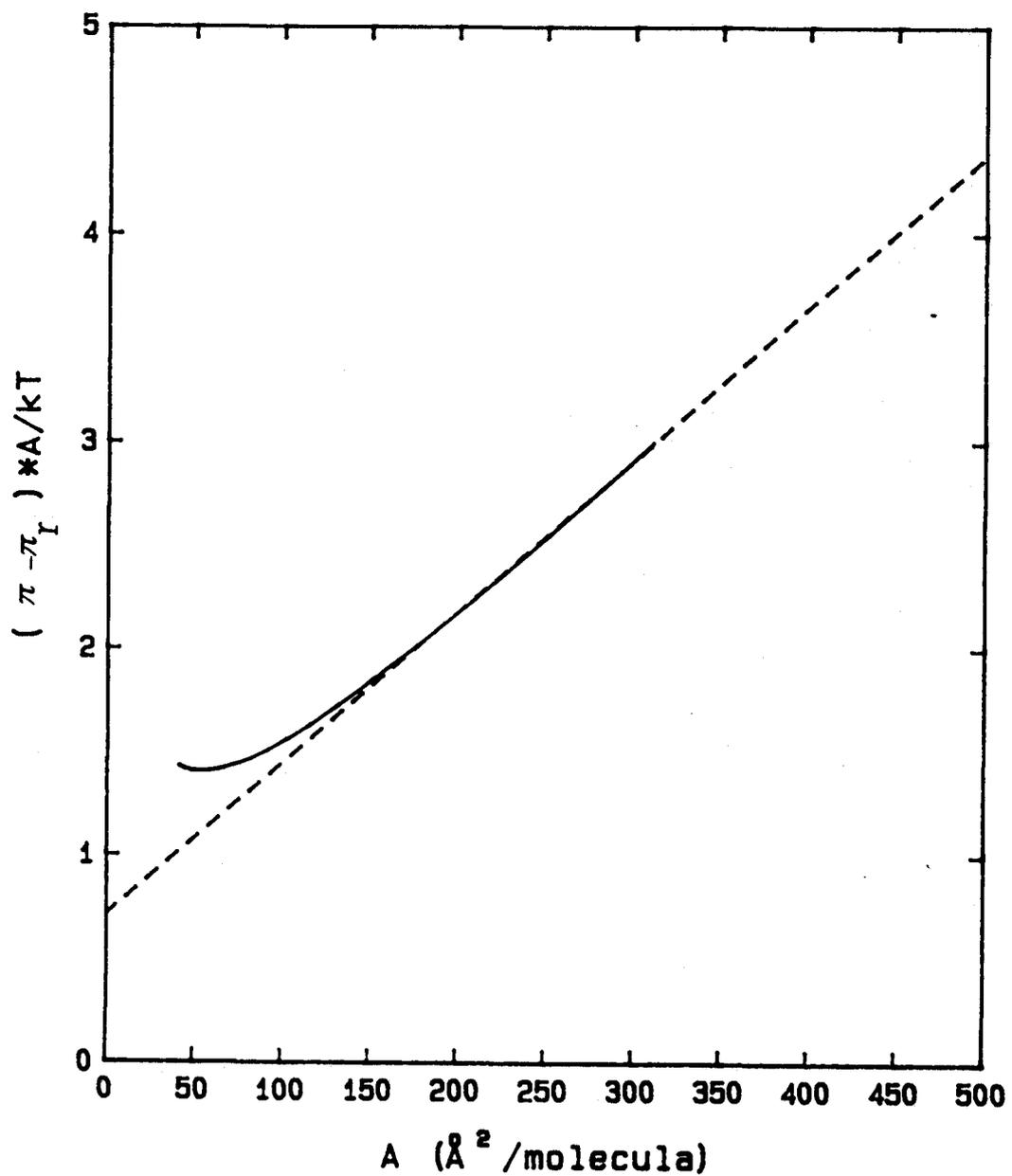


Fig. V-12. Variación de $(\pi - \pi_r)A/kT$ con el área molecular para una disolución de HSS.

en la interfase aire/disolución, se ha evaluado a partir de los datos representados en las Figs. V-1-4, utilizando las siguientes relaciones:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (V-11)$$

$$A = 1/\Gamma N_A \quad (V-12)$$

donde γ_0 es la tensión superficial del agua y N_A el número de Avogadro. Los resultados obtenidos se muestran en las Figs. V-13,14.

Por otra parte, obtenemos A introduciendo en la Eq. V-10 la presión superficial π y el área molecular A, obtenida ésta a partir de los valores de γ correspondientes a la CMC, (máxima presión y área mínima)- (Fig.V-1,2).

La aplicabilidad de las distintas ecuaciones de estado se suele ensayar para investigar las propiedades de la monocapa de agente tensioactivo adsorbida en la interfase. En las Figs. V-15-20 representamos las isotermas de adsorción de Tajima, Davies, nuestros datos experimentales y la ecuación de estado que proponemos (Eq. V-10), observándose que en casi todos los casos las tres ecuaciones satisfacen los resultados experimentales a bajas áreas superficiales, o lo que es lo mismo, a altas presiones superficiales, mientras que a áreas superficiales altas y medias la de Tajima y en mayor grado la de Davies, subestiman los datos experimentales. Se observó también en las dichas figuras, como en todos los casos y para todas las áreas superficiales

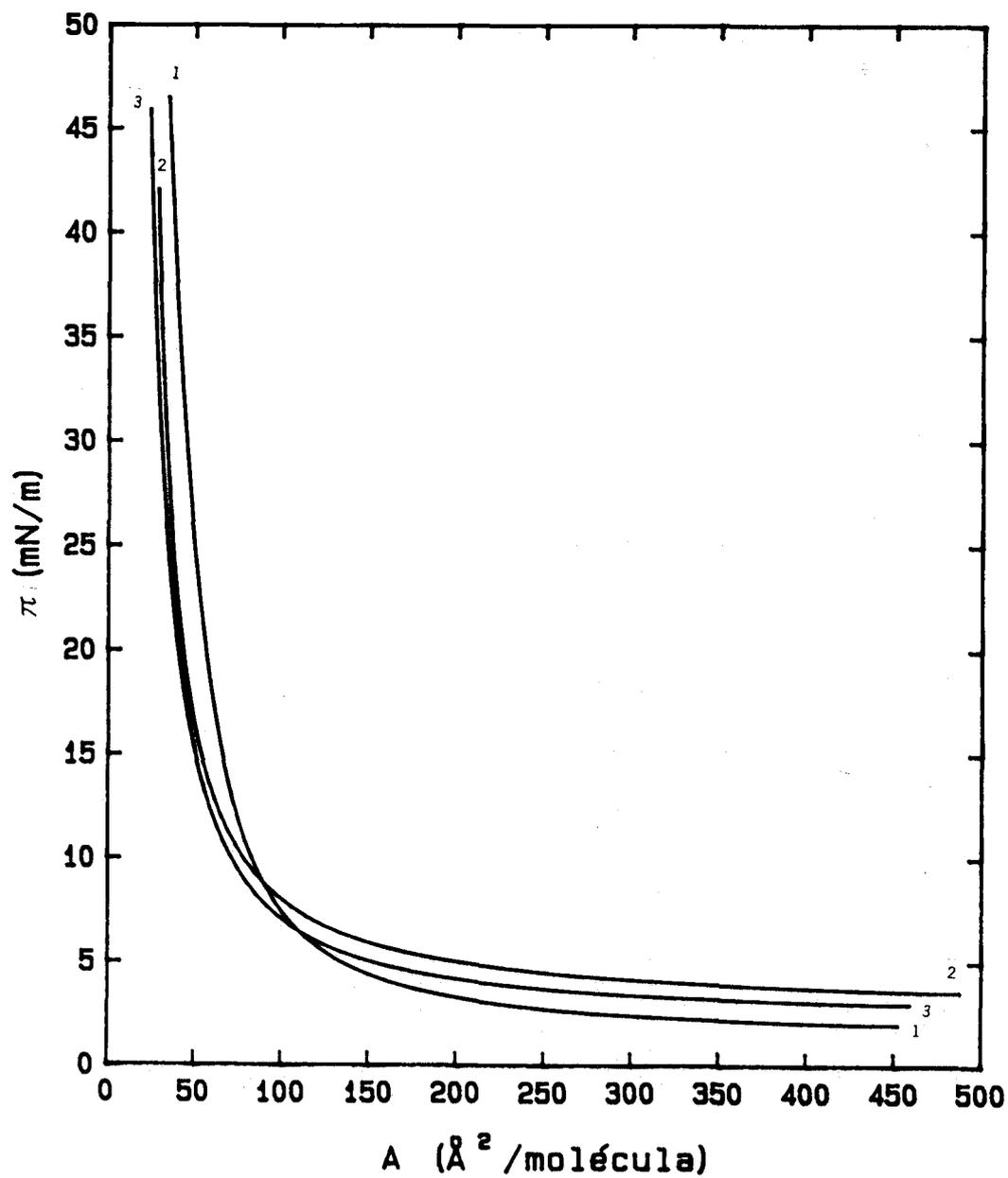


Fig. V-13. Presión superficial en función del área molecular para disoluciones de: 1 C1DA, 2 C2DA y 3 C4DA.

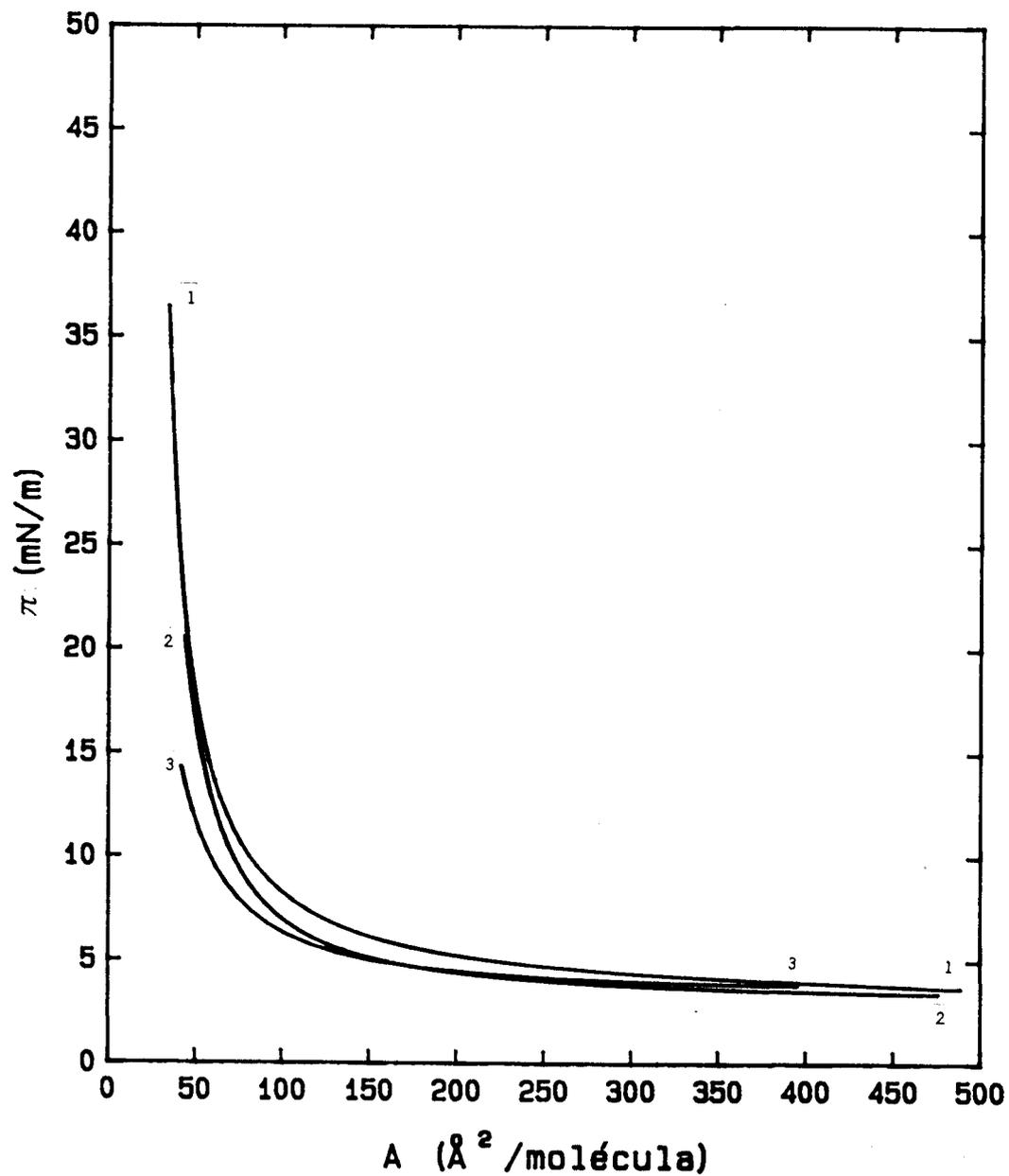


Fig. V-14. Presión superficial en función del área molecular para disoluciones de: 1 DSS, 2 TSS y 3 HSS.

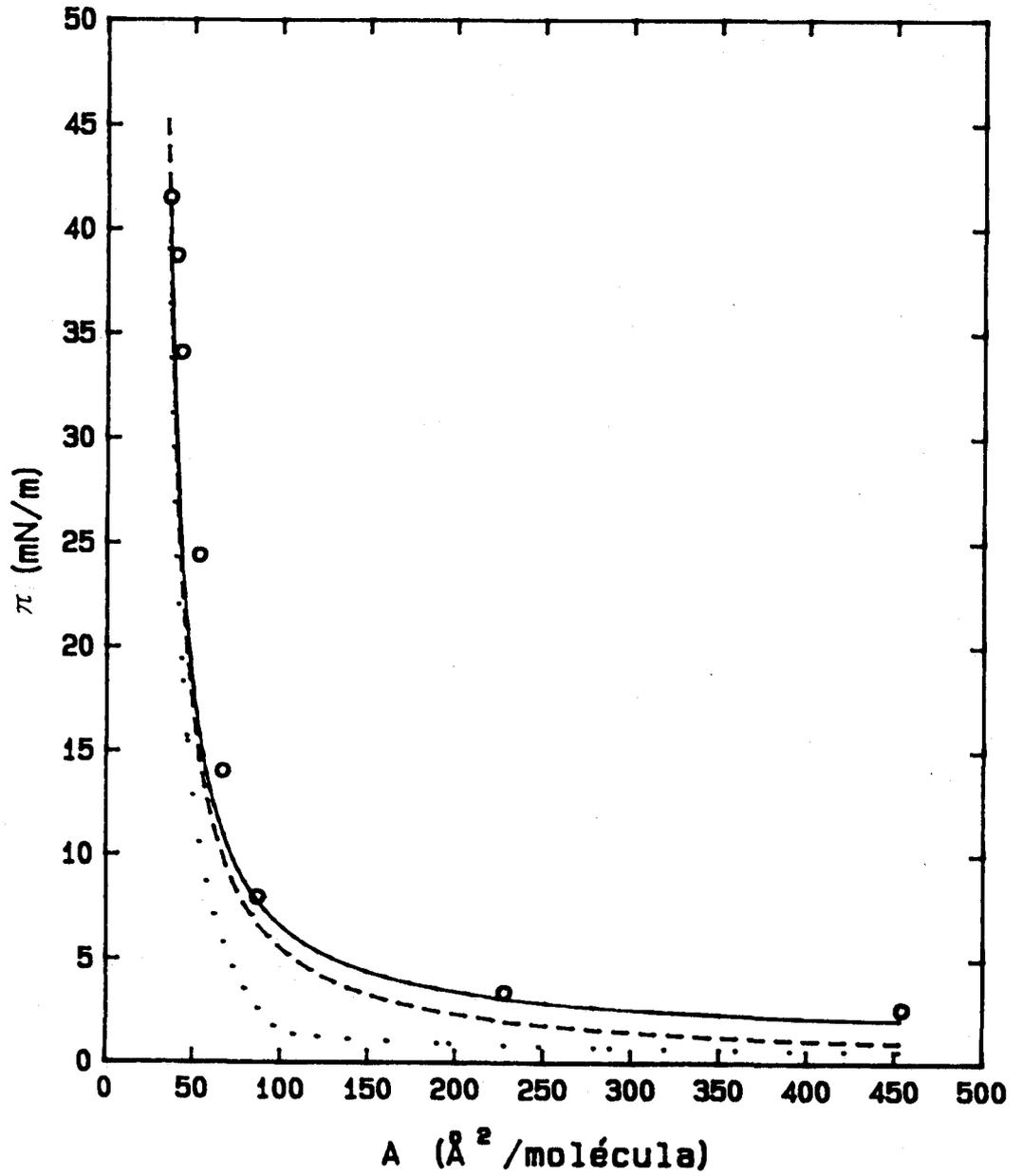


Fig. V-15. Presión superficial en función del área molecular para una disolución de C1DA. Valores experimentales o, predichos por la ecuación de Davies....., predichos por la ecuación de Tajima - - -, predichos por la ecuación que proponemos _____.

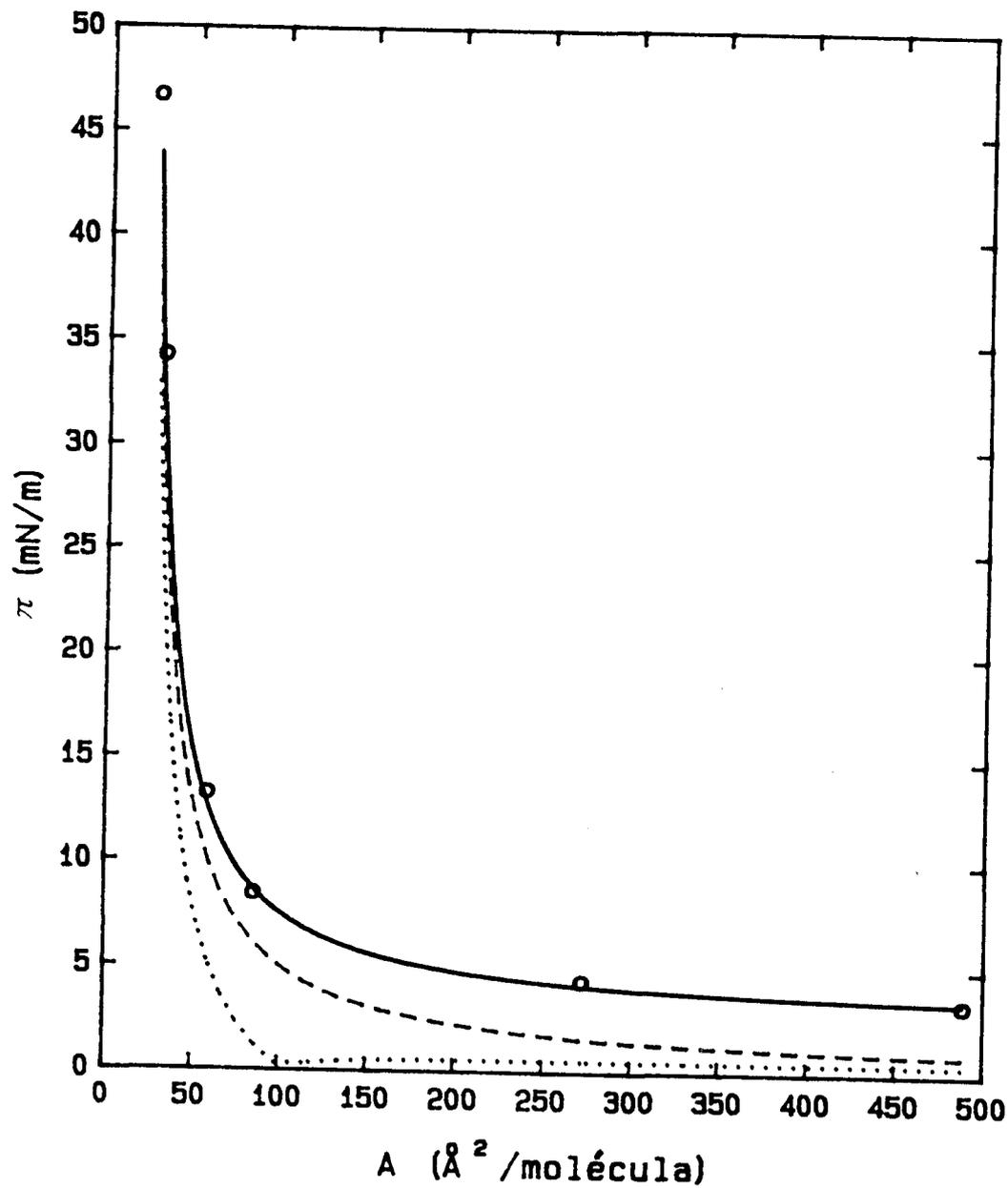


Fig. V-16. Presión superficial en función del área molecular para una disolución de C2DA. Valores experimentales o, predichos por la ecuación de Davies....., predichos por la ecuación de Tajima - - -, predichos por la ecuación que proponemos_____.

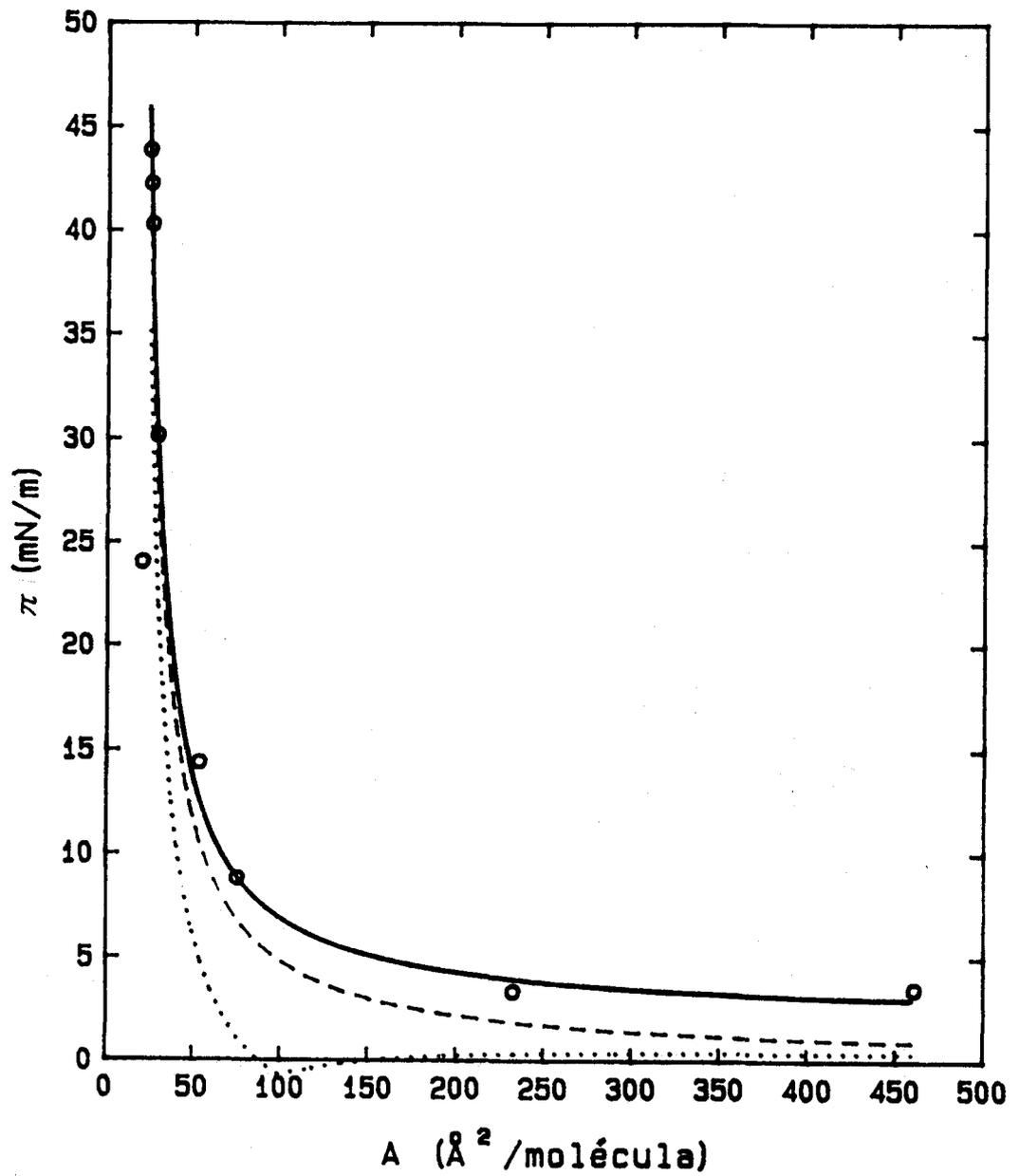


Fig. V-17. Presión superficial en función del área molecular para una disolución de C4DA. Valores experimentales o, predichos por la ecuación de Davies....., predichos por la ecuación de Tajima - - -, predichos por la ecuación que proponemos _____.

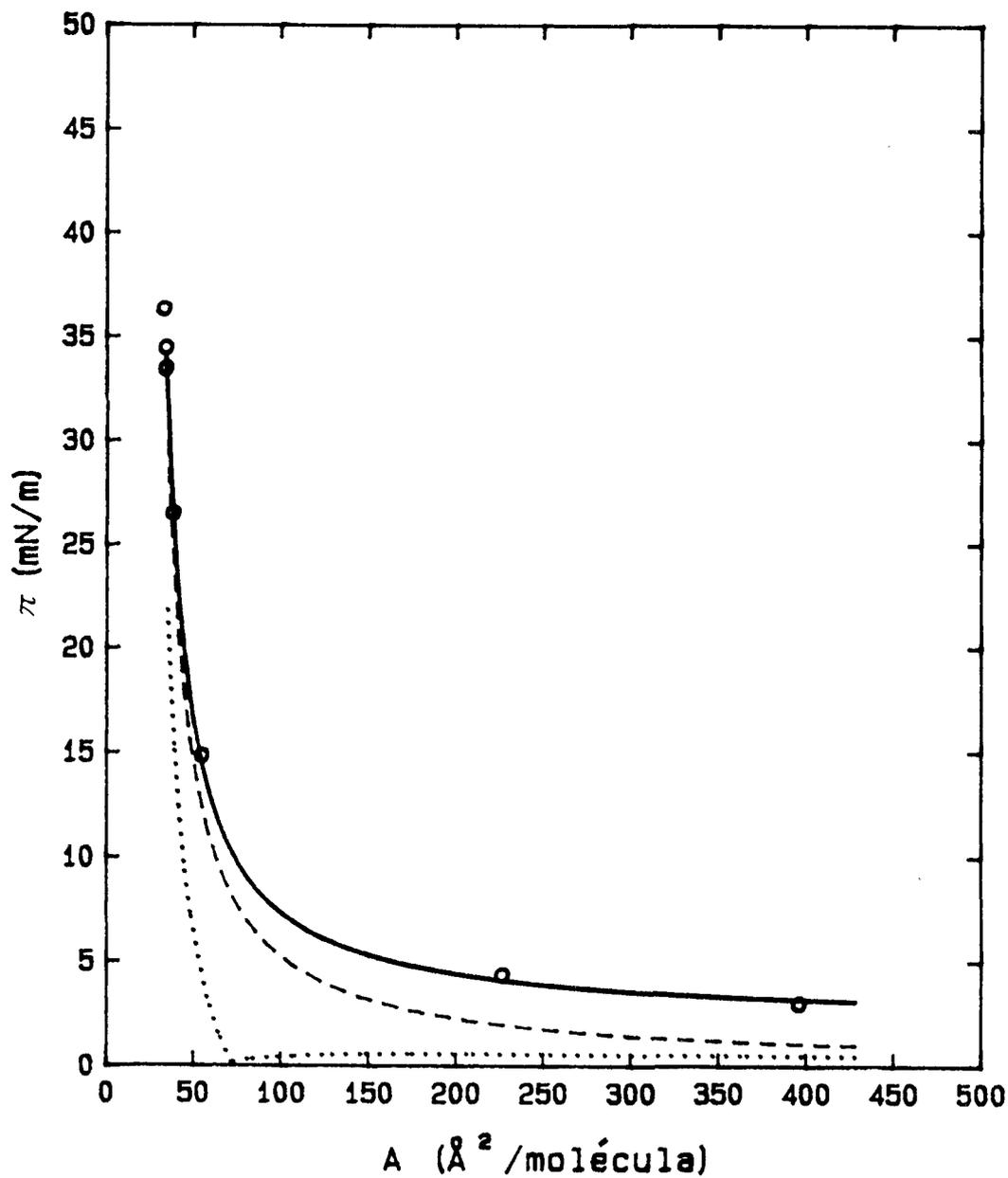


Fig. V-18. Presión superficial en función del área molecular para una disolución de DSS . Valores experimentales o, predichos por la ecuación de Davies....., predichos por la ecuación de Tajima - - -, predichos por la ecuación que proponemos_____.

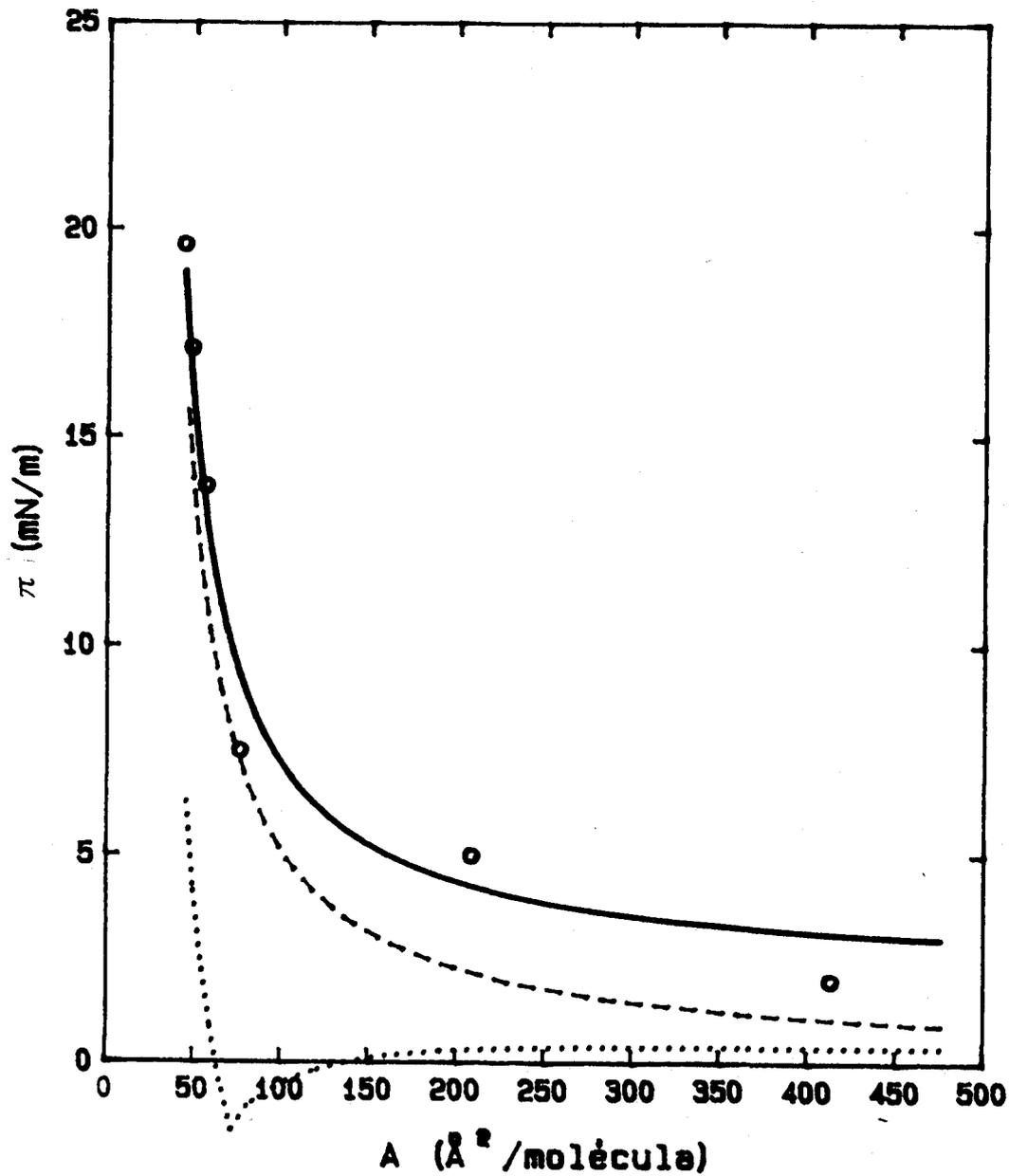


Fig. V-19. Presión superficial en función del área molecular para una disolución de TSS. Valores experimentales o, predichos por la ecuación de Davies....., predichos por la ecuación de Tajima - - -, predichos por la ecuación que proponemos_____.

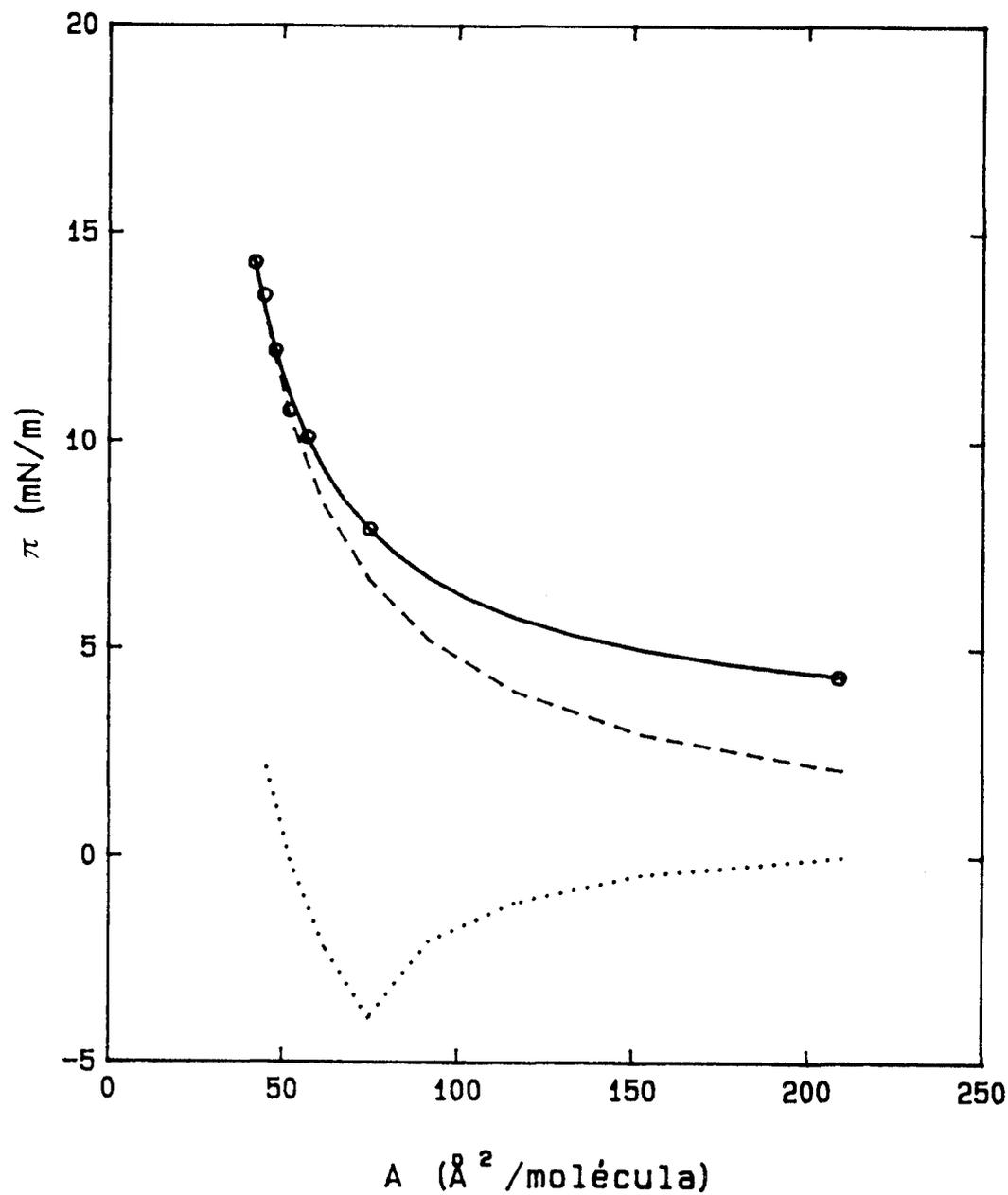


Fig. V-20. Presión superficial en función del área molecular para una disolución de HSS. Valores experimentales o, predichos por la ecuación de Davies....., predichos por la ecuación de Tajima - - -, predichos por la ecuación que proponemos_____.

estudiadas, la ecuación que proponemos presenta un casi perfecto acuerdo con los datos experimentales.

En las Figs. V-21,22, para los cloruros del alquilamonio y los alquilsulfonatos de sodio, respectivamente, a pH=6.5, se muestra la dependencia de $1/(\pi_r - \pi_s)$ con A, suponiendo que π_r y π_s vienen dados por las Eqs. V-7, y V-9 respectivamente. Como se puede observar, en todos los casos existe una clara dependencia lineal para todo el intervalo de concentraciones estudiado. Si se extrapola hasta $1/(\pi_r - \pi_s) = 0$, se obtienen valores de A comprendidos entre 15 y 32 $\text{A}^{\circ}/\text{molécula}$ en ambos casos.

Este procedimiento de cálculo de A es el utilizado por Tajima (1970) para la interfase aire/disolución acuosa de dodecilsulfato sódico, proporcionando para este compuesto un valor de A de 38.4 $\text{A}^{\circ}/\text{molécula}$. Sin embargo, este mismo autor obtuvo un valor 33 $\text{A}^{\circ}/\text{molécula}$, aplicando a sus resultados el método de Davies. Para este mismo compuesto, dodecilsulfato de sodio, Phillips y Rideal, (1955) dan un valor de 20 A° , Davies (op. cit.) 33 A° , y Cook y Talbot (1952), 50 $\text{A}^{\circ}/\text{molécula}$, lo que da una idea de la dispersión de resultados habitual en estos estudios. De acuerdo con Tajima, esto se debería a la individualidad de las cadenas hidrocarbonadas ligadas a los grupos polares.

No obstante lo dicho, y con vistas a fijar un valor de A para cada producto de los considerados en este estudio, para usarlo en el cálculo de la energía libre estándar de adsorción, hemos decidido adoptar el criterio según el cual A sería el área que ocuparía una molécula en el caso de mayor presión superficial alcanzable, que en nuestro caso se obtendría del punto de concentración micelar crítica. De las Figs. V-13,14 se

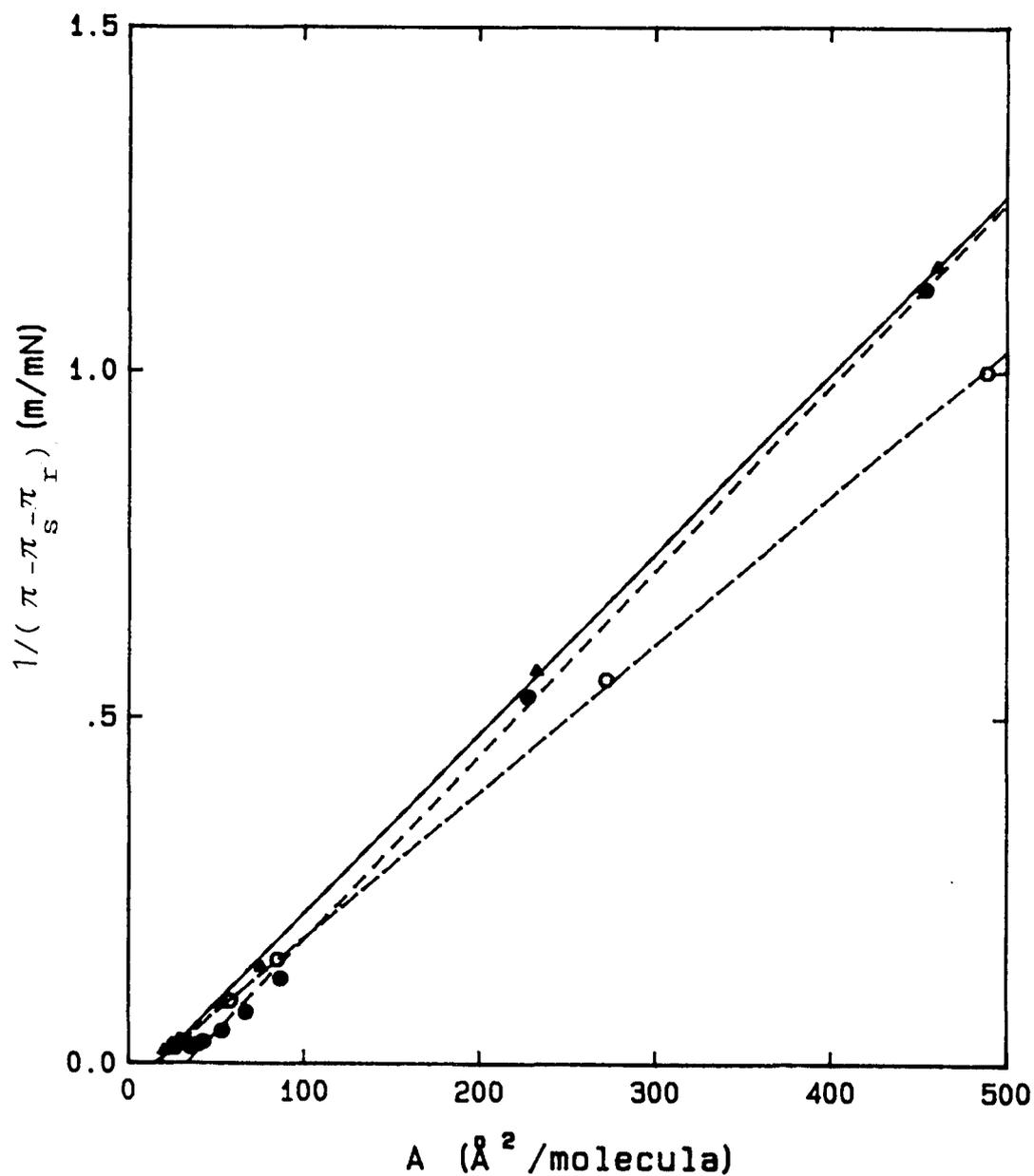


Fig. V-21. Dependencia de $1/(\pi - \pi_s - \pi_r)$ con el área molecular para disoluciones de los tensioactivos: ● C1DA, ○ C2DA y ▲ C4DA.

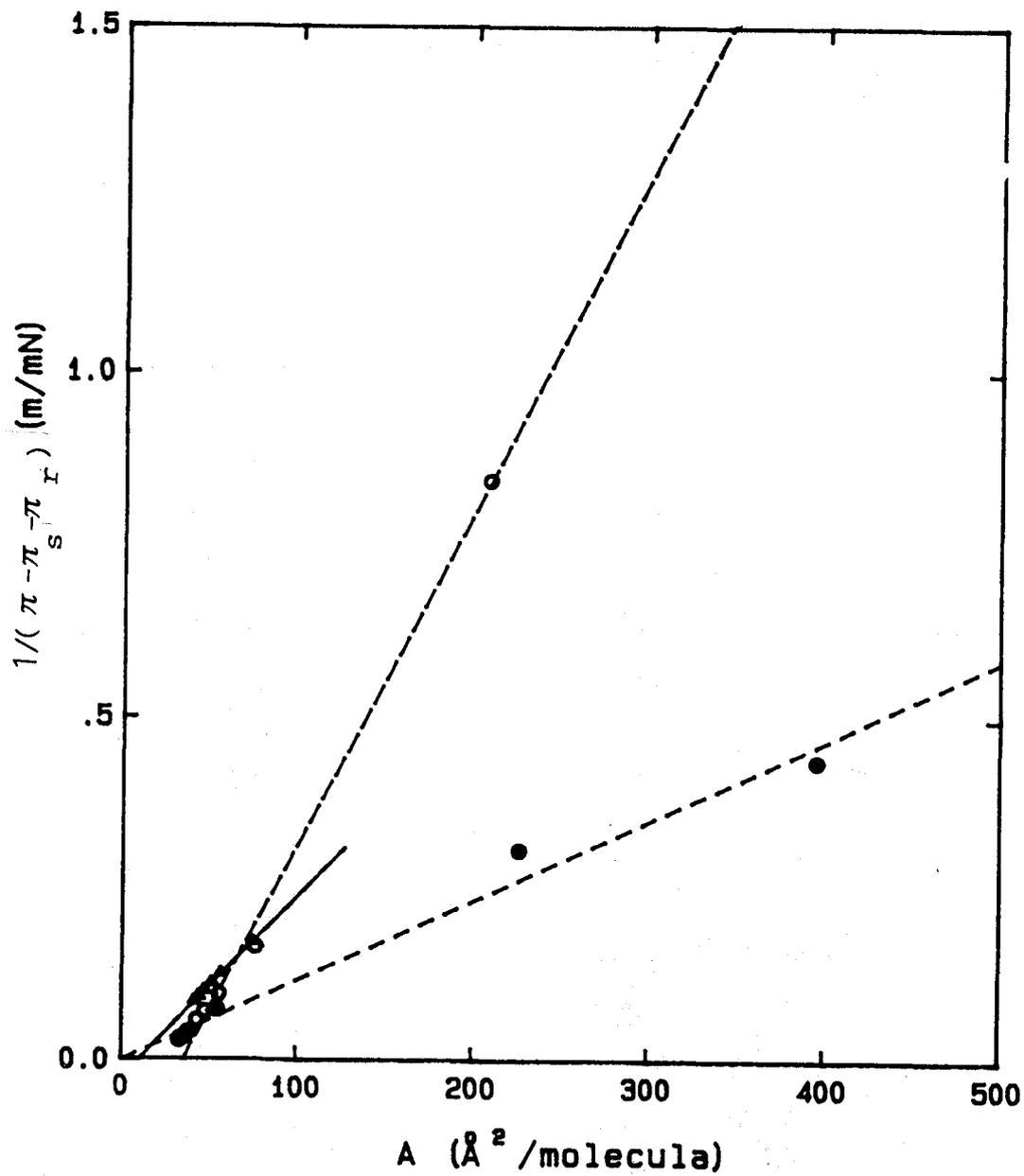


Fig. V-22. Dependencia de $1/(\pi - \pi_s - \pi_r)$ con el área molecular para disoluciones de los tensioactivos: ● DSS, ○ TSS y ▲ HSS.

obtienen los siguientes valores de A : 34, 28, 24, 34, 43 y 47 \AA^2 /molécula, para el C1DA, C2DA, C4DA, DSS, TSS y HSS respectivamente.

V. 2.4 CALCULO DE LA ENERGIA LIBRE ESTANDAR DE ADSORCION.

Un método que se ha utilizado ampliamente para calcular la energía libre estándar de adsorción de un surfactante en las interfases aire/líquido y líquido/líquido es el basado en el modelo de adsorción de Stern (Haydon y Taylor, 1960a; Betts y Pethica, 1960; Haydon y Taylor, 1962; Zwierzykowski, 1967; Tamaki, 1967). Este modelo supone que las moléculas adsorbidas son inmóviles, ya que la adsorción tiene lugar sobre "sitios", de la superficie, que se supone energéticamente homogénea. La ecuación que se obtiene se conoce como de Langmuir modificada:

$$\frac{A_0}{(A - A_0)} = \frac{C}{55.5} - \exp - (\Delta G_{\text{ads}}^0 / RT) \quad (\text{V-13})$$

donde A y A_0 tienen el significado anteriormente expuesto, R es la constante de los gases ideales y T la temperatura absoluta.

Si al representar $(A_0 / (A - A_0))$ frente a la concentración molar de surfactante en la disolución, (Figs. V-23,24, para los cloruros de alquilamonio y los alquilsulfonatos de sodio respectivamente), se obtiene una relación lineal, la Eq. V-13 nos permite obtener la energía libre estándar de adsorción.

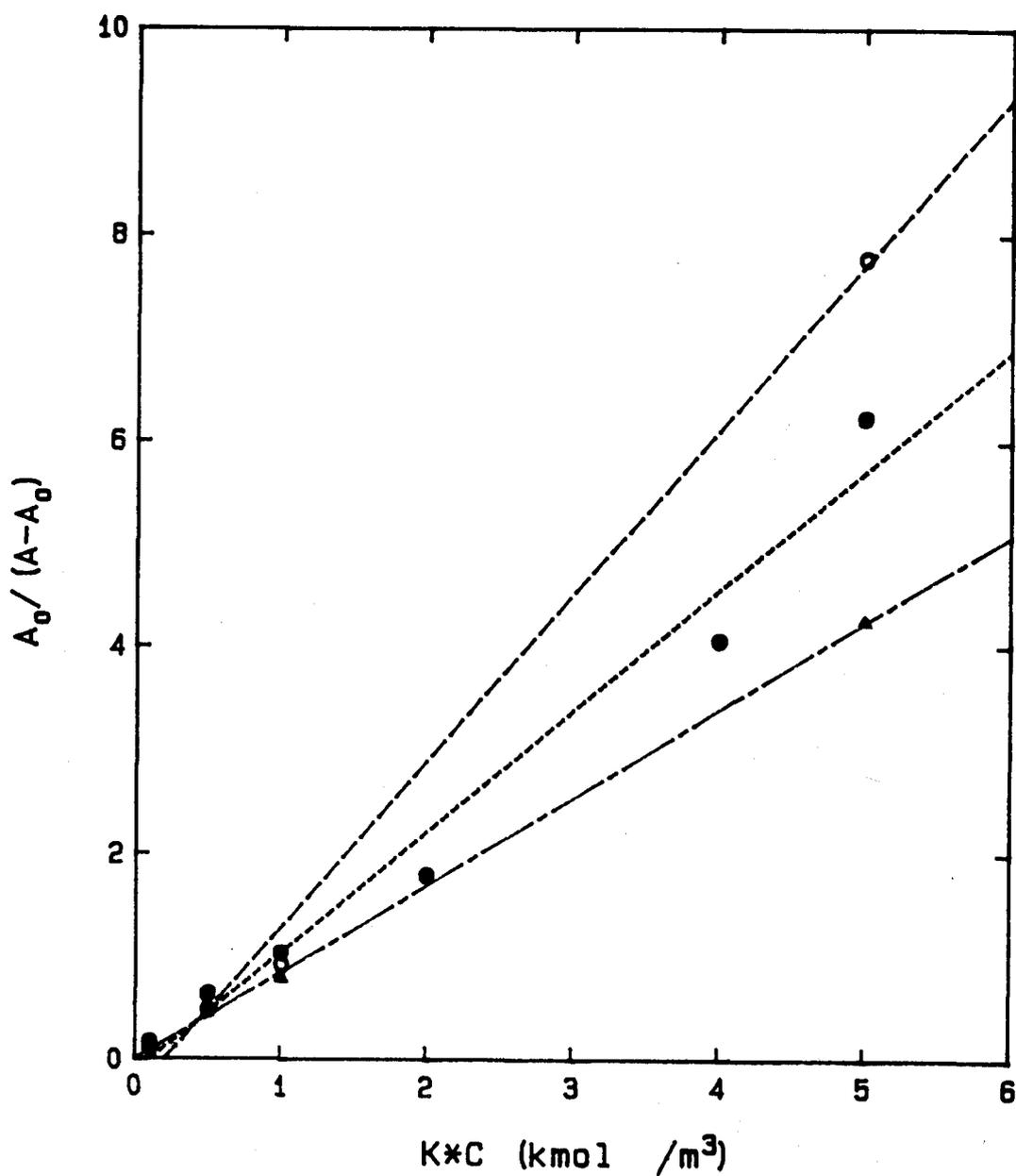


Fig. V-23. Dependencia de $A_0 / (A - A_0)$ con la concentración de los tensioactivos: ○ C2DA, ● C1DA, ▲ C4DA en disolución

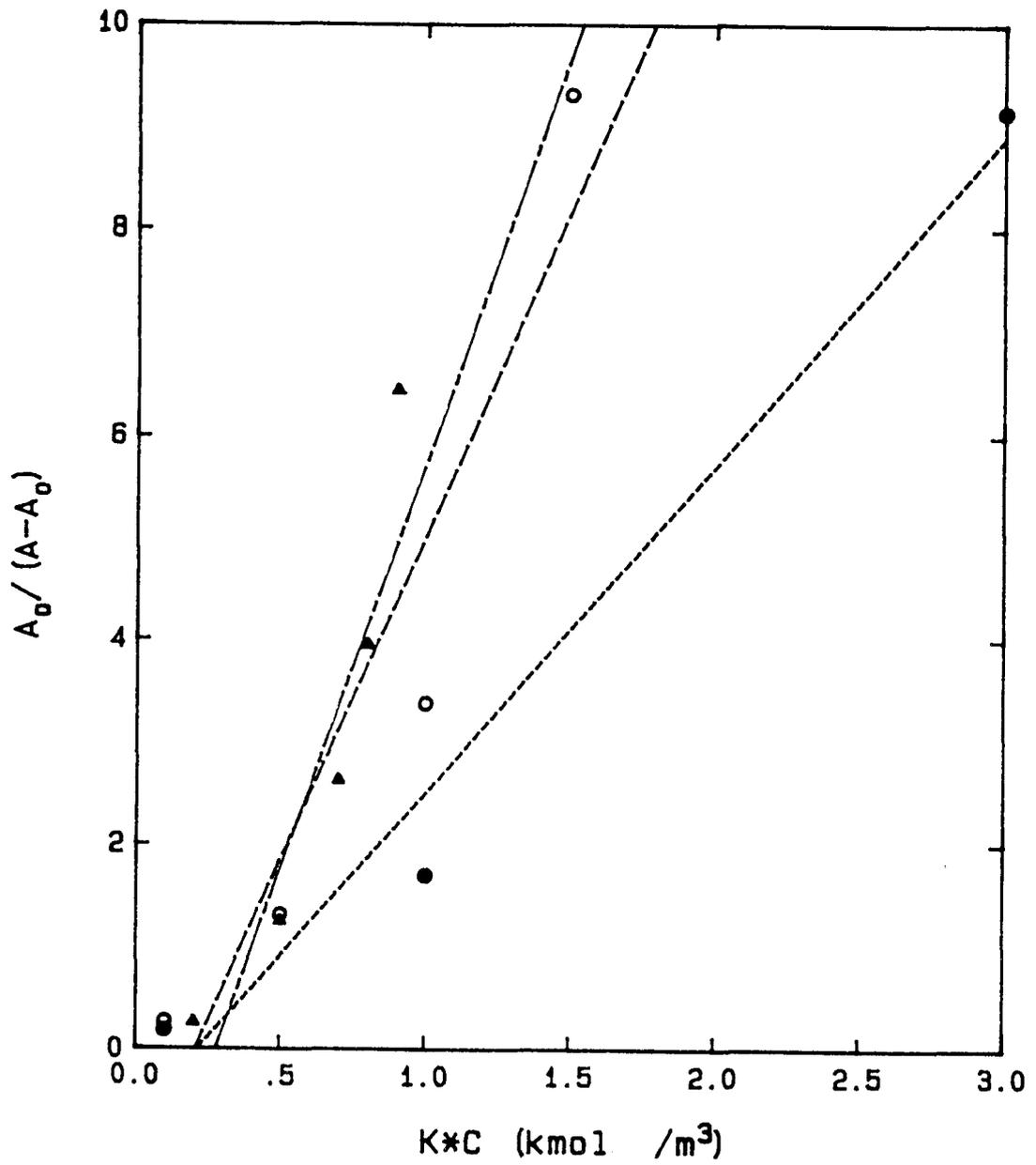


Fig. V-24. Dependencia de $A_0 / (A - A_0)$ con la concentración de los tensioactivos: ● DSS, ○ TSS y ▲ HSS en disolución.

Efectivamente, conociendo las pendientes de las representaciones mostradas en las figuras mencionadas, y haciendo uso de la Eq. V-13, se ha calculado la energía libre estándar de adsorción para cada uno de los surfactantes utilizados. Los valores obtenidos, que se muestran en la Tabla V-1, se dan en kcal/mol en lugar de J/mol, que es la correspondiente unidad en el S.I. tal como hemos hecho a lo largo de la presente Memoria, para facilitar la comparación con los datos existentes en la bibliografía, expresados en su mayoría en aquella unidad.

Tabla V-1

ΔG_{ads}° kcal/mol					
C1DA	C2DA	C4DA	DSS	TSS	HSS
-5.19	-6.74	-7.73	-7.16	-8.92	-10.42

En la Fig. V-25 se muestra la energía libre estándar de adsorción de los tensioactivos empleados, en función del número de átomos de carbono en la cadena alquílica. Se puede observar la clara dependencia lineal entre ambas variables, obteniéndose un valor de 500 cal/mol por grupo C-H₂.

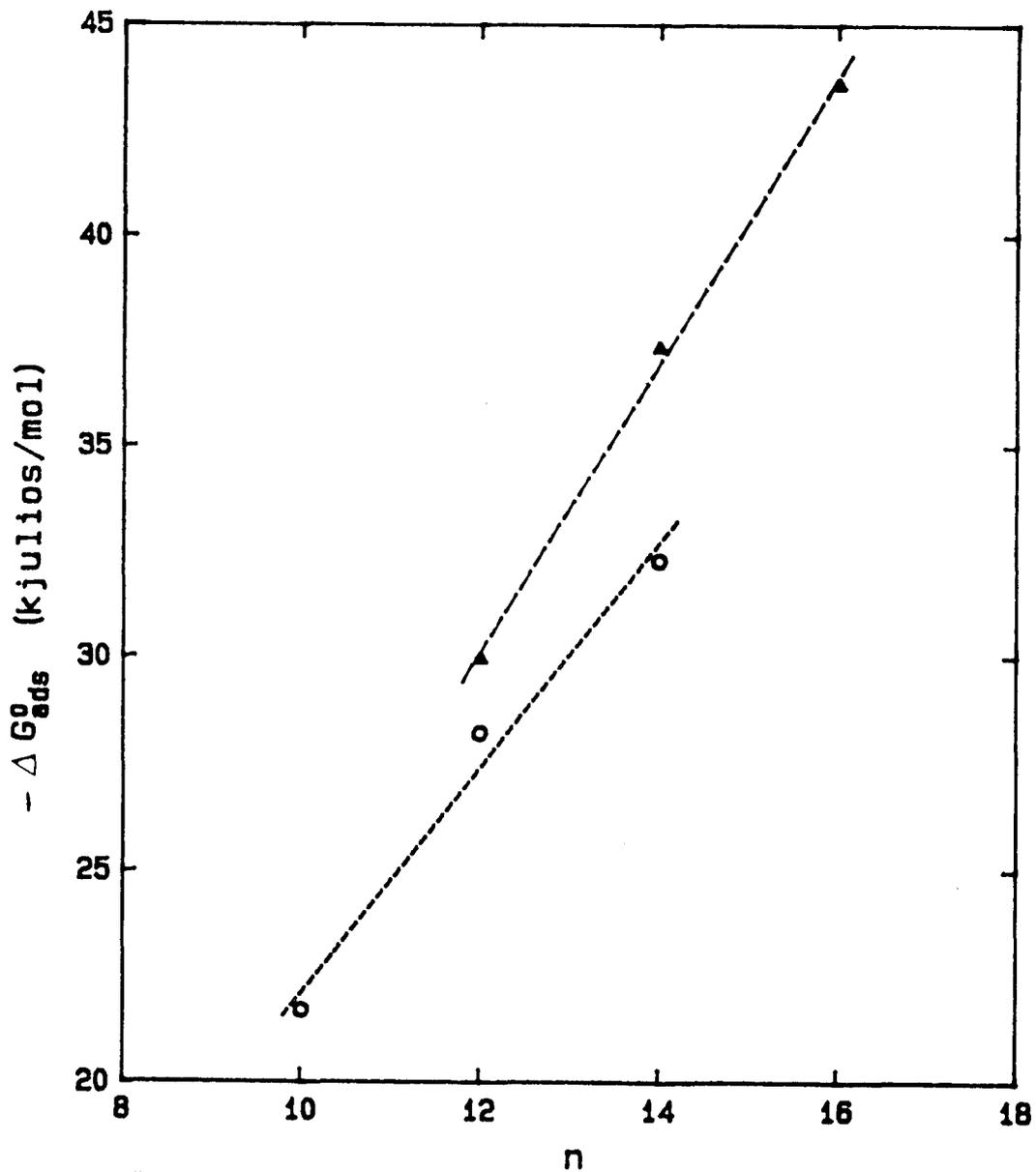


Fig. V-25. Variación de la energía libre de adsorción en función del número de átomos de carbono en las cadenas hidrocarbonadas de \circ cloruros de alquilamonio y \blacktriangle alquilsulfonatos de sodio.

V. 3. DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

Las medidas de tensión superficial de la disolución de los cloruros del alquilamonio (Fig. V-1) muestran una clara dependencia con la concentración y longitud de la cadena del colector.

En lo referente a los alquilsulfonatos de sodio, Fig. V-2, los valores de γ varían con la concentración y la longitud de la cadena en forma análoga a como lo hacen los cloruros de alquilamonio, aunque la disminución de la tensión superficial con la concentración es más acusada en el caso de los tensioactivos catiónicos que en el de los aniónicos.

Las isothermas de adsorción de los cloruros de alquilamonio en la interfase aire/disolución, presentadas en la Fig. V-3, ponen de manifiesto que cuando aumenta la longitud de la cadena, también aumenta la cantidad adsorbida. Como apuntamos anteriormente, estas isothermas son del tipo Langmuir, dada la linealidad de la representación de $1/\Gamma$ frente a $1/C$. Ello estaría de acuerdo con lo establecido por Ozeki et al. (1978), según los cuales las desviaciones con respecto a la ecuación de Langmuir serían tanto mayores cuanto menor es la concentración de ClNa en disolución (recuérdese la presencia constante de ClNa 10^{-2} kmol/m³ en nuestras disoluciones).

Los resultados obtenidos para los alquilsulfonatos de sodio se muestran en la Fig. V-4. Se observa la dependencia de Γ con C y, a diferencia de lo que ocurre con los cloruros de alquilamonio (Fig. V-3), incluso en presencia de ClNa 8×10^{-4} (Perea et al., 1983), en los que la densidad de adsorción aumenta con la longitud de la cadena, se observa ahora que con el DSS se alcanza una mayor densidad de adsorción que con el TSS y el HSS. Esta inversión en la dependencia con la longitud

de la cadena podría deberse a la presencia de ClNa en la disolución, lo que hace disminuir el valor de la CMC. Este efecto sería menos notable en el DSS que en los otros dos compuestos de mayor longitud de cadena.

Para ambos tipos de surfactantes, catiónicos y aniónicos, y pH neutro, la estructura de la interfase aire/disolución puede asimilarse a la de una monocapa cargada, debido a la adsorción del ión surfactante ($R-SO_3^-$, $R-NH_3^+$), y a una doble capa difusa donde predominan los correspondientes contraiones (Na^+ , Cl^-). Debido a la repulsión electrostática del ión surfactante, cabe suponer que la adsorción de iones Cl^- y Na^+ en las interfases aire/alquilsulfonato y aire/alquilamonio, respectivamente, debe producirse en cantidad despreciable (Matijevic y Pethica, 1958). Este hecho ha sido, en efecto, constatado experimentalmente por Tajima (1971), en la interfase aire/disolución acuosa de dodecilsulfato, y por Ozeki et al. (1978), en el sistema aire/disolución acuosa de cloruro de dodeciltrimetilamonio. En cualquier caso, la adsorción del coión está relacionada con su hidrofobicidad relativa al ión surfactante y con la posible interconexión entre ambos.

La relación experimental entre la presión superficial π , y el área molecular A , para los cloruros de alquilamonio, se muestra en la Fig. V-13, y en la Fig. V-14 para los alquilsulfonatos de sodio. Como puede observarse, no existe una tendencia regular con la longitud de la cadena.

Es además notable el hecho de que a altas presiones superficiales, en el caso de los cloruros de alquilamonio se obtengan, para un mismo valor de π , menores áreas al aumentar dicho número de grupos $C-H_2$, en

la molécula, lo que estaría justificado por una mayor atracción entre dichas cadenas al aumentar el número de grupos CH_2 mientras que la repulsión electrostática, debida a la cabeza polar, sigue constante. En los alquil sulfonatos, sin embargo, esta secuencia no se mantiene en el caso de las moléculas con 12 átomos de carbono.

En las Figs. V-15-20, se comparan los resultados experimentales de la presión superficial con los predichos por las ecuaciones de Davies, Tajima y la propuesta por nosotros, para los cloruros de alquilamonio y los alquilsulfonatos de sodio, respectivamente. Podemos dividir, para el análisis del comportamiento de estas ecuaciones, el eje de abcisas (áreas) en dos zonas, baja y alta, estando el límite en torno a los 90 \AA^2 /molécula. En la zona de bajas áreas moleculares se observa que las tres ecuaciones predicen bien los resultados experimentales y esto es debido al hecho de que en todas ellas aparece el término $kT/(A-A_0)$, y al aproximar A a A_0 , este término se hace el más importante, por lo que las tres ecuaciones coinciden en dicho límite. No ocurre así para la otra zona, de mayores valores de A , en la que si bien la ecuación de Tajima se aproxima a los datos experimentales, se observan mayores diferencias con respecto a los mismos a medida que aumenta el área molecular, lo que nos motivó a incluir en el factor K de la expresión de Tajima para π_s , un término dependiente del área molecular. La ecuación así modificada provoca que la ecuación de estado se ajuste a los datos experimentales.

No ocurre así con la ecuación de Davies, que no sólo está mucho más lejos de los datos experimentales, sino que no guarda ninguna correlación con los mismos, manteniéndose prácticamente paralela al eje de abcisas.

Estos hechos no hacen sino poner de manifiesto que tanto la ecuación de Davies como la de Tajima minusvaloran el término π_s , lo que confirma de que en nuestros sistemas, debido a la disminución de la repulsión electrostática producida por la adición de ClNa (10^{-2} kmol/m³), la interacción entre las cadenas hidrocarbonadas de las moléculas absorbidas comienza a ser importante para valores altos del área molecular, es decir, bajos grados de empaquetamiento molecular.

Mostramos en las Figs. V-21,22 la variación de $(1/(\pi - \pi_r - \pi_s))$ con el área molecular, A , para los cloruros de alquilamonio y los alquilsulfonatos de sodio, respectivamente, a pH 6.5. Como se puede observar, existe una clara dependencia lineal para un amplio intervalo de valores de A . Los valores de A obtenidos oscilan entre 33 y 15 Å^2 /molécula para los cloruros de alquilamonio y 35 y 12 Å^2 /molécula para los alquilsulfonatos de sodio, valores que mostramos en la Tabla V-2 junto con los valores de A calculados por otros procedimientos.

Tabla V-2

	A	B	C	D
C1DA	37.71	32.97	25.06	34.10
C2DA	40.31	15.02	17.11	27.93
C4DA	38.58	16.48	13.94	23.33
DSS	32.85	21.23	21.30	34.47
TSS	34.64	35.48	18.81	43.18
HSS	14.17	11.60	12.81	41.17

Todos los valores de A° para los tensioactivos estudiados son similares a los que aparecen en la bibliografía para sistemas análogos (Brady, 1949; Pethica, 1954; Cockbain, 1954; Davies, 1956; Haydon y Taylor, 1960a; Mingins y Pethica, 1963; Brooks y Pethica, 1969; Tajima, 1970). En la primera columna (A) de la Tabla V-2, se obtuvo A° por extrapolación de las gráficas V-3,4 a $1/C=0$, o sea, la ordenada en el origen. La columna B se ha calculado haciendo la extrapolación a $1/(\pi-\pi_r-\pi_s)=0$ en las gráficas V-21,22. En la columna C se presentan los valores de A° obtenidos de la ecuación de estado (Eq. V-10), en la forma mencionada anteriormente. Finalmente, los datos que aparecen en la columna D son los correspondientes a las áreas de los puntos de más alta presión superficial de las curvas representadas en las figuras V-13,14. En lo referente a los datos que aparecen en la columna A, al ser en algunos casos mayores que los de la D, está claro que no pueden ser el límite del área molecular cuando aumenta la presión, ya que experimentalmente se obtienen valores inferiores. Con respecto a los de las columnas B y C, existe un buen acuerdo entre ellos, dentro del error experimental. En cualquier caso, hay que hacer constar que los valores de A° de estas últimas columnas se han obtenido haciendo uso de la ecuación de estado que mejor ajusta nuestros valores experimentales, mientras que los valores de otros investigadores están calculados a partir de otras ecuaciones que, en nuestro caso, no ajustan los resultados experimentales. En las Figs. V-23,24 se ha representado la ecuación V-13, isoterma de adsorción del tipo Stern, para los cloruros de alquilamonio y los alquilsulfonatos de sodio respectivamente.

A partir de la pendiente de dichas isotermas se obtiene la energía libre estándar de adsorción para

cada uno de estos tensioactivos. En la Tabla V-3 se presentan los resultados obtenidos. Puede observarse en ella que la adsorción de este tipo de compuestos en la interfase aire/disolución está acompañada por una disminución de la energía libre, en otras palabras, en ausencia de fuerzas especiales actuando en dirección opuesta, los iones o moléculas del surfactante se adsorberán y orientarán en la interfase, de forma tal que las cadenas se alejen de la fase acuosa. Esto causa una disminución de la energía libre interfacial debido a la asimetría existente entre moléculas o iones, a nivel de la interfase.

Los valores de ΔG_{ads}° de la Tabla V-3 se han obtenido con los A_{\circ} dados en las columnas C y D de la Tabla V-2. Asimismo, \circ se han incluido los obtenidos por Perea et al. (1983,86) para sistemas semejantes, a efectos de comparación.

Al analizar estos datos, encontramos en el caso de los cloruros de alquilomonio son los valores de A_{\circ} obtenidos a partir de los datos de máxima presión superficial (columna D, Tabla V-2), los que suministran valores de ΔG_{ads}° más parecidos a los obtenidos por Perea et al. (op. cit.). En el caso de los alquilsulfonatos volvemos a encontrarnos el comportamiento irregular en función del número de átomos de carbono en la cadena. Efectivamente, mientras para el DSS con el valor de A_{\circ} dado en la columna D obtenemos un valor de $\Delta G_{ads}^{\circ} = -7.155$ kcal/mol, (Perea et al. (1986) dan un valor de -7.10 kcal/mol), encontramos que para el TSS o HSS son los valores de A_{\circ} de la columna C los que proporcionan resultados más acordes con los proporcionados por estos autores, que a su vez están en buen acuerdo con los obtenidos por Tajima para el dodecilsulfato de sodio.

Tabla V-3

Tensioactivo	A_o	ΔG	$\Delta G (R)$
C1DA	34.097(D)	-5.19	-6.4
	25.058(C)	-4.40	
C2DA	27.93	-6.74	-7.12
	17.21	-5.56	
C4DA	23.3	-7.73	-8.02
	13.94	-6.71	
DSS	34.07	-7.15	-7.10
	21.30	-6.10	
TSS	43.18	-8.92	-7.68
	18.81	-7.26	
HSS	41.17	-10.42	-8.47
	12.81	-8.70	

(D) y (C) indican que estos datos proceden de las respectivas columnas de la Tabla V-2. G(R), indica que estos datos proceden de Perea et al., 1983;1986.

En resumen, nos decidiremos a dar como valores de A_0 , de acuerdo con la definición dada anteriormente de este término, los valores que aparecen en la columna D, por la imposibilidad de hecho de acceder a mayores presiones superficiales en nuestros sistemas. No obstante ello, utilizaremos los datos de la columna C con la sola finalidad de emplearlos en la ecuación de estado.

La contribución media de cada grupo CH_2 a ΔG_{ads}^0 es de unas 500 cal/mol, valor comparable a los obtenidos por Perea et al. 1983,86; Betts y Pethica, 1960; Haidon y Taylor, 1960 a; Waligora y Góralczyk, 1974; Góralczyk, 1978; Skrylev y Sazonova, 1979.

VI. FLOTACION

VI. FLOTACION.

VI. 1. INTRODUCCION.

Un estudio básico de los fenómenos relacionados con el complejo mecanismo de la separación de minerales por flotación, tales como los que en esta Memoria se han presentado en capítulos anteriores, sería, si no esteril, cuando menos gratuito de no realizarse, aunque sólo fuese a nivel de laboratorio, unas series de ensayos encaminados a verificar las conclusiones obtenidas en dichas investigaciones. Todo ello encaminado a revestir de un cierto rigor científico a este proceso tan importante en la industria de la minería, y más en la

actualidad, en la que el empobrecimiento de los recursos ha hecho de la técnica de concentración de minerales por flotación la más empleada en los últimos tiempos (Joy y Robinson, 1964; Fuerstenau y Healy, 1972; Somasundaran y Grives, 1964; Fuerstenau y Raghavan, 1976; Somasundaran y Ananthapadmanbhan, 1979).

De otra parte, a los problemas inherentes a esta técnica, se le suman, los motivados por el carácter de especie "semisoluble" del mineral utilizado, ya que en estos casos, como han apuntado Hanna y Somasundaran (1976), su separación selectiva es extremadamente compleja y, en muchos casos, los problemas implicados en ella no han sido resueltos completamente.

Del exámen de la escasa bibliografía existente sobre flotación de celestina se deduce que es el ácido oléico el colector más empleado, por su efectividad. Sin embargo, este tipo de colectores presentan el problema de su baja selectividad, obteniéndose la misma con ayuda de ciertos activadores y depresores (Glembotskii y Uvarov, 1963).

Recientemente ha cobrado un gran interés el empleo de ciertos colectores que, aunque menos efectivos que los ácidos grasos, parecen ser más adecuados para conseguir una mayor selectividad en la separación. Así, se han empleado colectores catiónicos del tipo de las alquilalaminas en la recuperación de algunos minerales del tipo óxido, especialmente en la industria del mineral de hierro (Natarajan e Iwasaki, 1977), silicatos (de Bruyn, 1955; Cases, 1968; Smith y Akhtar, 1976) e incluso en la recuperación industrial de algunos minerales pertenecientes al grupo de las sales semisolubles, como fosfatos (Hanna, 1968; Smani et al., 1975). Igualmente, se han utilizado con éxito colectores aniónicos del tipo de los alquilsulfatos y sulfonatos en la recu-

peración de silicatos (Cases, 1970; Rubin y Erickson, 1971; Degoul y Cases, 1973; Fuerstenau y Palmer, 1976), óxidos (Modi y Fuerstenau, 1960; Fuerstenau y Yamada, 1962; Fuerstenau, 1970; Degoul, 1973), minerales de hierro (Iwasaki et al., 1960; Shergold y Mellgren, 1969; Smith et al., 1973) y también en el caso de sales semisolubles (Plante, 1947; Somasundaran y Agar, 1967; Smani et al., 1975).

En el presente trabajo, y con objeto de aportar información sobre la flotación de la celestina con los tensioactivos (colectores) catiónicos y aniónicos considerados en esta Memoria, así como con el ácido oléico, hemos realizado una serie de ensayos en los que se ha investigado la influencia de la longitud de la cadena del colector, así como el efecto de la concentración del mismo y el pH de la disolución, sobre la recuperación de nuestra especie mineral.

Por otra parte, aunque es bien sabido que el proceso de flotación implica la coexistencia de las interfases sólido/líquido y líquido/gas, generalmente se ha puesto mayor énfasis en el estudio de la correlación existente entre flotación y adsorción en la primera de las interfases, no destacándose suficientemente el importante papel que juega la adsorción en la interfase líquido/gas. En este sentido, Somasundaran (1968) ha demostrado que, para el sistema cuarzo/amina, la densidad de adsorción en la interfase líquido/gas es varias veces mayor que en la interfase sólido/líquido. Asimismo, Wilson (1977) ha mostrado resultados según los cuales la flotación es despreciable hasta que la concentración de surfactante alcanza el valor necesario para que se forme la "hemimicela" en la interfase aire/disolución. Igualmente, se ha probado (Somasundaran y Fuerstenau, 1968)

que el efecto de la longitud de la cadena del colector sobre la flotación se hace notar a concentraciones más bajas que las necesarias para formar hemimicelas en la interfase sólido/líquido. Estos hechos apuntan, en el sentido antes indicado, el importante papel de la adsorción del colector en la interfase líquido/gas en el proceso de flotación. En esta línea, hemos utilizado los resultados obtenidos en el Capítulo V de esta Memoria, relativos a la adsorción de cloruros de alquilamonio y alquilsulfonatos de sodio en la interfase aire/disolución, en la discusión de los resultados experimentales de flotación de la celestina.

VI. 2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

VI. 2.1. ENSAYOS DE FLOTACION CON CLORUROS DE ALQUILAMONIO

VI.2.1.1. Influencia del pH

En las Figs. VI-1-3 representamos la recuperación de mineral, en tanto por ciento, frente al pH de la disolución de cloruros de n-alquilamonio con n=10,12 y 14, respectivamente. En cada una de estas gráficas se han representado varias curvas, una para cada concentración de colector en disolución, y en todos los casos, como se hizo también en todos los ensayos de adsorción, las disoluciones de colector utilizadas contiene ClNa (10^{-2} kmol m^{-3}) y a la temperatura de 293 K.

Para el cloruro de decilamonio, Fig. VI-1, a bajas concentraciones de colector (10^{-4} kmol/m^3) la recuperación prácticamente permanece constante en todo el

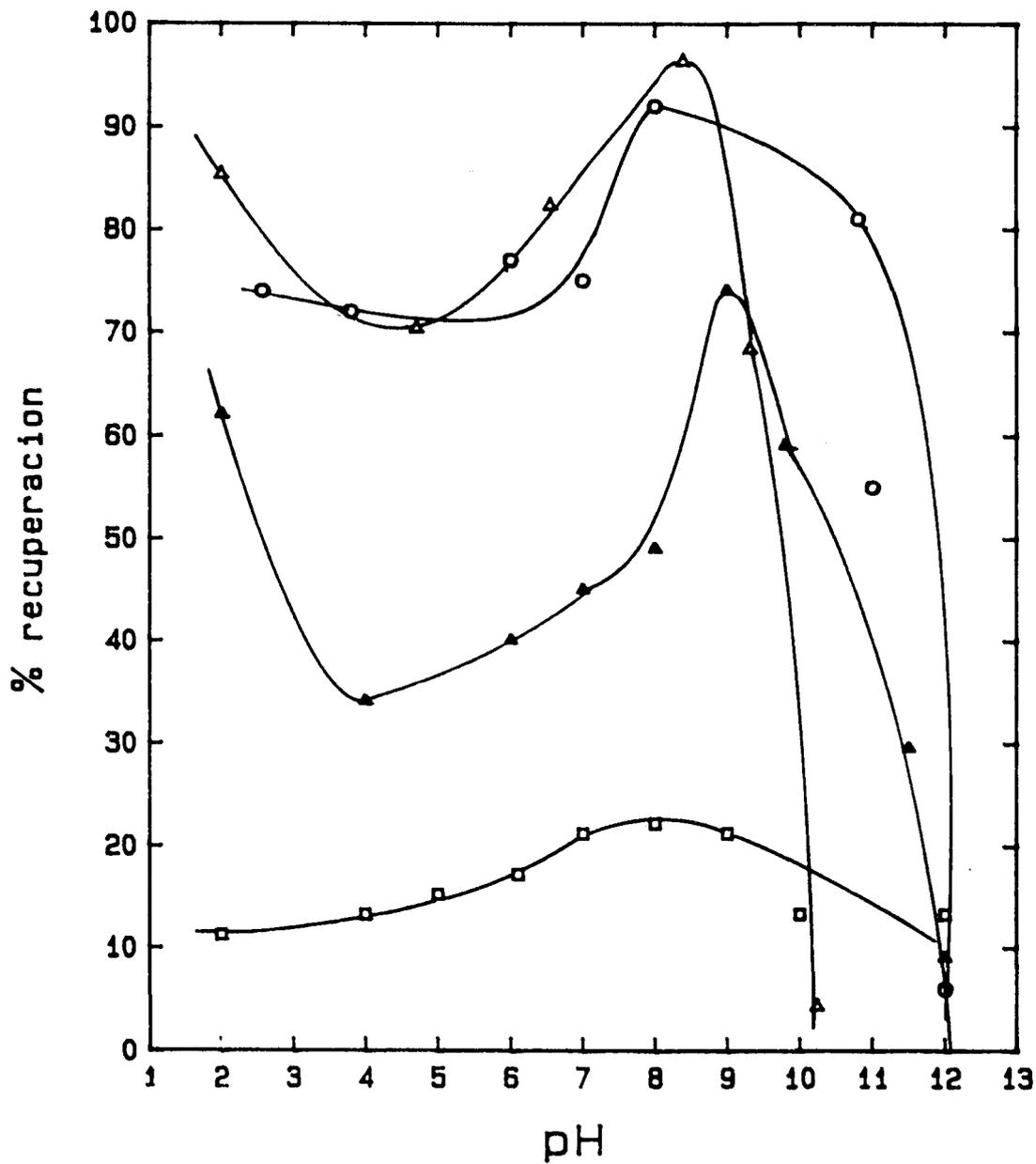


Fig. VI-1. Recuperación de la celestina en función del pH para distintas concentraciones de ClDA: \square 10^{-4} , \blacktriangle 5×10^{-4} , \circ 10^{-3} y Δ 5×10^{-3} kmol/m³.

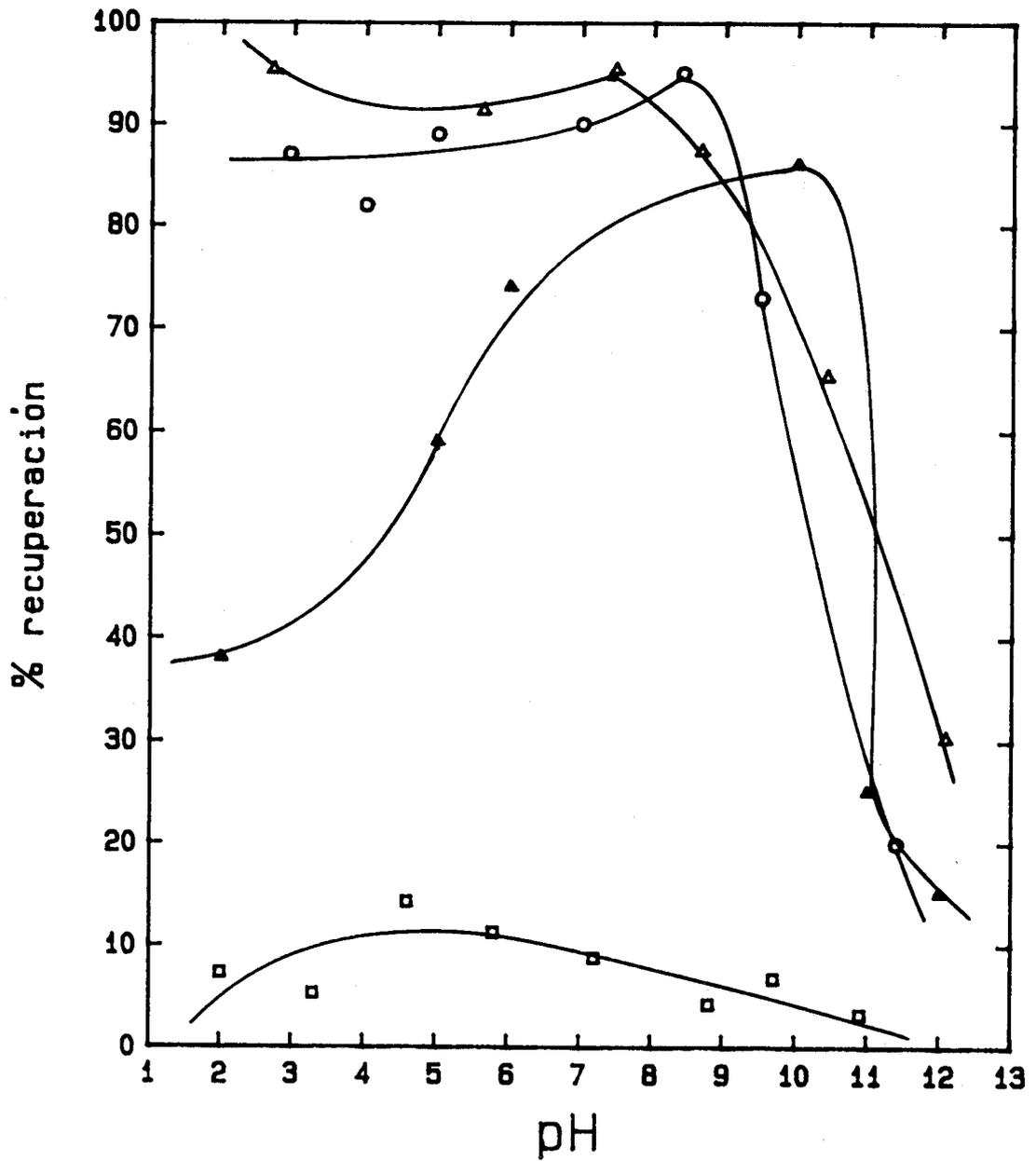


Fig. VI-2. Recuperación de la celestina en función del pH para distintas concentraciones de C2DA: □ 10^{-5} , ▲ 5×10^{-5} , ○ 10^{-4} y △ 5×10^{-4} kmol/m³.

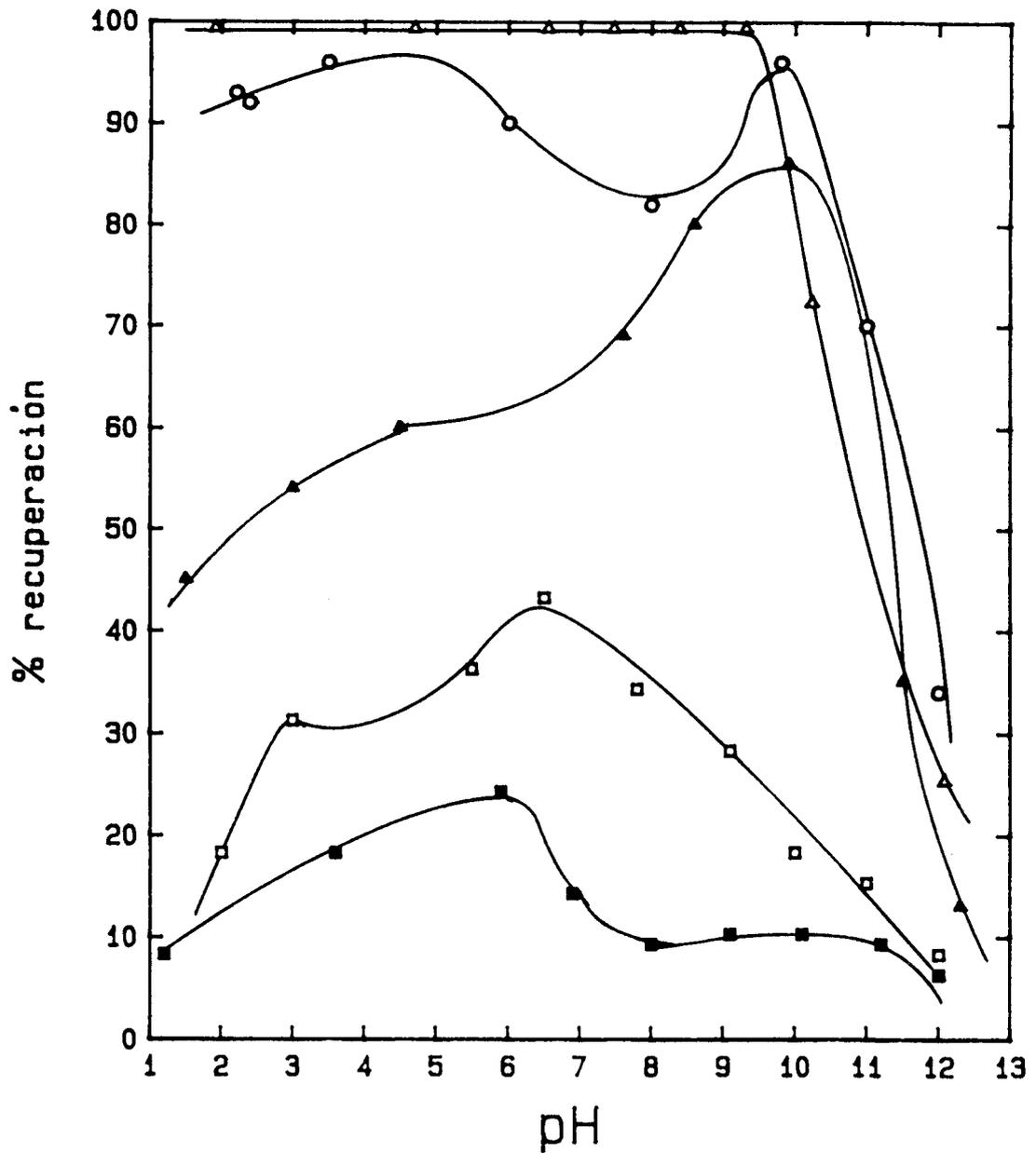


Fig. VI-3. Recuperación de la celestina en función del pH para distintas concentraciones de C4DA: ■ 10^{-5} , □ 2×10^{-5} , ▲ 5×10^{-5} , ○ 10^{-4} y △ 5×10^{-4} kmol/m³.

intervalo de valores de pH, presentando un ligero máximo a pH aproximadamente 8. Con una concentración de colector en disolución de $5 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$, la recuperación aumenta con el pH desde un 30% a pH=4 hasta un 70% a pH=8.5, bajando bruscamente a pHs mayores. Es de destacar la elevada recuperación obtenida a pH=2. Cuando la concentración de colector en disolución es de 10^{-3} kmol/m^3 , la recuperación se mantiene por encima del 70 % para valores de pH inferiores a 8, disminuyendo bruscamente para valores mayores del pH. El comportamiento a mayores concentraciones es análogo, con un máximo en un 96% y la caída de la recuperación para valores del pH por encima de este máximo, más brusca que con menores concentraciones.

En cuanto al cloruro de dodecilamonio, Fig. VI-2, la relación entre recuperación y pH, es totalmente análoga a la obtenida con el cloruro de decilamonio, sin más que destacar que se obtienen las mismas recuperaciones, con concentraciones de colector del orden de 10 veces menores y que el máximo aparece con este colector a valores de pH menores cuanto mayor es la concentración. En lo referente al cloruro de tetradecilamonio, Fig. VI-3, se sigue manteniendo el mismo comportamiento, sin más que resaltar que para la concentración de $5 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$ se obtiene una recuperación del 100% en un amplísimo intervalo de valores del pH, hasta un valor de este de 9.4, a partir del cual cae la recuperación drásticamente.

VI.2.1.2. Influencia de la concentración de colector.

En las Figs. VI-4-6 presentamos la recuperación, en función de la concentración de cloruro de

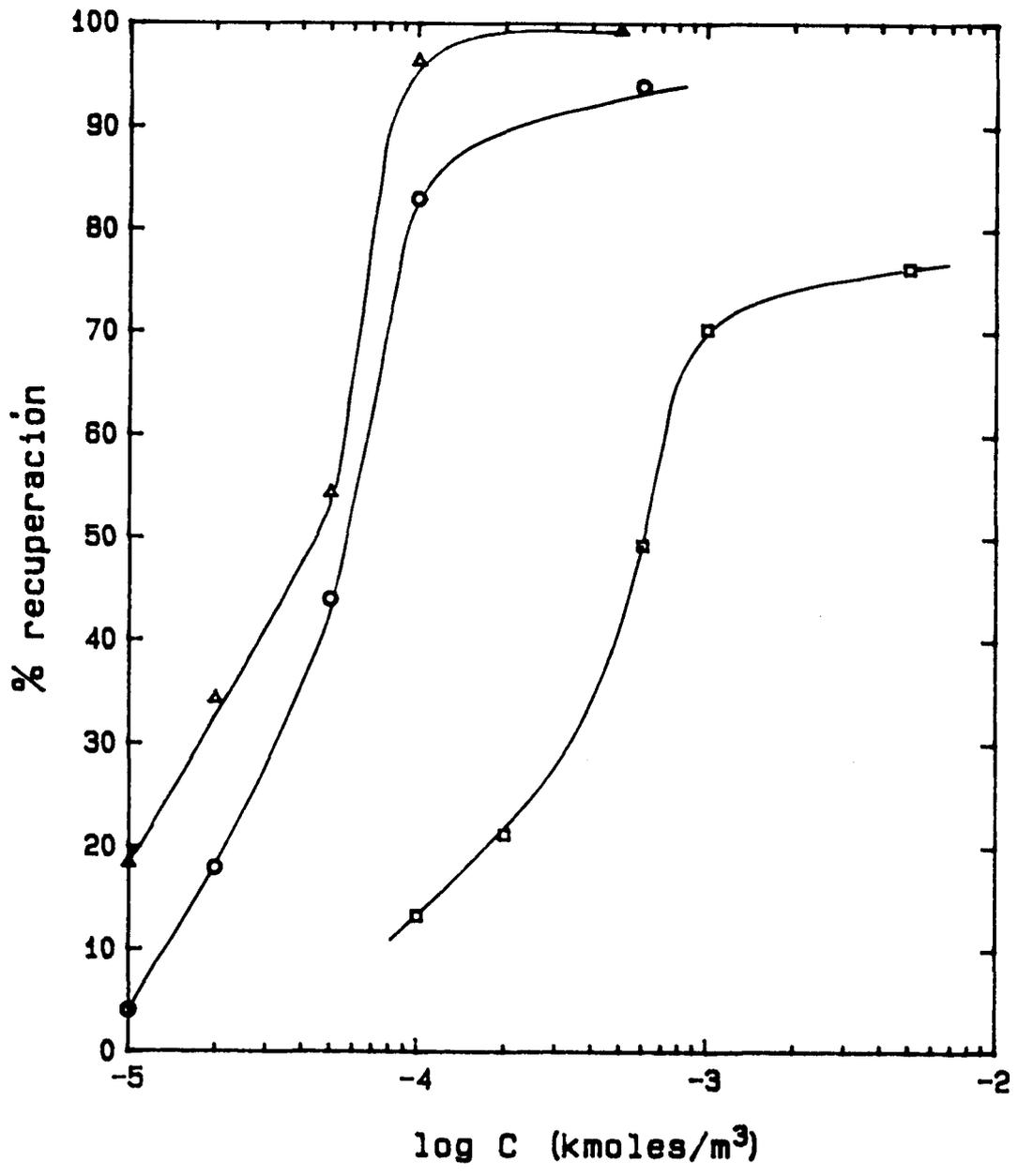


Fig. VI-4. Recuperación de la celestina en función de la concentración, para distintas longitudes de cadena alquílica a pH 3. □ C1DA, ○ C2DA y △ C4DA.

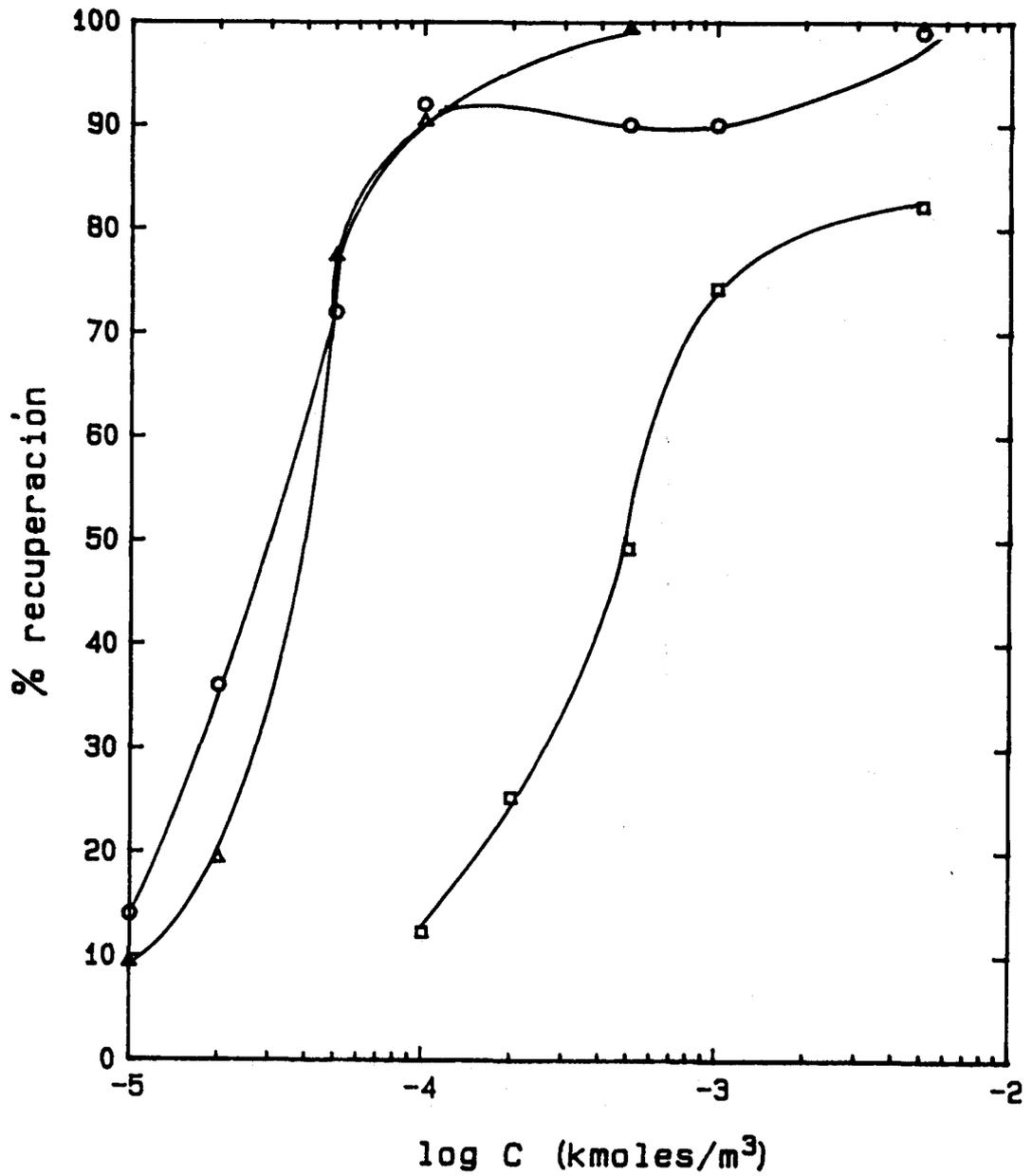


Fig. VI-5. Recuperación de la celestina en función de la concentración, para distintas longitudes de cadena alquílica a pH 6. □ — C1DA, ○ C2DA y △ C4DA.

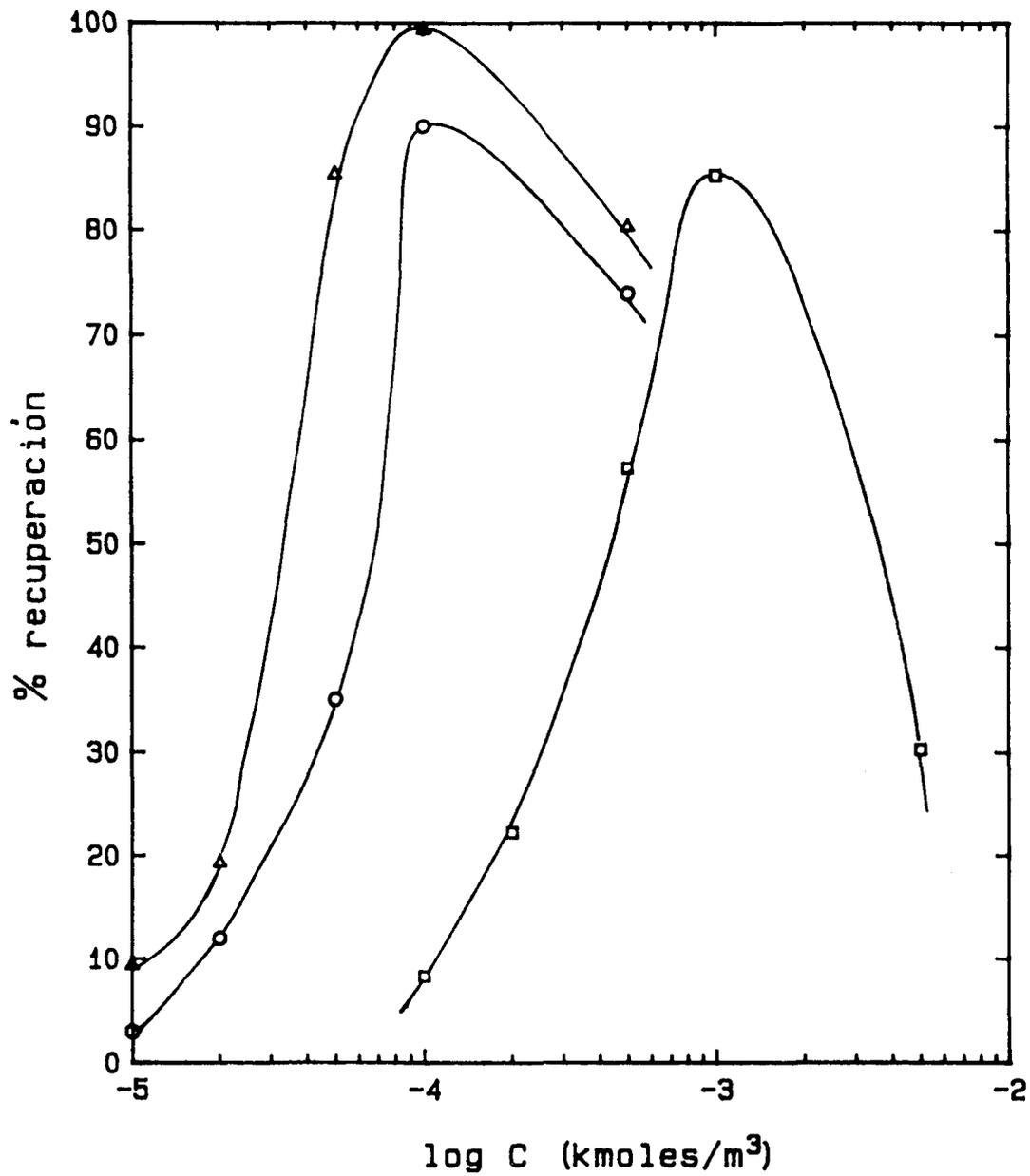


Fig. VI-6. Recuperación de la celestina en función de la concentración, para distintas longitudes de cadena alquílica a pH 10. □ C1DA, ○ C2DA y △ C4DA.

alquilamonio, para las tres longitudes de cadena empleadas, a pH 3, 6 y 10, respectivamente. A pH=3, (Fig. V-4) observamos que, en todos los casos, para una misma concentración siempre se obtiene mayor recuperación con el tensioactivo que tiene mayor longitud de cadena. Observamos, asimismo, la forma en "S" que presentan las curvas, típica en estas representaciones. A pH=6 (Fig. VI-5) el comportamiento es análogo, salvo en el entorno de concentraciones próximas a 10^{-4} kmol/m³, en el que se obtienen idénticas recuperaciones con el cloruro de dodecil y tetradecilamonio. Sin embargo, a pH=10 observamos cómo tras alcanzar la máxima recuperación, del 100%, 90% y 86% para el cloruro de decil, dodecil y tetradecilamonio, ésta decrece bruscamente para mayores concentraciones en los tres casos.

Por último, en las Figs. VI-7-9 representamos, para cada uno de los colectores, las distintas curvas que nos dan la recuperación de mineral en función de la concentración de colector, para distintos pHs de la disolución, observándose que, salvo a pH=10, cuando sobrepasamos una concentración de 10^{-3} kmol/m³ para el cloruro de decilamonio y 10^{-4} kmol/m³ para el cloruro de dodecilamonio y cloruro de tetradecilamonio, en las que disminuye la recuperación, aumenta la misma para valores de pH crecientes.

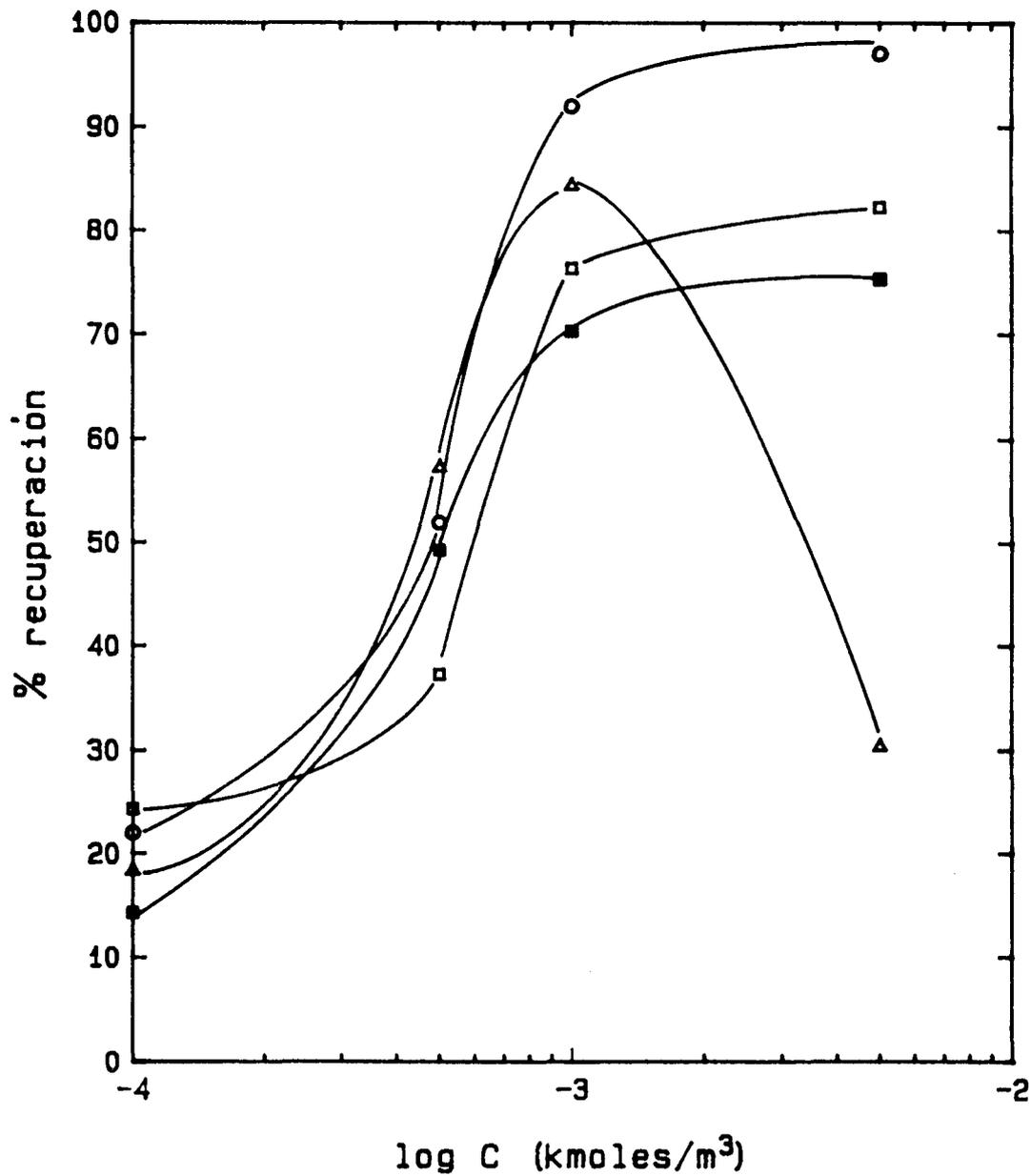


Fig. VI-7. Recuperación de la celestina en función de la concentración de ClDA, para distintos valores del pH. ■ 3, □ 6, ○ 8, △ 10.

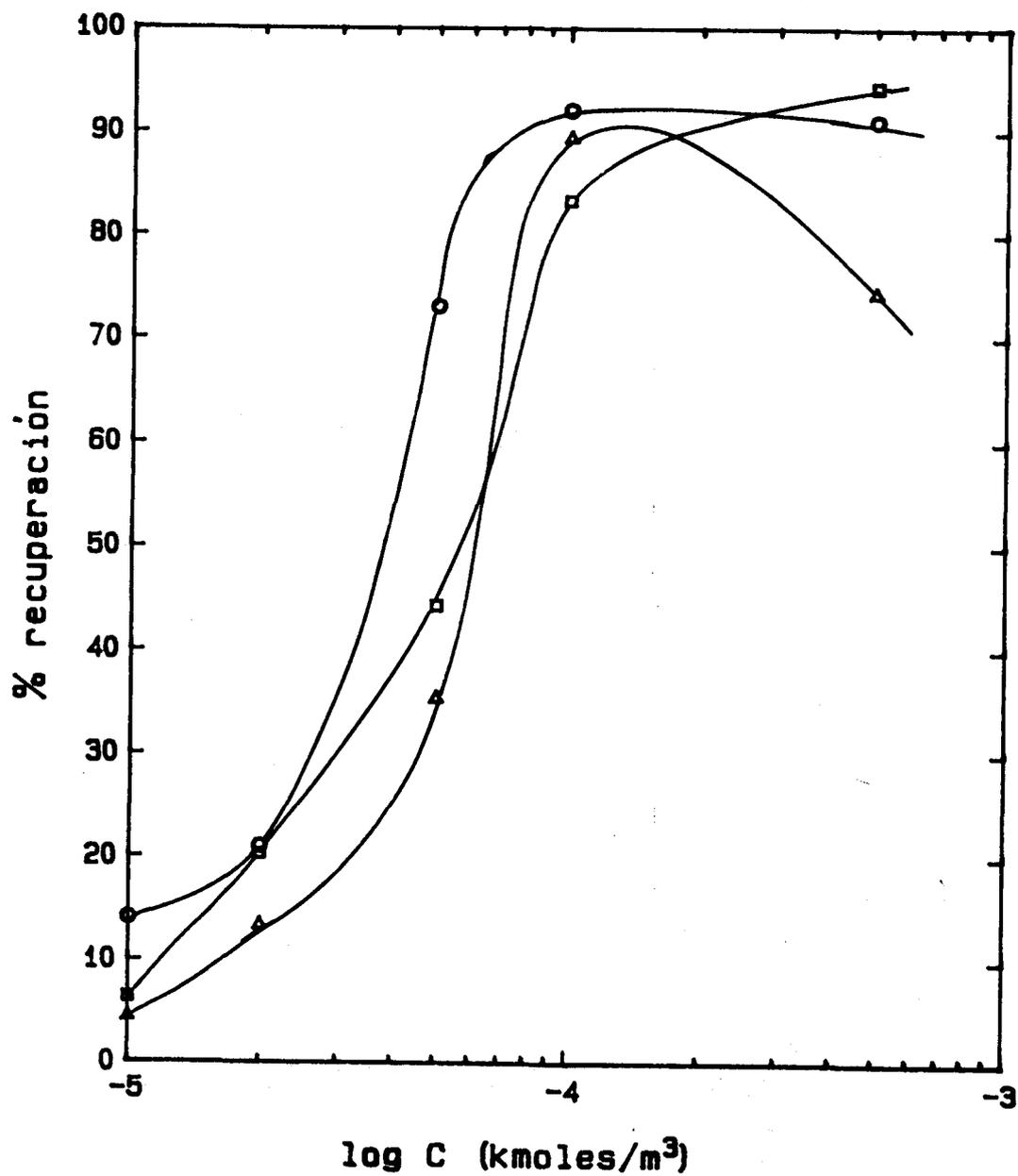


Fig. VI-8. Recuperación de la celestina en función de la concentración de C2DA, para distintos valores del pH. □ 3, ○ 6, △ 10.

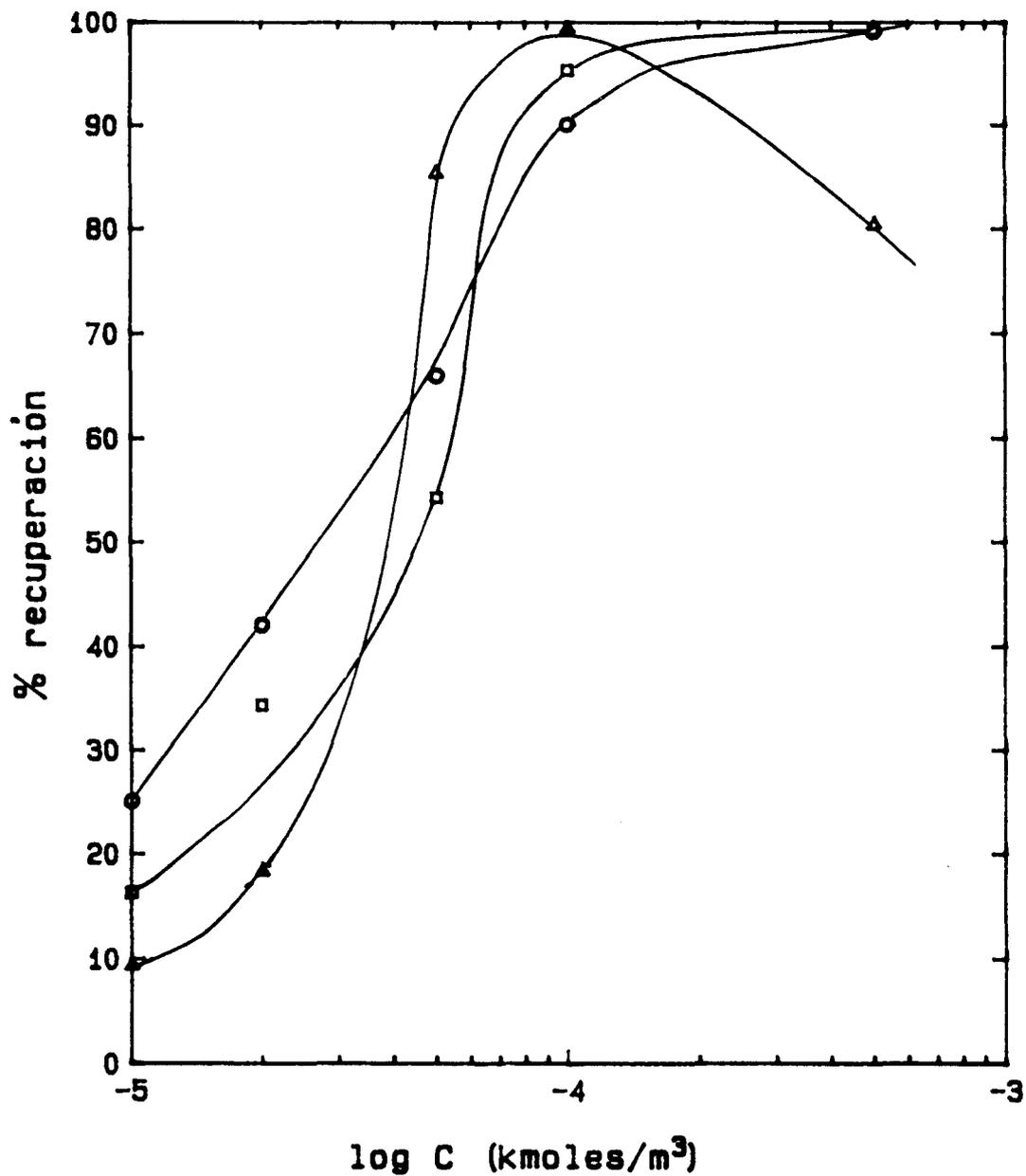


Fig. VI-9. Recuperación de la celestina en función de la concentración de C4DA, para distintos valores del pH. □ 3, ○ 6, △ 10.

VI.2.2. ENSAYOS DE FLOTACION CON ALQUILSULFONATOS DE SODIO

VI.2.2.1. Influencia de la concentracion.

Los ensayos de flotación efectuados para investigar el efecto que la concentración de alquilsulfonato en disolución produce en la misma, se presentan en la Fig. VI-10. Lo más característico es que, ni para el TSS ni para el HSS hemos obtenido recuperaciones significativas en el rango de concentraciones análogo al empleado con el DSS. Sin embargo, para este último obtenemos recuperaciones cercanas al 100 % a una concentración de 10^{-4} kmol/m³. Se observa en este caso la típica forma en "S" de la curva, permaneciendo la recuperación en torno a un 10 % hasta la concentración de 5×10^{-6} kmol/m³, creciendo en función de la concentración, obteniéndose valores de la recuperación del 90 % para una concentración de 5×10^{-5} kmol/m³, y estabilizándose la misma en torno al 95 % de recuperación para una concentración de 10^{-3} kmol/m³.

VI.2.2.2. Influencia del pH

Para valores bajos de la concentración de DSS en disolución, del orden de 5×10^{-6} y 10^{-5} kmol/m³, en todo el rango de pH se obtiene de un 6 a un 10 % de recuperación (Fig. VI-11). Sin embargo, para concentraciones superiores, la recuperación es muy elevada a los pHs más bajos, decreciendo bruscamente hasta un 20 % para pH=5 y una concentración de 3×10^{-5} kmol/m³, permaneciendo sensiblemente constante en este valor, para decrecer luego a pHs muy básicos. Algo análogo ocurre cuando la concentración de colector es de 5×10^{-5} kmol/m³, sólo que

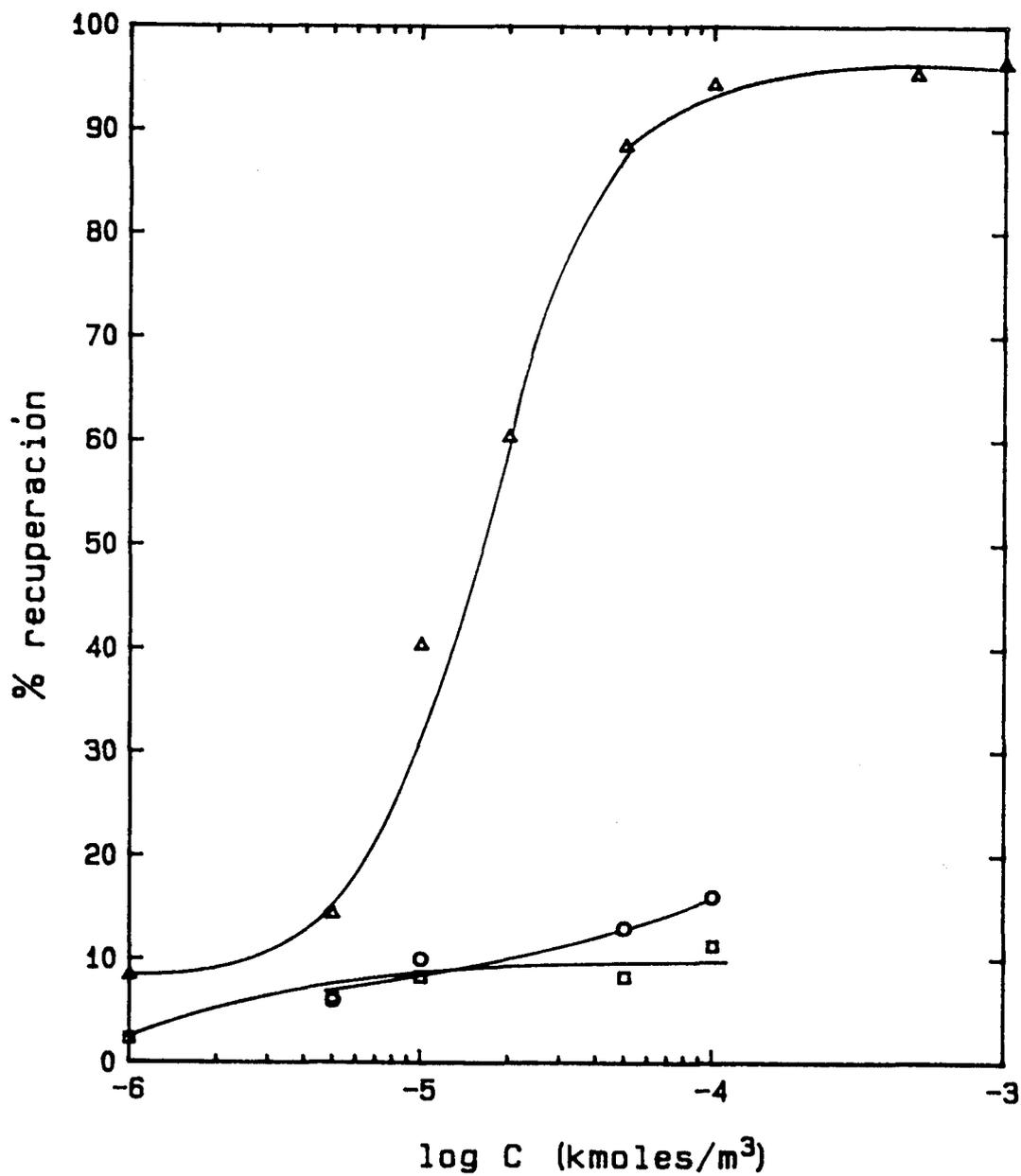


Fig. VI-10. Recuperación de la celestina en función de la concentración para los alquil-sulfonatos de distinta longitud de cadena: □ DSS, ○ TSS y △ HSS.

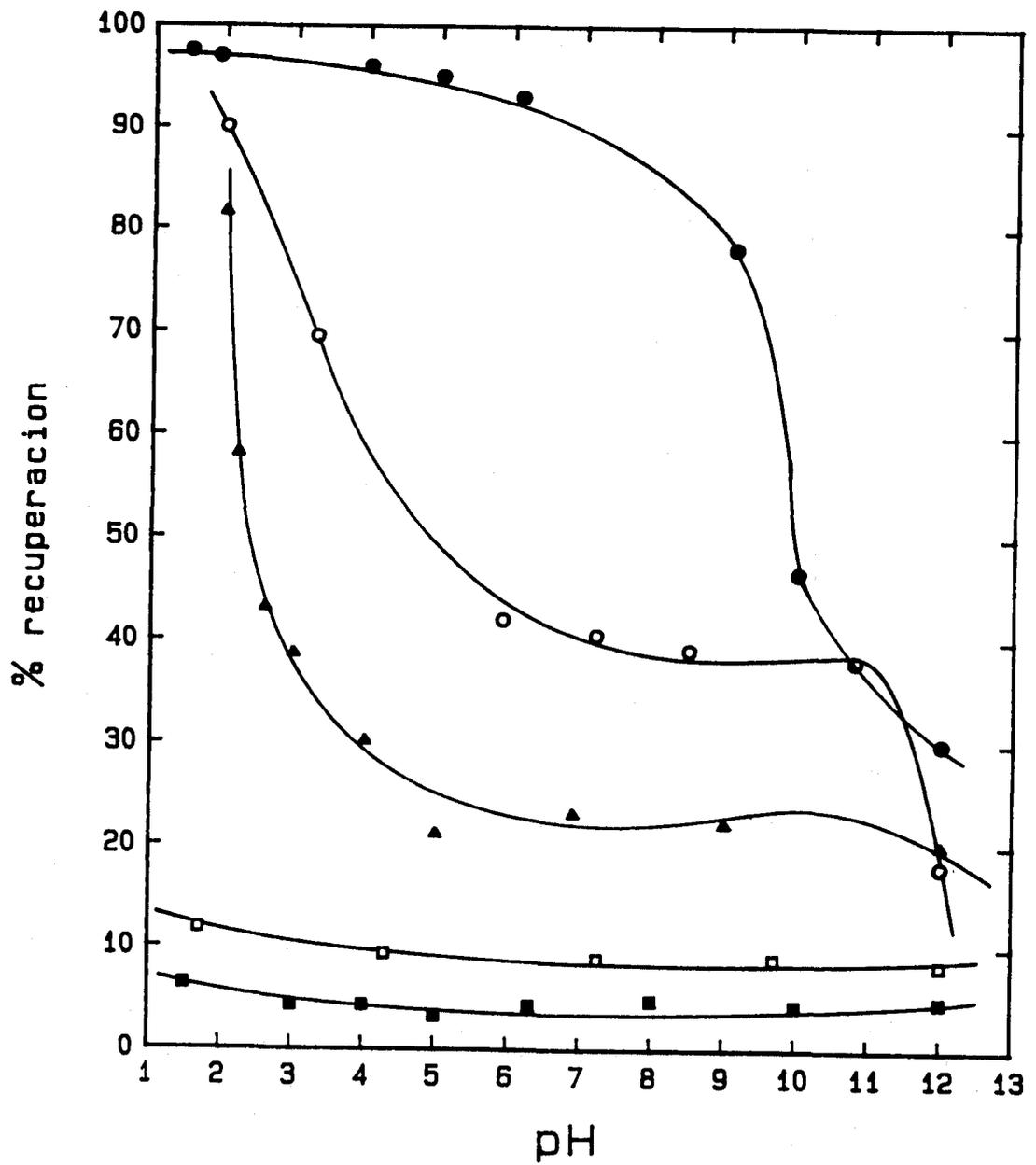


Fig. VI-11. Recuperación de la celestina en función del pH para distintas concentraciones de DSS: ■ 5×10^{-6} , □ 10^{-5} , ▲ 3×10^{-5} , ○ 5×10^{-5} y ● 10^{-4} kmol/m³.

la primera disminución de la que antes hablábamos es más suave, hasta un valor del 40 % a pH=5.5. No ocurre así cuando la concentración es mayor (10^{-4} kmol/m³), en la que la recuperación se mantiene en un valor cercano al 100 %, hasta un pH en torno a 9, a partir del cual se reduce bruscamente.

En la Fig. VI-12 hemos representado la recuperación en función de la concentración a tres valores de pH, 3, 6 y 10, obteniéndose mayor recuperación a pH 3 y 6 que a 10 para menores concentraciones de colector en todo el intervalo estudiado. Es destacable el hecho de que, incluso a pH=10, se obtenga una recuperación de un 45 %.

VI. 2.3. ENSAYOS DE FLOTACION CON DODECILSULFATO DE SODIO

VI. 2.3.1. Influencia del pH de la disolución.

Con concentraciones de SDS en disolución entre 10^{-6} y 5×10^{-4} kmol/m³, la Fig. VI-13 nos muestra la recuperación obtenida en función del pH de la disolución. Salvo a la más baja concentración ensayada (10^{-6} kmol/m³), en la que la recuperación no supera en ningún caso el 5 %, y para la más alta (5×10^{-4} kmol/m³), en la que permanece cercana al 100 %, para todos los valores del pH medidos, la recuperación para las concentraciones intermedias disminuye, a medida que aumenta el pH, de forma casi lineal.

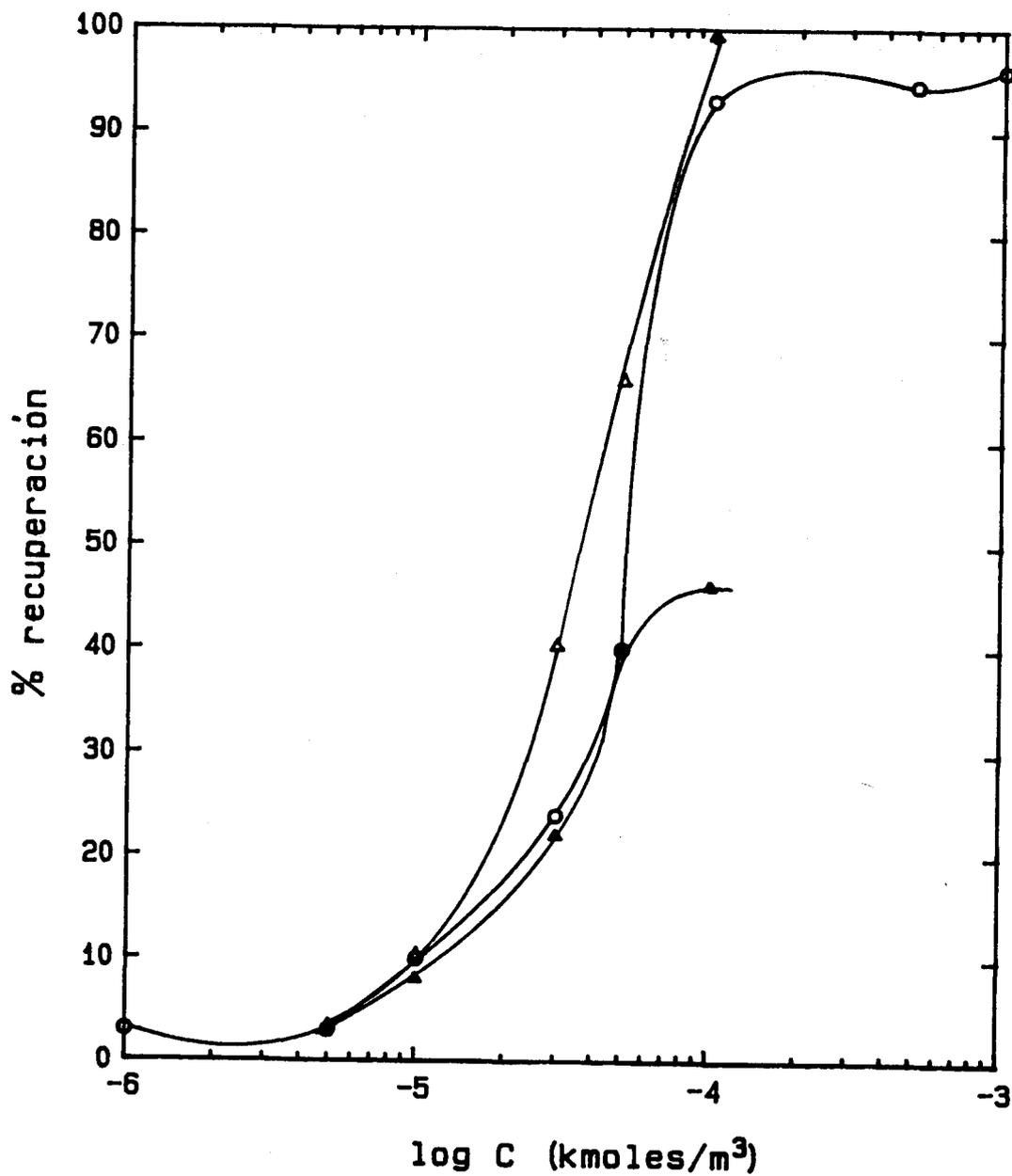


Fig. VI-12. Recuperación de la celestina en función de la concentración de DSS a distinto pH: ▲ 3, ○ 6 y △ 10.

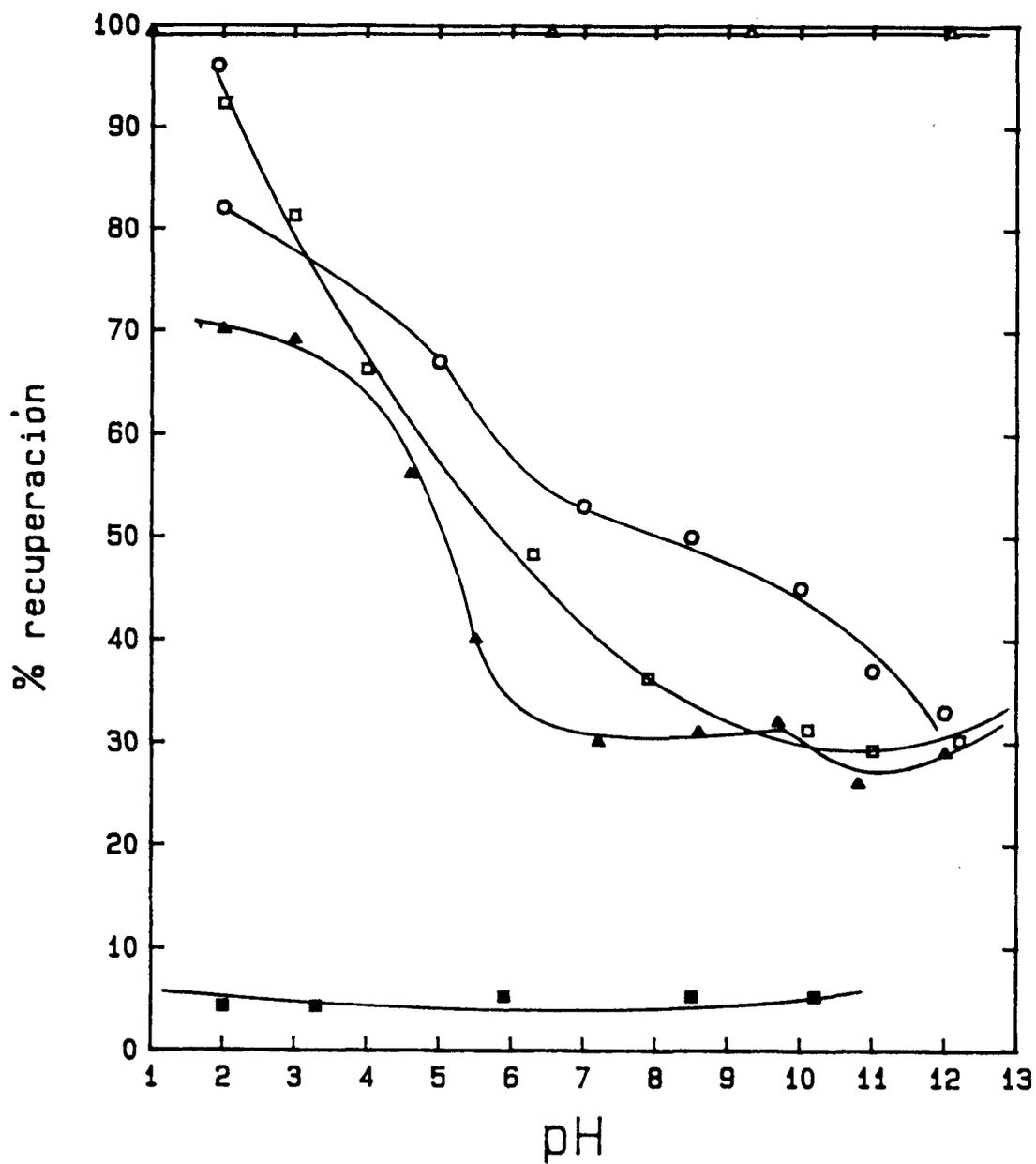


Fig. VI-13. Recuperación de la celestina en función del pH para distintas concentraciones de SDS: ■ 10^{-6} , ▲ 5×10^{-6} , □ 5×10^{-5} , ○ 10^{-4} y △ 5×10^{-4} kmol/m³.

IV. 2.3.2. Influencia de la concentración

En la Fig. VI-14 representamos la recuperación del mineral en función de la concentración de dodecilsulfato de sodio a tres valores de pH (3, 6 y 10), obteniéndose mayores recuperaciones a medida que aumenta la concentración de SDS en disolución. La curva que nos da la recuperación en función de la concentración, a pH 3, crece rápidamente con la concentración, estabilizándose a partir de 5×10^{-6} kmol/m³ en torno a una recuperación del 75 %, hasta 10^{-4} kmol/m³, obteniéndose una recuperación del 100% a una concentración de 5×10^{-4} kmol/m³. Para pH 6 la recuperación aumenta desde 3 % para 10^{-6} kmol/m³ al 60 % para una concentración de 10^{-4} kmol/m³ alcanzándose el 100 % a 4×10^{-4} kmol/m³. Igual sucede a pH=10, sólo que la recuperación es siempre inferior es siempre inferior para todas las concentraciones ensayadas.

VI. 2.4. ENSAYOS DE FLOTACION CON OLEATO SODICO.

VI. 2.4.1. Influencia del pH en la recuperación.

En la Fig. VI-15, puede observarse la recuperación de celestina en función del pH a distintas concentraciones de OS en disolución. El comportamiento es típico, es decir, con una cierta simetría de las curvas de recuperación en torno a algún valor del pH, que en nuestro caso podríamos fijarlo en pH=8. Para la más baja concentración estudiada, 10^{-6} kmol/m³, obtenemos un valor de la recuperación, en torno a un 5 %; para una concentración de 5×10^{-6} kmol/m³, ésta aumenta desde 5 % a pH=4

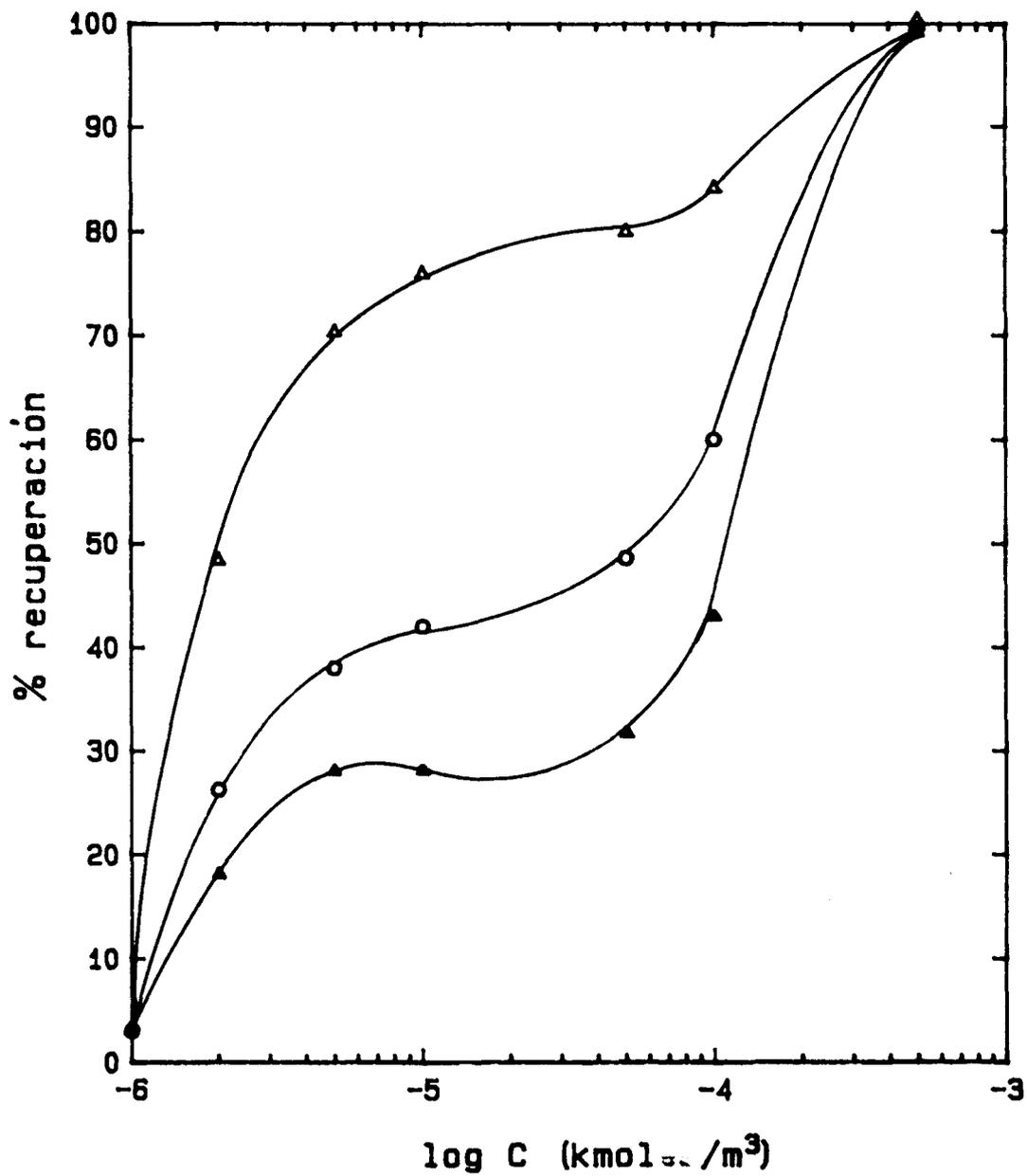


Fig. VI-14. Recuperación de la celestina en función de la concentración para distintos valores del Ph: ▲ 3, ○ 6 y ▲ 10.

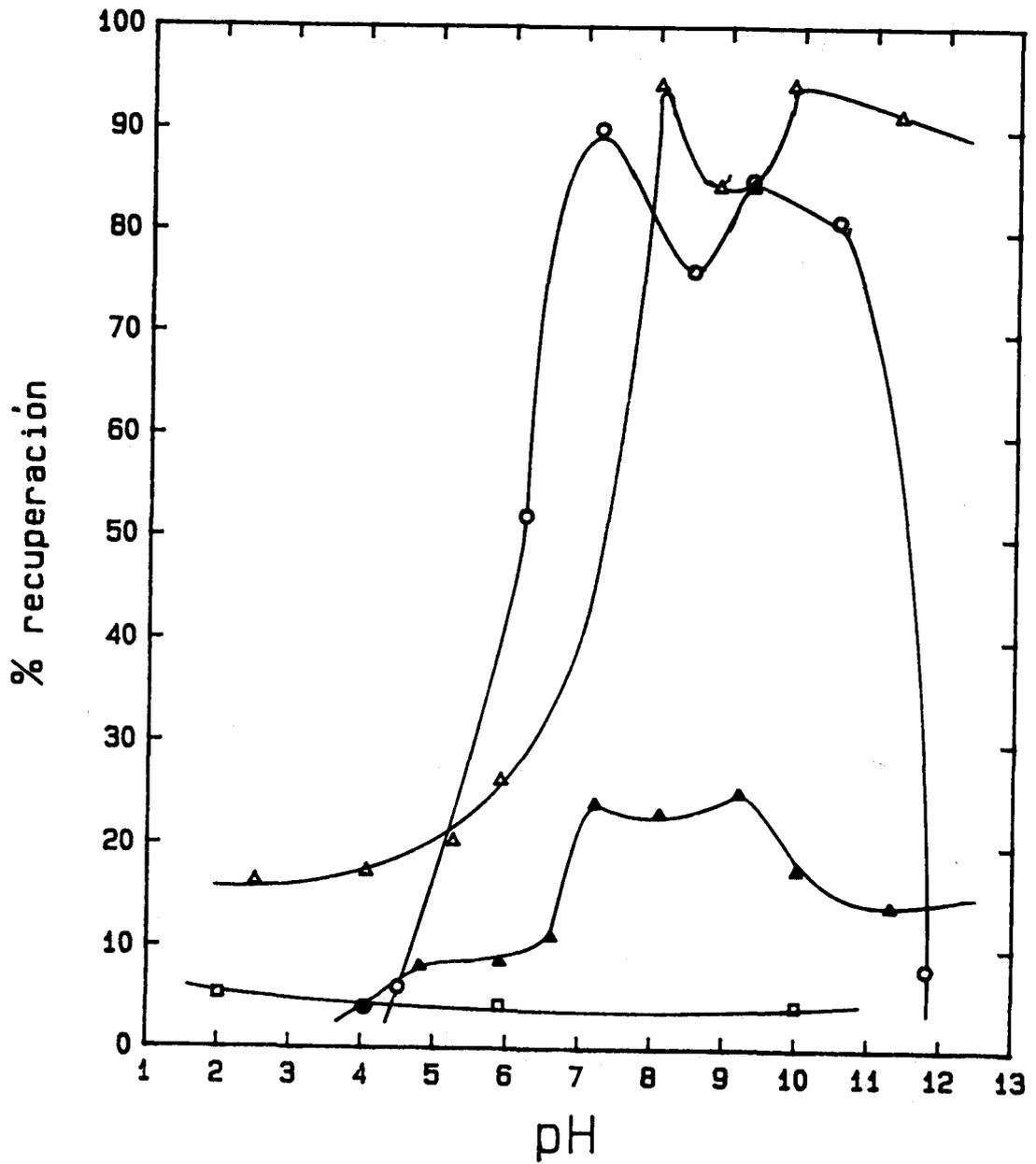


Fig. VI-15. Recuperación de la celestina en función del pH para distintas concentraciones de OS: \square 10^{-6} , \blacktriangle 5×10^{-6} , \circ 10^{-5} y \triangle 10^{-4} kmol/m³.

hasta 20 % a pH=7, permanece constante hasta pH=9, decreciendo para valores mayores del pH. Para una concentración de $5 \times 10^{-5} \text{ kmol/m}^3$, la recuperación crece desde el 7 % a pH=4.5, hasta un 90 % a pH=7, descendiendo hasta un 8 % a pH=12. Para una concentración mayor el comportamiento es parecido, sólo que la recuperación permanece por encima de un 90 % para pHs entre 7 y 11.

En las gráficas que dan la recuperación en función de la concentración de OS a pH fijo (Fig. VI-16), nuevamente se encuentra la típica forma de "S". A pH=3 la recuperación es muy baja en todo el intervalo de concentraciones y observamos a una concentración de 10^{-4} kmol/m^3 una recuperación del 15 %; a pH=6, ésta crece desde un 10 % para una concentración de $5 \times 10^{-6} \text{ kmol/m}^3$, hasta un 40 %; a una concentración de 10^{-5} kmol/m^3 permaneciendo prácticamente constante a mayores concentraciones. Por último, a pH=10 obtenemos una variación mucho más brusca entre la concentración $5 \times 10^{-6} \text{ kmol/m}^3$, con una recuperación del 20 % y 10^{-5} kmol/m^3 , con el 90 %, permaneciendo constante a mayores concentraciones.

VI. 2.5. EFECTO DE LA ADICION DE ALGUNOS ELECTROLITOS INORGANICOS SOBRE LA RECUPERACION

VI. 2.5.1. Efecto del SO_4Na_2 sobre la flotación con C2DA

En la Fig. VI-17 se presenta la recuperación, en función del pH a una concentración de colector fija de $5 \times 10^{-5} \text{ kmol/m}^3$ y 10^{-2} kmol/m^3 de ClNa, a la que, además, hemos adicionado $5 \times 10^{-5} \text{ kmol/m}^3$ de SO_4Na_2 . Puede verse en ella que, globalmente, este electrolito tiene un efecto depresor.

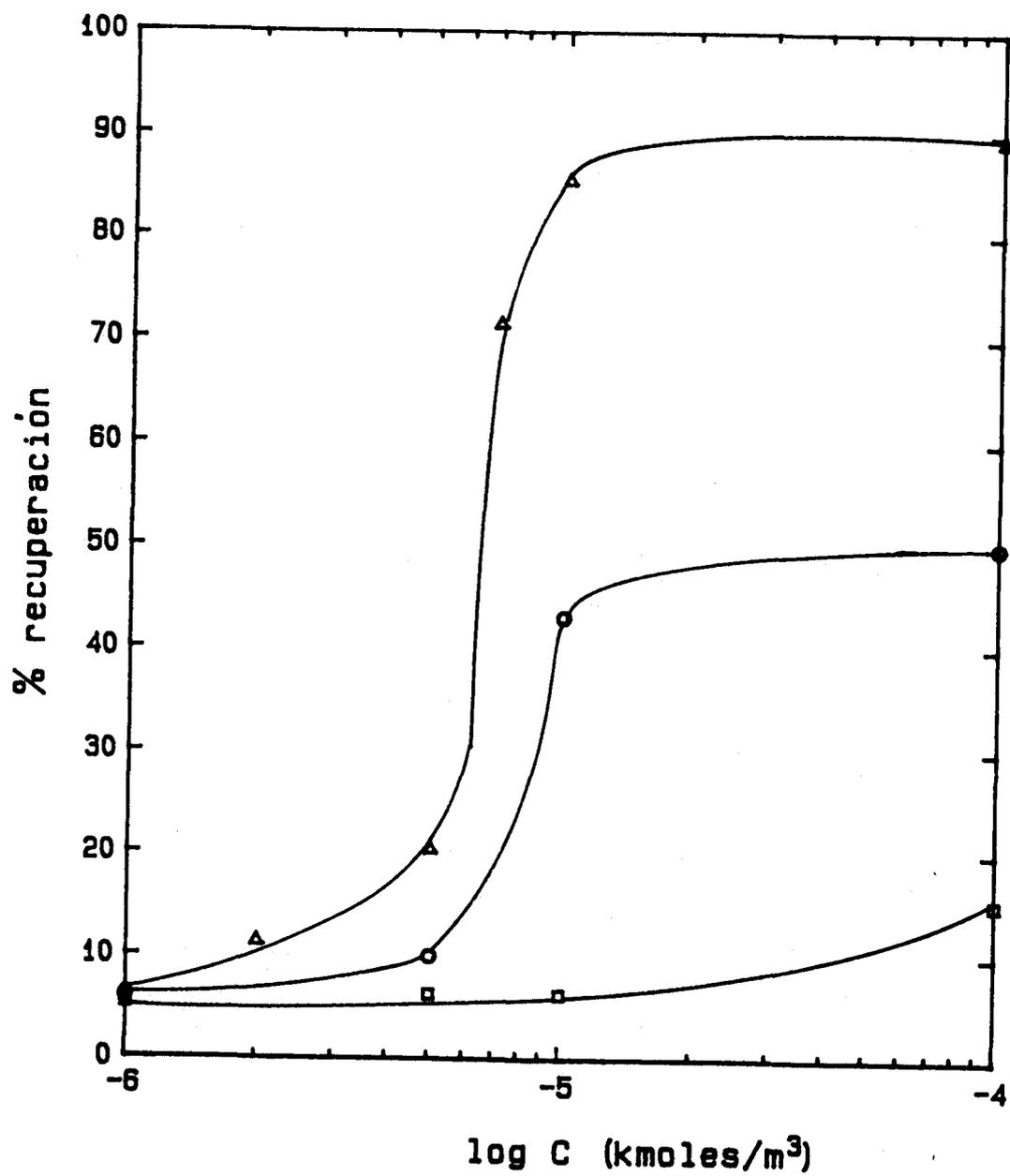


Fig. VI-16 Recuperación de la celestina en función de la concentración para distintos valores del pH: \square 3, \circ 6 y \triangle 10.

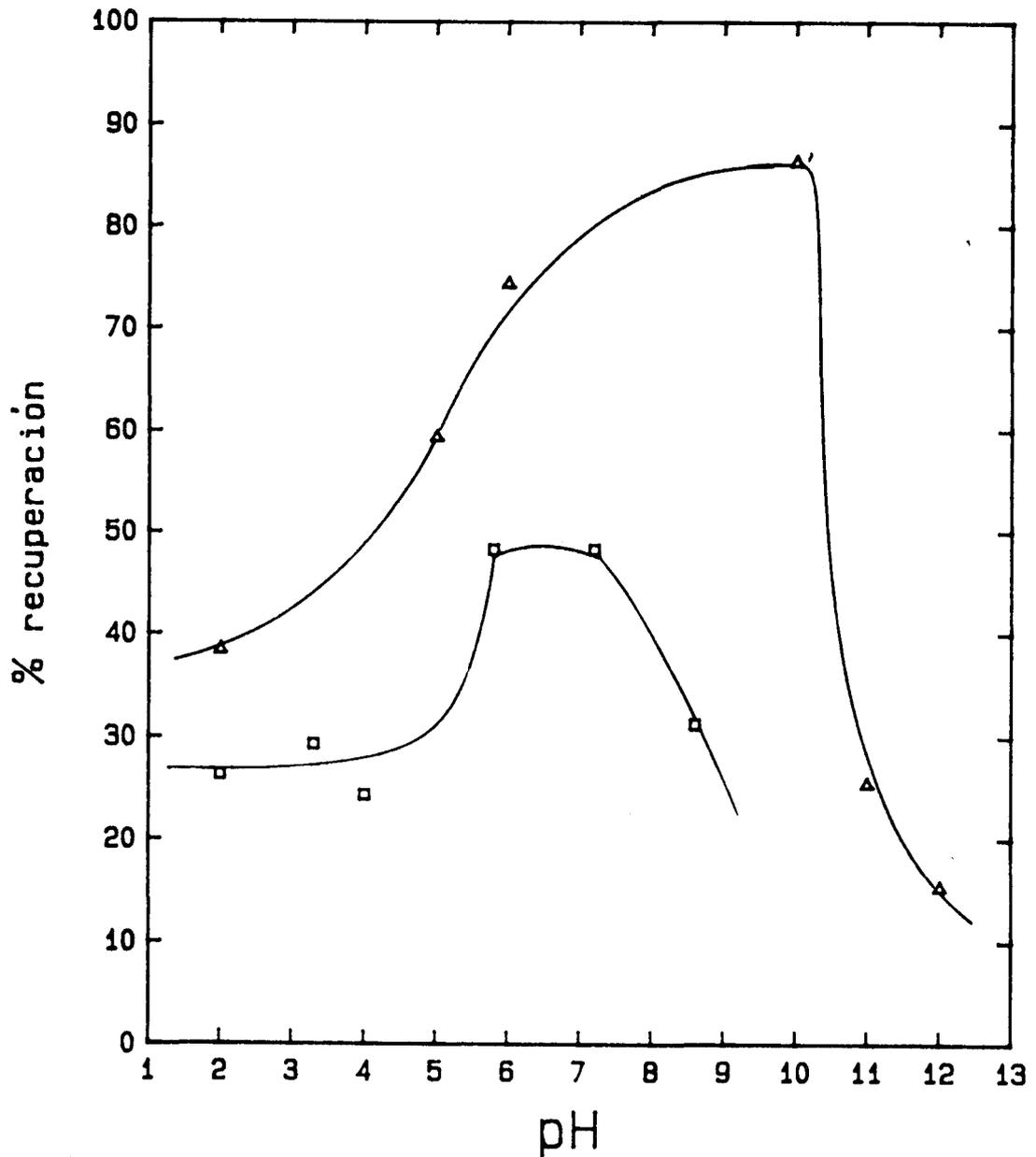


Fig. VI-17. Recuperación de la celestina en función del pH para una concentración 5×10^{-5} kmol/m^3 de C_2D_3 y 10^{-2} kmol/m^3 de ClNa_3 (Δ), y 5×10^{-5} kmol/m^3 de C_2D_3 más 10^{-2} kmol/m^3 de ClNa y 5×10^{-5} kmol/m^3 de SO_4Na_2 (\square).

VI. 2.5.2. Efecto del Cl_2Sr y del Cl_3Al sobre la flotación con DSS

Presentamos en la Fig. VI-18 la recuperación en función del pH a una concentración fija de DSS, (5×10^{-5} kmol/m³) y de ClNa (10^{-2} kmol/m³). Asimismo, se presentan los resultados obtenidos adicionando al anterior sistema un electrolito de catión divalente (5×10^{-5} kmol/m³ de Cl_2Ca y otros, de catión trivalente (5×10^{-5} de Cl_3Al), respectivamente. Puede observarse que la adición de Cl_2Ca no afecta prácticamente la recuperación, salvo un ligero efecto activador a partir de pH 7. En el caso del Cl_3Al , observamos una disminución global de la recuperación en todo el intervalo de pH considerado.

VI. 2.5.3 Efecto del Cl_2Sr y del Cl_2Ca sobre la flotación con SDS

En la Fig. VI-19 incluimos las curvas que nos dan la recuperación en función del pH para los siguientes sistemas: a) dodecilsulfato de sodio (5×10^{-5} kmol/m³ más ClNa 10^{-2} kmol/m³); b) igual que en a) más Cl_2Ca (5×10^{-5} kmol/m³); d) igual que en a) más Cl_2Sr (10^{-5} kmol/m³).

En los tres casos considerados, en presencia de electrolito, se observa un efecto depresor de los mismos, de características similares, para valores de pH inferiores a 8. Al elevar el pH, tanto el Sr^{2+} como el Ca^{2+} manifiestan carácter activador, salvo cuando el pH es excesivamente alto en el caso del Cl_2Ca .

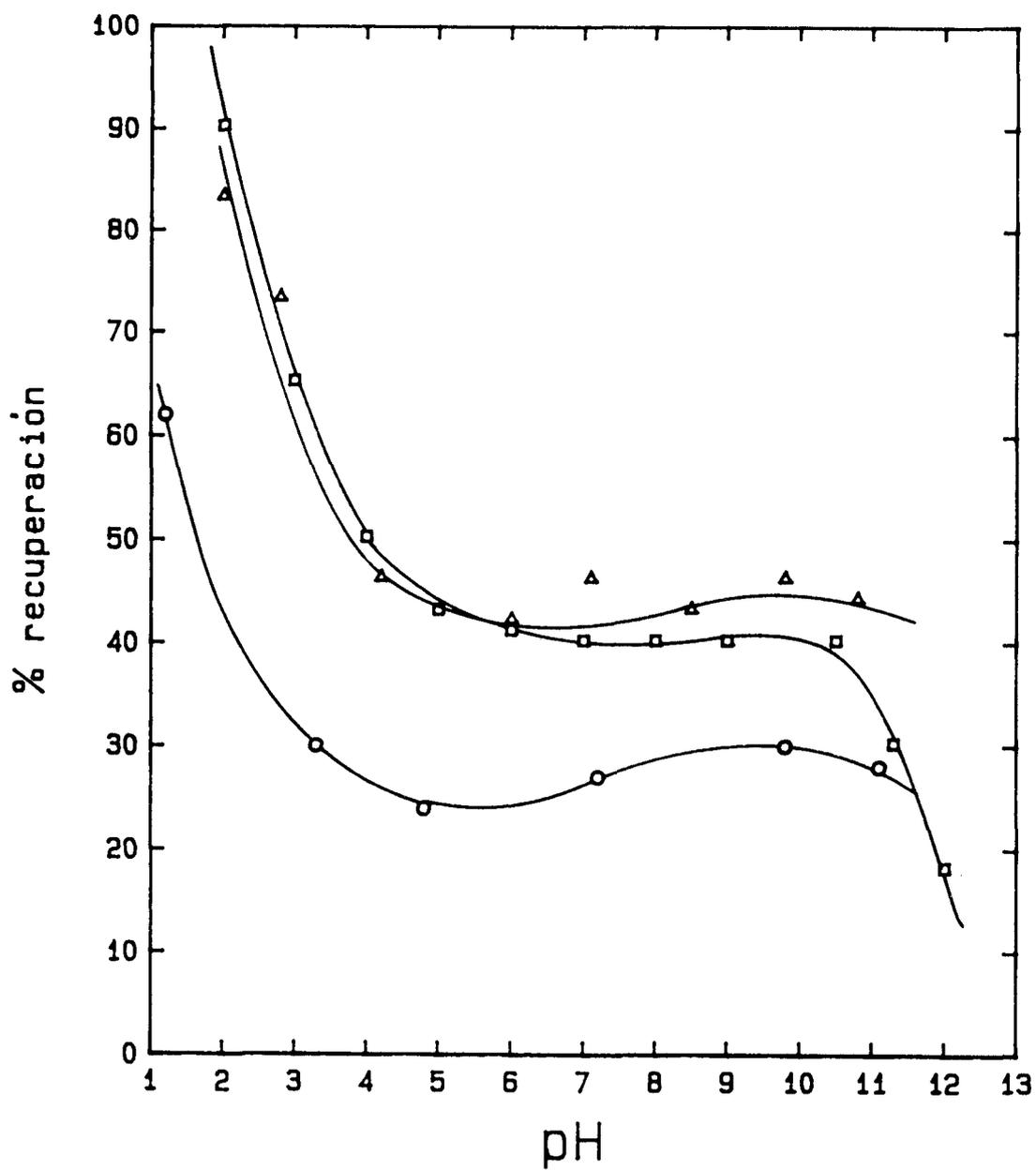


Fig. VI-18. Recuperación de la celestina en función del pH para una concentración 5×10^{-5} kmol/m³ de DSS y 10^{-2} kmol/m³ de ClNa (□) más 5×10^{-5} kmol/m³ de Cl₂Ca (△), más 5×10^{-5} kmol/m³ de Cl₃Al (○).

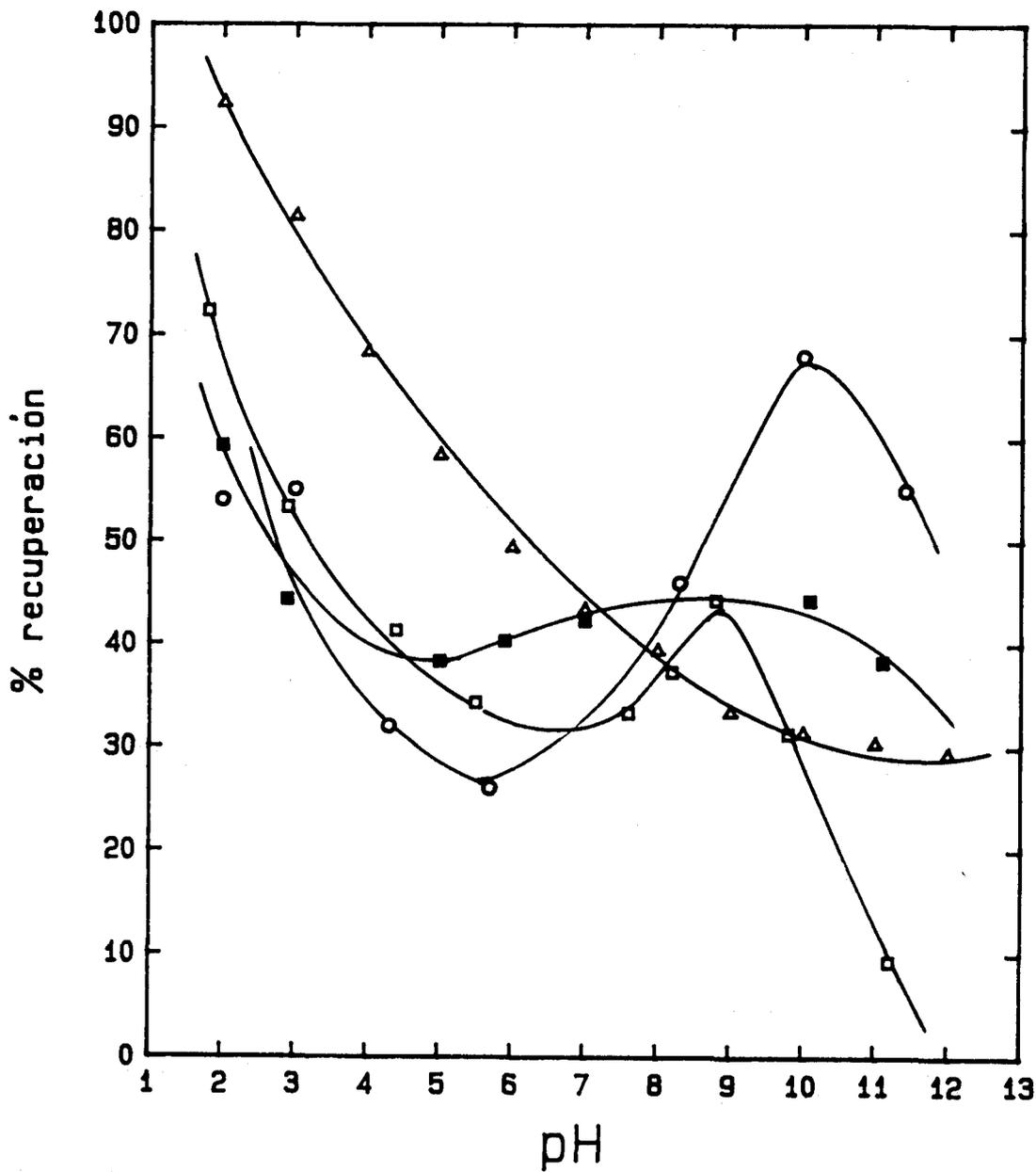


Fig. VI-19. Recuperación de la celestina en función del pH para una concentración 5×10^{-5} kmol/m³ de SDS y 10^{-2} kmol/m³ de ClNa (Δ), más 5×10^{-5} kmol/m³ de Cl₂Ca (◻), más 10^{-5} kmol/m³ de Cl₂Sr (○), más 5×10^{-5} kmol/m³ de Cl₂Sr (■).

VI. 3. DISCUSION DE RESULTADOS

Al realizar un estudio de la flotación de un mineral, son numerosos los factores a tener en cuenta, entre los que debemos de contemplar no sólo aspectos científicos del problema, sino otros de carácter fundamentalmente económico, como el rendimiento del proceso, que se traduce finalmente en coste del mineral recuperado. Por supuesto, este estudio nunca será aplicable en idénticos términos al cambiar el mineral de un determinado yacimiento, con una determinada ganga, por otro perteneciente a distintas zonas de explotación en el mismo yacimiento. En definitiva, no se puede hacer un estudio de validez general, con carácter industrial, para un determinado mineral. Nunca, sin embargo, ha sido éste nuestro objetivo, sino más bien el de examinar cómo una serie de variables afectan al proceso de flotación, en el cual las propiedades de interfase juegan un papel tan fundamental.

En este sentido hemos ensayado i) la naturaleza del colector, ii) el efecto de la longitud de la cadena alquílica, iii) la concentración de colector, iv) el pH del medio, v) los efectos sobre la flotación de algunos electrolitos inorgánicos.

Los ensayos de flotación los presentamos en función de la concentración inicial de colector, en lugar de la concentración de equilibrio. En los ensayos de flotación a escala de laboratorio, la concentración de equilibrio suele ser algo menor que la inicial y, por ello, cabría pensar en que estas diferencias pudieran afectar a la interpretación de los resultados. Sin embargo, en el caso de los ensayos con tubo Hallimond, la superficie total de sólido disponible para la adsorción

es muy pequeña y por ello la concentración de equilibrio es casi idéntica a la inicial.

Una vez elegido el colector de una determinada naturaleza (cabeza polar y longitud de la cadena alquílica), los factores más importantes que han de ser ensayados son, sin duda alguna, su concentración y el pH del medio.

En las figuras VI-1-6 se muestran los resultados de nuestras experiencias de flotación realizadas utilizando como colectores los cloruros de decil-, dodecil- y tetradecilamonio, colectores que, según la información disponible, han sido poco utilizados en la recuperación por flotación de la celestina, (sólo recientemente Taha et al. (1984,85) han descrito experiencias de flotación de este mineral con estos colectores). De nuestros resultados se desprende que la recuperación de la celestina es tanto mayor cuanto mayor es la longitud de la cadena y la concentración de colector. Ambas tendencias son previsibles si recordamos que este comportamiento se sigue en la adsorción de dichos colectores sobre la superficie del mineral (Capítulo IV), y que ambos fenómenos están correlacionados (Gutierrez, 1975; Mukai et al., 1962; Gutierrez e Iskra, 1977; Natarajan e Iwasaki, 1977). Esta conducta, por otra parte, es general, tal como afirma Somasundaran (1975 a).

Según Fuerstenau et al. (1964), el aumento en la adsorción y, por tanto, en la recuperación, asociado al efecto producido por la longitud de la cadena, es debido a las atracciones laterales entre las especies adsorbidas, para formar agregados bidimensionales en la interfase sólido/líquido.

El efecto de la longitud de la cadena está a menudo limitado por la solubilidad, que disminuye

con la misma, o con la formación de precipitados insolubles entre iones del colector y los provenientes de la red cristalina del mineral en cuestión. Esto justificaría los resultados de las Figs. VI-4-6, en las que se pone de manifiesto la individualidad de cada colector, ya que hay una notable diferencia entre la recuperación obtenida con el C1DA y las obtenidas con los otros dos colectores (C2DA y C4DA), mayor entre las obtenidas entre estos dos últimos.

Perea (1981), sin embargo, ha obtenido una relación lineal entre el logaritmo decimal de la concentración necesaria para recuperar el 80 % y el número de átomos de carbono en la cadena alquílica, en el sistema fluorita/alquilsulfonatos de sodio. No obstante, el comportamiento "anómalo" obtenido con nuestros sistemas ha aparecido repetidas veces en los Capítulos precedentes y recordamos, una vez más, que la recuperación por flotación está íntimamente ligada a la adsorción en las interfase aire/disolución y sólido/disolución y, esta última, estrechamente relacionada con el potencial zeta de la interfase.

El comportamiento de la recuperación en función del pH de la disolución, es distinto de un tipo de colector a otro, según sea aniónico o catiónico, debido a que es el pH quien determina, tanto el signo como la cuantía de la carga superficial. Aún en el caso de colectores de igual signo de la cabeza polar, pero de distinta longitud de cadena, como en el caso que nos ocupa, (Figs. VI-1-3), se ponen de manifiesto las individualidades que antes comentábamos. En todo caso, es de destacar el crecimiento de la recuperación a medida que el pH es más básico (excepto a valores extremos), lo que puede explicarse como debido a la contribución electros-

tática, ya que la carga superficial se hace cada vez más negativa cuando aumenta el pH (Caps. III, IV). En segundo lugar, observamos que para toda la serie homóloga estudiada se obtiene un máximo en la zona de pH comprendida entre 9 y 11. Debemos recordar, a este respecto, que a pH=10.65, la concentración de iones $R-NH_3^+$ es igual a la de moléculas neutras (Cap. II) y, en estas condiciones, existen máximos en otras propiedades conectadas con la flotación, como por ejemplo, los ángulos de contacto (Smith, 1963; 1973; Buckenhan y Rogers, 1954; Zorin et al., 1979), en la adsorción en la interfase sólido/líquido (Cap. IV de esta Memoria), en la adsorción en la interfase aire/disolución (Perea 1981).

A pHs muy básicos, por encima de 11, tiene lugar una disminución brusca de la recuperación, tanto más acusada cuanto menor es la longitud de la cadena, (Fig. VI-6). Este efecto fué puesto de manifiesto por Roche (1973), empleando fluorita, y puede ser debido a la acción depresora de la amina neutra, además de a la práctica desaparición de iones presentes en la disolución (Bruque 1977), que son los responsables de la recuperación. En opinión de Plante (1947), sin embargo, los iones alquilamonio serían los responsables de la recuperación de sistemas análogos al nuestro hasta pH=10, y para valores de pH mayores serían estos iones y las moléculas de amina neutra los responsables de la recuperación.

A concentraciones medias, la baja recuperación que se obtiene para valores bajos del pH podemos atribuirle, por una parte, a los valores menos negativos, o incluso positivos, del potencial zeta, y por otra, como afirman Sutherland y Wark (1955), a la posible competencia de los iones H^+ y $R-NH_3^+$ por los iones $SO_4^{=}$ de la red.

Por otra parte, en la Fig. VI-20 hemos representado la presión superficial para los cloruros de alquilamonio en función del logaritmo de la concentración de colector a pH=6.5 y con 10^{-2} kmol/m³ de ClNa. Es de destacar la correlación existente entre la presión superficial y la recuperación de mineral (Fig. VI-5), por cuanto que ambos parámetros presentan análoga dependencia con la concentración de colector en disolución.

De las anteriores Figuras se desprende que un aumento en la presión superficial de 20 mN/m sería suficiente para provocar una alta recuperación de mineral.

En conjunto, los resultados experimentales de flotación de celestina con los tensioactivos catiónicos ensayados, podrían interpretarse a través de la acción combinada de los efectos de la doble capa eléctrica en la interfase celestina/disolución y de la adsorción en dicha interfase, así como en la aire/disolución, de dichos tensioactivos. El estado de carga eléctrica interfacial, determinado por el pH de la disolución (Cap. III), así como las interacciones de tipo no-electrostático, debidas a los grupos C-H₂ de las cadenas hidrocarbonadas, deciden, en la práctica, las condiciones de flotación en las distintas condiciones experimentales, sin olvidar que dicho fenómeno es el resultante, en definitiva, de interacciones entre tres interfaces.

En lo que respecta a la flotación con colectores aniónicos, hemos elegido las sales sódicas de los ácidos n-sulfónicos por ser compuestos que, salvo la cabeza polar, son idénticos a los catiónicos empleados, para así poder hacer comparaciones referentes al mecanismo de adsorción.

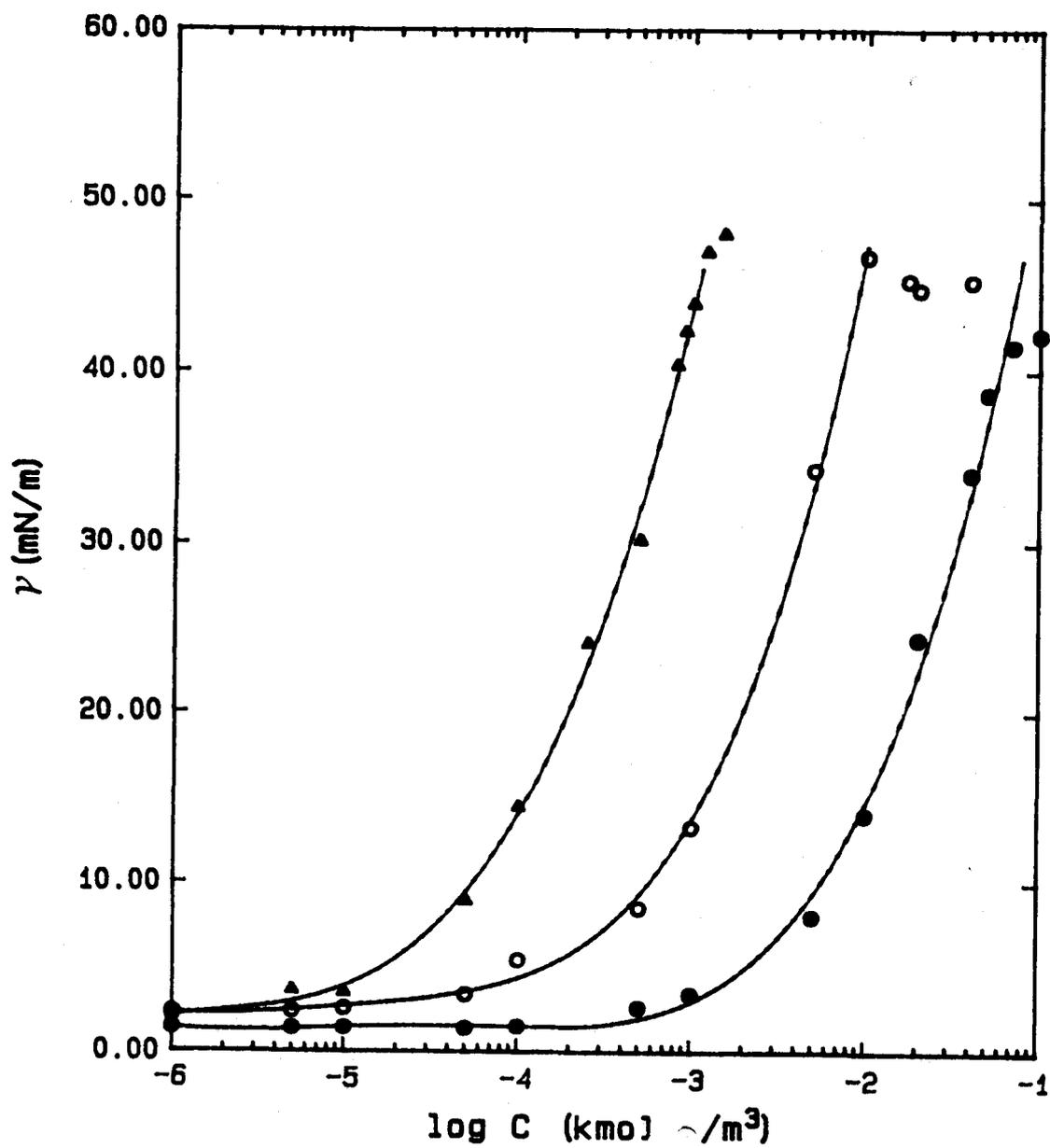


Fig. VI-20. Presión superficial en función del logaritmo de la concentración de: ● C1DA, ○ C2DA y ▲ C4DA.

En la Fig. VI-10 se representa la recuperación en función del logaritmo de la concentración de colector para las tres longitudes de cadena ensayadas con los sulfonatos. Destacamos el hecho de que ni para el de 14 ni para el de 16 átomos de carbono en la cadena se obtienen recuperaciones significativas. La máxima recuperación obtenida para el tensioactivo de 14 átomos de carbono en la cadena, obtenida a una concentración de 10^{-4} kmol/m³, es el 16 %; ello puede ser debido a la precipitación de la sal insoluble formada con el anión y el Sr²⁺ proveniente de la red, y la consiguiente desaparición de los aniones en disolución. Ello evidencia, una vez más, las causas ya mencionadas de la imposibilidad de medir la densidad de adsorción en la interfase sólido/líquido y los bajos valores obtenidos de la presión superficial en la interfase aire/disolución, comparados con los obtenidos con el dodecilsulfonato de sodio (Fig. VI-22). Para este último colector, sin embargo, obtenemos la típica representación gráfica en forma de "S" (Fig. VI-10), alcanzándose una recuperación prácticamente del 100 % a una concentración de 10^{-4} kmol/m³.

En la Fig. VI-11 se muestra cómo la recuperación decrece a medida que aumenta el pH (justo al contrario de lo que ocurre con las aminas). A bajas concentraciones (5×10^{-6} y 10^{-5} kmol/m³), prácticamente la recuperación no se ve afectada por el pH, permaneciendo por debajo de un 10 %; sin embargo, para concentración de 5×10^{-5} kmol/m³, obtenemos a pH = 2 una recuperación del 80 %, disminuyendo ésta bruscamente al pasar a pH = 3. Recordemos que el PCN se encuentra en torno a este valor de pH (Cap. III). A medida que aumentamos la concentración, esta caída es menos brusca, llegando a producirse, para la más alta concentración estudiada, 10^{-4} kmol/m³, a valores de pH bastante lejos del PCN. Mukai et al. (1962)

han mostrado que la flotabilidad de las partículas de mineral aumenta con el incremento del cociente $\frac{[R^-]^3}{[OH^-]}$, donde R^- es un colector aniónico, lo que justifica el efecto observado del pH sobre la flotación.

Hemos utilizado también un colector análogo a este último, el SDS, y si análogos son en su longitud de cadena y signo del grupo polar, análogo es también el efecto que produce en la recuperación por flotación de la celestina; cabe esperar, sin embargo, un mayor efecto del SDS por tener el mismo grupo polar que el anión de la red. Y efectivamente, así ocurre, aunque en pequeña cuantía, como se muestra en la Fig. VI-20, en la que representamos para las tres clases de colectores empleados con 12 átomos de carbono en la cadena alquílica, C2DA, DSS y SDS, a una concentración 5×10^{-5} kmol/m³ las curvas de recuperación en función del pH.

Por otra parte, la adsorción de colector en el valor del pH correspondiente al PCN es tanto más importante cuanto mayor es el término de interacción química. Por lo tanto, a partir de los ensayos de flotación es posible conocer de forma cualitativa, en qué casos la interacción de tipo químico es o no despreciable (Cases, 1970; Degoul y Cases, 1973). La alta recuperación obtenida en torno al PCN, incluso para concentraciones pequeñas de colector, (Figs. VI-12,14), aunque en mayor medida para el SDS que para el DSS, muestran que la interacción es fundamentalmente de tipo químico para estos compuestos. Esta interacción es suficientemente fuerte como para inhibir, en un amplio intervalo de pH, la repulsión electrostática entre la cabeza polar del colector y la superficie del mineral. Una interacción de este tipo se ha encontrado en los sistemas casiterita/do-

decil sulfonato de sodio (Degoul, 1973), calcita/lauril sulfonato (Fuerstenau y Miller, 1967; Smani et al., 1975), fluorita /dodecil sulfato de sodio (Shergold, 1972) y barita/dodecil sulfato de sodio (Cumming y Schulman, 1959).

Debemos recordar que, de acuerdo con Fuerstenau y Miller, (1967) y Fuerstenau et al. (1974), si la precipitación de la sal formada entre el anión y el catión proveniente de la red fuese un requisito indispensable para que se produjese la flotación, debería existir un paralelismo entre el $-\log$ de la concentración necesaria para flotar un determinado tanto por ciento y el pK de los alquilsulfonatos o alquilsulfatos de estroncio ^{ps} en función del número de átomos de carbono en la molécula. Según nuestras tesis, la precipitación de la sal en el seno de la disolución, no sólo no es un requisito para la flotación, sino que, en la certeza de que aquella se produce, observamos que no hay una recuperación apreciable con las cadenas de 14 y 16 átomos de carbono. En este sentido, Perea (1981) ha observado que no existe un tal paralelismo entre las representaciones antes dichas en el sistema fluorita/n-alquilsulfonato.

Refiriéndonos al cloruro de dodecilamonio, al comparar la recuperación en función del pH para una concentración 5×10^{-5} kmol/m³ con las en las mismas condiciones, sólo que con DSS y SDS (Fig. VI-21), observamos a que esta baja concentración no podemos considerar despreciable la recuperación en torno al punto de carga nula del C2DA, aunque es notablemente inferior al caso de los colectores aniónicos, lo que confirma las tesis mantenidas a lo largo del presente trabajo y que proponen dos mecanismos de colección distintos para ambos tipos de

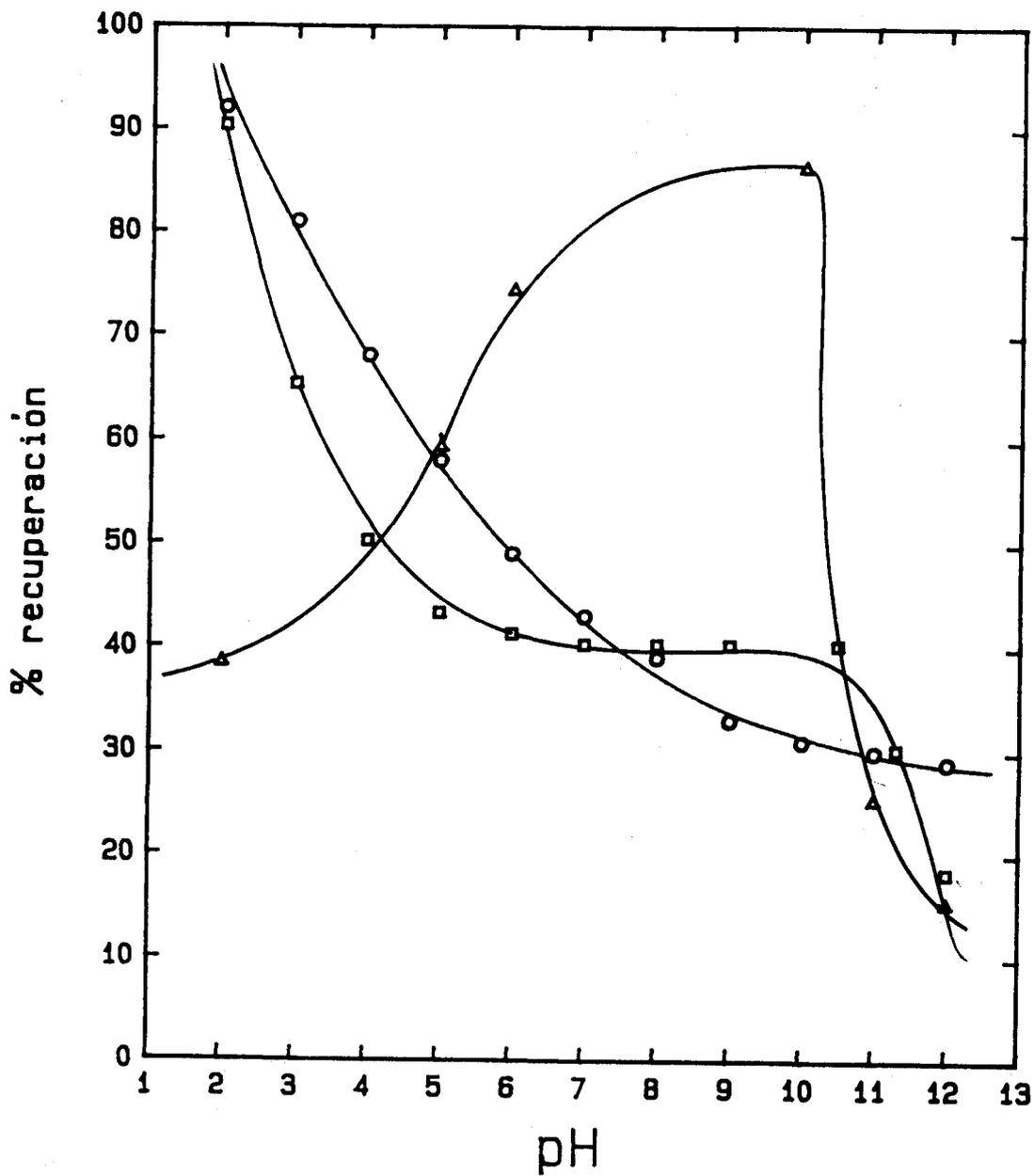


Fig. VI-21. Recuperación de la celestina en función del pH para una concentración 5×10^{-5} kmol/m³ de los distintos colectores utilizados de doce grupos C-H₂ en la cadena alquílica: Δ C2DA, \square DSS y \circ SDS.

tensioactivos, catiónicos y aniónicos. Deben, en principio, su capacidad de colección (de adsorción) a una interacción de tipo mixto, físico y químico, aunque en diferente grado, es decir, mientras para los aniónicos suponemos principalmente una interacción de tipo químico, no podemos ignorar una contribución debida a una interacción electrostática, puesta de manifiesto por el hecho de una notable recuperación por debajo del punto de carga nula. Contrariamente ocurre con los catiónicos, en los que predomina la interacción electrostática ya que hay más adsorción cuanto más negativa es la superficie, (salvo la singularidad existente para pH 11), existiendo también, aunque en menor cuantía que el caso de los aniónicos, una considerable recuperación en torno al PCN, e incluso cuando la superficie se hace positiva.

En último lugar analizaremos la recuperación obtenida por flotación utilizando como colector oleato sódico (Fig. VI-15,16).

Los colectores del tipo ácido graso o carboxílicos son los comúnmente usados en la flotación de minerales del tipo semisolubles, tales como fluorita, barita, schelita y celestina. Es con mucho el colector tradicionalmente empleado en la flotación de celestina (Falconer y Krawford, 1954; Bahr, 1975; Clement et al., 1973; Taha et al., 1985, 1984; Glembotskii y Uvarov, 1962; Uvarov y Glembotskii, 1964; Glembotskii et al., 1961).

Será, como siempre, el pH el principal factor que determine la flotabilidad de la especie mineral, ya que influye, tanto sobre las características superficiales del mineral, (solubilidad, carga eléctrica superficial, etc.), como sobre la química del adsorbato en disolución, condicionando especialmente su hidrólisis.

En el caso del oleato de sodio, se debe tener en cuenta que la disminución de pH conduce a la formación de ácido oléico (Cap. II), el cual, debido a su baja solubilidad, puede precipitar en forma de fina dispersión. Por otra parte se admite (Goddard, 1968) que la formación de especies complejas en el intervalo de valores intermedios del pH, debido a la asociación de moléculas neutras de ácido graso y de iones, puede ser determinante del fenómeno de flotación, ya que, como afirman Kulkarni y Somasundaran, (1975) son mucho más activadoras de la superficie que otras formas de oleato.

Según se desprende de nuestros resultados experimentales, existe una gama de valores de pH en los que la recuperación es alta a bajas concentraciones de colector. Así, con una concentración de 10^{-5} kmol/m³ se obtienen recuperaciones cercanas al 90 % para pHs por encima de 6, hasta 11, a partir del cual la recuperación decrece bruscamente, obteniéndose un 10 % de recuperación a pH = 11.8. Para valores más bajos de la concentración se obtiene la máxima recuperación en el intervalo de pH entre 7 y 9.

Así pues, se pone de manifiesto que la acción conjunta de moléculas neutras y especies iónicas de colector produce una excelente acción colectora. Un mecanismo análogo explica los máximos de recuperación obtenidos a pH aproximadamente 10.5 empleando las sales de alquilamonio como colector. Los resultados experimentales obtenidos por Kulkarni y Somasundaran (1975) en la flotación de hematita, en función del pH empleando distintas concentraciones de oleato; muestran también máximos de recuperación en el rango de pH en que la mitad del oleato está en forma neutro, lo que induce nuevamente a pensar en la existencia de complejos ionomoleculares, fuertemente activadores.

La falta de recuperación para valores muy básicos del pH y pequeñas concentraciones, podría deberse, por una parte, a la acción competitiva de los iones OH^- frente a los iones oleato, que impedirían su fijación en la superficie; por otra parte, la carga superficial es fuertemente negativa (Cap. III) en estas condiciones, lo cual contribuye a favorecer la repulsión entre la superficie y los aniones de colector. Recientemente Kulkarni y Somasundaran (op. cit.), han descrito la existencia de una fuerte correlación entre grado de recubrimiento y recuperación de la hematita, con el pH, así como una disminución de la tensión superficial dinámica de las disoluciones de oleato potásico. La rápida caída de la recuperación para valores bajos de pH (Fig. VI-15) se puede atribuir a la desaparición progresiva de iones oleato, como afirman Plitt y Kim (1974), y a la adsorción competitiva de iones Cl^- del regulador de pH, que impide la adsorción del colector; también hay que pensar en un aumento de la solubilidad de la celestina en estas condiciones, que hace a la superficie inestable y poco apta para fijar los reactivos.

Finalmente, hemos investigado uno de los puntos de la teoría de Taggar de la depresión, según la cuál, "la presencia en el sistema de un ión común al mineral podría afectar la adsorción del colector, bien por adsorberse preferentemente, o por precipitación de la sal formada con el ión colector y el contraión correspondiente existente en disolución".

La primera de estas razones podría ser la causa de la menor recuperación obtenida cuando se adiciona SO_4Na_2 en los ensayos de recuperación con C2DA (Fig. VI-17), ya que, según la Fig. III-7, la adición de este electrolito hace más negativa la superficie, lo que de-

biera provocar una mayor adsorción y por ende una mayor recuperación.

En esta misma línea, se ha investigado el efecto de la adición de cloruro cálcico, utilizando como colector DSS. No se observa ninguna alteración respecto a los resultados obtenidos empleando únicamente DSS. Cuando ponemos en disolución Cl_3Al , el catión Al^{3+} forma con el tensioactivo iónico una sal insoluble que precipita desde la disolución, retirando de la misma los aniones DSS, responsables de la flotación.

También hemos ensayado el efecto del Cl_2Ca y Cl_2Sr , sobre la recuperación con SDS. Se observa, Fig. VI-19, que a pHs bajos estos electrolitos tienen un marcado efecto depresor sobre la flotación, debido a la precipitación de las sales correspondientes formadas con los cationes Ca^{2+} y Sr^{2+} . Pero para un pH ligeramente básico actúan como activadores de la recuperación, debido a que son capaces de adsorberse competitivamente con los iones OH^- , provocando una disminución del carácter negativo de la superficie. En definitiva los factores que intervienen en este mecanismo son, por una parte, la adsorción del SDS, de naturaleza esencialmente química sobre la superficie, potenciada por una contribución electrostática debido al carácter positivo o poco negativo de la superficie del mineral. De otra parte el efecto depresor de estos cationes (Ca^{2+} y Sr^{2+}) a pH bajos se debería a la precipitación del compuesto formado con el SDS. Por último, a pHs neutros y básicos, los cationes antes mencionados provocarían, en adsorción competitiva con los OH^- , una disminución del carácter negativo de la superficie por adsorberse sobre una superficie muy negativa en dichas condiciones de pH y no formarse las sales insolubles. La caída de la recuperación a pHs superiores a 11 puede ser debida a la formación de hidróxido de

estroncio en dichas condiciones, que precipitaría sobre la superficie.

VII. CONCLUSIONES

VII. CONCLUSIONES

Como resumen de lo anteriormente expuesto, se pueden considerar las siguientes conclusiones y aportaciones:

1. Se han introducido modificaciones en el dispositivo de medida de potencial de flujo, que lo hacen más versátil y operativo. En especial, la utilización de una unidad de adquisición de datos, gobernada mediante ordenador, ha permitido la detección de potenciales en condiciones de elevada conductancia del sistema, así como su almacenamiento y procesado.
2. Se ha diseñado y construido un dispositivo experimental, totalmente automatizado, para medida de tensión superficial. Asimismo, se ha puesto a punto un método operativo especialmente adecuado para disolu-

ciones de tensioactivos, que elimina los inconvenientes derivados de la existencia de efectos de envejecimiento en la interfase.

3. El signo del potencial zeta de la celestina en disolución acuosa es negativo para valores de pH superiores a 2.8 (punto de carga nula), haciéndose menos negativo para mayores tiempos de acondicionamiento, hasta alcanzar un valor estacionario para tiempos del orden de 12 horas.
4. Los iones H^+ y OH^- , así como los constituyentes de la red cristalina, Sr^{2+} y SO_4^{2-} , son determinantes del potencial, por cuanto que activan el estado de carga eléctrica de la interfase, llegando a invertir el signo del potencial zeta los positivos y elevándolo considerablemente los iones OH^- y SO_4^{2-} .
5. Se ha comprobado el carácter indiferente frente a la doble capa eléctrica del $ClNa$, ya que su adición a la disolución provoca sólo ligeros cambios en el potencial zeta, por compresión simple de dicha doble capa.
Los electrolitos divalentes CO_3Na_2 y Cl_2Ca manifiestan mayor afinidad por la superficie, aumentando la carga interfacial global de las partículas. Este efecto es más acusado en el caso de electrolitos de catión trivalente (Al^{3+}) o tetravalente (Th^{4+}), siendo más intensa la adsorción de estos iones de pequeño radio y elevada carga, en el plano interior de Helmholtz de la doble capa eléctrica.
6. La adición de tensioactivos aniónicos, tipo alquilsulfonato, provoca un aumento, en valor absoluto, del

potencial zeta, siendo el efecto más acusado cuanto mayor es el pH, la concentración de tensioactivo y la longitud de las cadenas hidrocarbonadas de los mismos.

Un efecto análogo, aunque cuantitativamente más intenso, se ha observado en el caso del dodecilsulfato de sodio.

El oleato sódico provoca, asimismo, una elevación del potencial zeta, siendo ésta mayor que la debida a la adición de los anteriores tensioactivos.

7. La adición de tensioactivos catiónicos, tipo alquilamonio, provoca una modificación en el potencial zeta, en el sentido de hacerlo más positivo a medida que aumenta la concentración de los mismos.
8. El punto de inversión del signo de ζ se desplaza hacia pHs más bajos a medida que aumenta la concentración de los tensioactivos aniónicos, y hacia mayores valores del pH en el caso de los catiónicos. Este comportamiento de acuerdo con los criterios de Osseo-Asare y Fuerstenau, permite asegurar la existencia de una interacción suplementaria, no electrostática, entre la cabeza polar del colector y la superficie del mineral.
9. De la forma y disposición de las isotermas de adsorción de los iones dodecilsulfonato y dodecilsulfato sobre la celestina, se concluye que, en la zona de menores densidades de adsorción, ésta tiene lugar sobre los sitios energéticamente más activos, mediante interacciones de tipo mixto, es decir, interacciones químicas entre los aniones de tensioactivo y la superficie, con carga de signo opuesto, y

físicas, de tipo electrostático. Cuando la densidad de adsorción aumenta, la interacción entre las cadenas alquílicas es cada vez más importante, siendo este factor el que determina el cambio de tendencia en las isothermas. Finalmente, la precipitación de la sal de estroncio del tensioactivo justificaría el tramo casi vertical de dichas isothermas.

10. Las isothermas de adsorción de los cloruros de alquilamonio presentan una forma semejante a la obtenida con los tensioactivos aniónicos. Sin embargo, la cantidad adsorbida es ahora mayor en la zona de menores densidades de adsorción, debido a que la contribución electrostática a la interacción entre la cabeza polar y la superficie mineral es positiva. La adsorción es asimismo mayor para el tensioactivo de mayor longitud de cadena hidrocarbonada, disminuyendo a medida que aumenta la temperatura, como corresponde a un mecanismo de adsorción predominantemente físico.

Las concentraciones de equilibrio a las que se produce el tramo vertical de las isothermas son sensiblemente inferiores a las correspondientes micelares críticas, lo que, de acuerdo con Cases, implica la formación de una fase condensada (cambio de fase) para tales concentraciones, que correspondería al tensioactivo "precipitado" sobre la superficie.

11. Las isothermas de adsorción en la interfase celestina/disolución, de los tensioactivos aniónicos y catiónicos estudiados, pueden considerarse como pertenecientes al grupo S de la clasificación general de Giles. Ello implica una dependencia de la energía de activación del adsorbato con su concen-

tración en la capa adsorbida, lo que indica adsorción cooperativa. Al ser alta la densidad de adsorción y por el carácter hidrofílico del sustrato, cabe pensar en una adsorción con alto grado de empaquetamiento, con las moléculas orientadas en posición vertical. Esta hipótesis quedaría apoyada por el hecho de que un aumento en la longitud de la cadena de tensioactivo adsorbido siempre se traduce en un desplazamiento de la isoterma hacia menores concentraciones de equilibrio, es decir, en un incremento en la densidad de adsorción, que cabe atribuirlo exclusivamente a un aumento en la interacción lateral entre las cadenas.

12. De los valores obtenidos del calor isostérico de adsorción, q_{st} , evaluado en el intervalo de temperaturas entre 298, y 323 K, se desprende que la energética asociada a la adsorción de ambos tipos de tensioactivos ensayados, en la zona de $\Gamma_m > 0.3-0.5$ mol/g, es la típica de interacciones de cohesión intermolecular. El incremento de q_{st} para densidades de adsorción superiores a dicho valor es del orden de -4 kJ/mol para el ClDA y el SDS, valor análogo a los citados en la bibliografía para la entalpía de micelización de estos tensioactivos. Puede suponerse, por consiguiente, que, desde el punto de vista energético, el proceso de adsorción en dicho rango de valores de Γ_m es similar al de formación de micelas en el seno de la disolución.
13. La tendencia mostrada por las curvas que dan la variación global de entropía en el proceso de adsorción (adsorción más dilución) podría deberse a la existencia de dos procesos simultáneos, de creación

de una estructura ordenada de moléculas de tensioactivo sobre la superficie, y de destrucción de la estructura del agua en la interfase sólido/líquido y en torno de las cadenas hidrocarbonadas. El primero predominaría en la zona de bajas densidades de adsorción, de forma que, alcanzada una cierta estructura (la correspondiente a $\Gamma_m = 0.5 \text{ mol/g}$), los efectos de ordenación por adsorción en multicapas y desorganización de la estructura del agua asociada a las moléculas de tensioactivo en disolución se suman, obteniéndose un cambio de entropía (negativo), que permanece sensiblemente constante durante el resto del proceso de adsorción.

14. Las isoterma de adsorción, en la interfase aire/disolución, de los tensioactivos iónicos ensayados son del tipo Langmuir. En el caso de las correspondientes a los cloruros de alquilamonio, se obtienen mayores densidades de adsorción para los compuestos de mayor longitud de cadena molecular. Con los alquilsulfonatos, esta tendencia se mantiene, aunque en el rango de concentraciones ensayado, es posible obtener las mayores densidades de adsorción con el compuesto de doce átomos de carbono en la molécula. Esto último es debido a la presencia de ClNa en la disolución, lo que hace disminuir la CMC, siendo éste más acusado en el caso de los compuestos de mayor longitud de cadena.
15. Se ha propuesto una expresión para el término π^S (contribución a la presión superficial debida a la cohesión por fuerzas de Van der Waals entre cadenas) de la ecuación de estado para monocapas en la interfase aire/disolución propuesta por Davies. Con él se

obtiene una ecuación de estado que describe mejor nuestros resultados experimentales que las ecuaciones propuestas por Davies y Tajima. Estas últimas, aunque predicen bien la presión superficial para las menores áreas moleculares, subestiman el término de cohesión a mayores valores de dichas áreas, siendo este término especialmente relevante en las condiciones experimentales empleadas, de una elevada fuerza iónica de la disolución.

16. La energía libre estándar de adsorción de los tensioactivos iónicos empleados es una función lineal del número de átomos de carbono en la cadena alquílica, siendo la contribución media a la misma por grupo C-H₂, del orden de 500 cal/mol.
17. La recuperación de celestina, por flotación, empleando como colectores los cloruros de alquilamonio, es tanto mayor cuanto mayor es la longitud de la cadena alquílica y la concentración de colector. La recuperación es mayor a medida que el pH es más básico, excepto a valores extremos del mismo, obteniéndose los valores más altos de recuperación en el entorno de pH 8-10. Para valores superiores se produce una brusca caída de la misma, tanto más acusada cuanto menor es la longitud de la cadena, por ser en estos casos cuando existe en mayor concentración la forma neutra de la amina en disolución.
18. No se obtienen recuperaciones significativas del mineral cuando se emplean como colectores tetradecil y hexadecilsulfonato de sodio. Con dodecilsulfonato, sin embargo, se obtiene una recuperación cercana al 100 % para concentraciones relativamente bajas

(5×10^{-5} kmol/m³, a pH 6). Por otra parte, a medida que aumenta el pH, empleando este mismo colector, la recuperación decrece, siendo de destacar que cuando la concentración de colector es 10^{-4} kmol/m³, se obtienen altos valores de recuperación en un rango muy amplio de pH, cayendo esta bruscamente cuando el pH es extremadamente básico. El efecto del dodecil-sulfato sódico sobre la recuperación, en función del pH, es análogo al obtenido con el dodecilsulfonato, salvo que con aquel, las recuperaciones obtenidas son ligeramente mayores que con este último.

19. La alta recuperación obtenida en torno al PCN, empleando tensioactivos aniónicos como colectores, incluso para concentraciones pequeñas de los mismos, muestran que la interacción colector-mineral es fundamentalmente de tipo químico para estos compuestos. Esta interacción es suficientemente fuerte como para inhibir, en un amplio intervalo de pH, la repulsión electrostática entre la cabeza polar del colector y la superficie del mineral. Aunque notablemente inferior a la obtenida con los tensioactivos aniónicos, tampoco es despreciable la recuperación, en dicho punto, obtenida con los cloruros de alquilamonio, lo cual confirma las tesis mantenidas en el presente trabajo, sobre la existencia de un mecanismo, de tipo mixto, de colección para ambos tipos de tensioactivos iónicos.
20. De los ensayos de flotación con oleato sódico se desprende la gran capacidad de colección de este compuesto químico para minerales que, como la celestina, pertenecen al grupo de los "semisolubles". El pH es el principal factor que determina la flota-

bilidad de esta especie mineral, por cuanto que influye, no solo sobre las características superficiales del mismo, sino sobre la química del adsorbato en disolución, condicionando especialmente su hidrólisis.

En conjunto, los resultados experimentales de flotación de celestina con los tensioactivos iónicos ensayados, podrían interpretarse a través de la acción combinada de los efectos de la doble capa eléctrica en la interfase celestina/disolución (Capítulo III) y de adsorción en dicha interfase (Capítulo IV), así como en la aire/disolución (Capítulo V), de dichos tensioactivos. El estado de carga eléctrica interfacial, determinado por el pH de la disolución, así como las interacciones de tipo no-electrostático, debidas a los grupos C-H₂ de las cadenas hidrocarbonadas, deciden en la práctica, las condiciones de flotación en las distintas condiciones experimentales, sin olvidar que dicho fenómeno es el resultante, en definitiva, de interacciones entre tres interfases.

VIII. BIBLIOGRAFIA

VIII. BIBLIOGRAFIA

ADDERSON, J.E. y TAYLOR, H., 1964. The effect of temperature on the critical micelle concentration of dodecylpyridinium bromide. *J. Colloid Sci.*, 19(6): 495-500.

APLAN, F.F. y FUERSTENAU, D.W., 1962. Principles of nonmetallic mineral flotation, in "Froth flotation", 50th An. Vol., D.W. Fuerstenau, Ed., AIME, New York, pp. 170-214.

BAHR, A., 1975. Zum Flotationsverhalten feiner und feinstkorniger Erdalkaliminerale.
Freiberg Forschungsh. A, A 544:123-140

BALL, B. y FUERSTENAU, D.W., 1971. Thermodynamics and adsorption behaviour in the quartz/aqueous surfactant system.
Discuss. Faraday Soc., 52: 361-371.

BARTHOLOME, E. y SCHAFFER, K., 1950. Zur physikalisch-
chemischen Kennzeichnung von Netzmitteln.

Melliand-Textilher 31:487-489

BIKERMAN, J.J., 1940.

Trans. Faraday Soc. 36: 154

BLAZY, P., CASES, J.M. y HOUOT, R., 1964a. Comportement
physico-chimique différentiel des surfaces de la
fluorine et de la barytine.

D.R. Acad. Sci., Sect. D, 258: 250-252.

BLEIER, A., GODDARD, E.D. y KULKARNI, R.D., 1977.

Adsorption and critical flotation conditions.

J. Colloid Interface Sci., 59(3): 490-504.

BOCRIS, J. O'M. Y REDDI, A.K.N., 1979. Electroquímica
Moderna. Reverté S.A. Barcelona.

BOUCHER, E.A., GRINCHU, T. y ZETTLEMOYER, A.C., 1967.

J. Colloid Interface Sci 23:600

BRADY, A.P., 1949. Surface tensions of aqueous
solutions of two foam fractionated detergents.

J. Phys. Chem., 53: 56-66.

BRIGGS, D.K., 1928.

J. Phys., Chem. 32:641

BROOKS, J.H. y PETHICA, B.A. 1964. Properties of ionized
monolayers. Parts. 6. Film pressures for ionized spread
monolayers at the heptanewater interface.

Trans. Faraday Soc., 60: 208-215.

BRUNAUER, S., 1944. Physical adsorption of Gases and vapours. Oxford Univ. Press. London.

BRUQUE, J.M., 1977. Estudio sobre las propiedades de interfase del sistema fluorita-disolución acuosa y su aplicación a la flotación. Tesis Doctoral, Universidad de Granada.

BRUQUE, J.M., GONZALEZ-CABALLERO, F., PARDO, G. y PEREA, R., 1982. Flotation of fluorite with n-alkylammonium chlorides. Int. J. Miner. Process. 9:75-86

BRUQUE, J.M., CABRERIZO, M., DELGADO, A. y GONZALEZ-CABALLERO, F., 1986. (enviado para su publicación a J. Phys. E scienti. instrumens)

BUJAKE, J.E. y GODDARD, E.D., 1965. Surface composition of sodium lauryl sulphonate and sulphate solutions by foaming and surface tension. Trans. Farady Soc., 61: 190-195.

BUTLER, J.N., 1964. Ionic equilibrium. A mathematical approach. Addison-Wesley Publi. Co., Inc., London.

CARTA, M., CICCU, R., DEL FA, C., FERRARA, C., CHIARI, M. y MASSACCI, P., 1970. The influence of the surface energy structure of minerals on electric separation and flotation. IXth Int. Miner. Process. Congr., Prague, Vol. 1, pp. 47-58.

- CARTA, M., CICCU, R., DEL FA, C., FERRARA, C., CHIANI, M. y MASSACCI, P., 1973. Improvement in electric separation and flotation by modification of energy levels in surface layers. Xth Int. Miner. Process. Congr., London, Paper 3, pp. 1-28.
- CASES, J.M., 1967. La détermination du point de charge nulle des neosilicates en milieu aqueux. J. Chim. Phys., 64(7-8): 1101-1107.
- CASES, J.M., 1968. Les phénomènes physico-chimiques à l'interface. Application au procédé de la flottation. These Doct. es Sciences, Université de Nancy, France.
- CASES, J.M., 1970. On the normal interaction between adsorbed species and adsorbing surface. Trans. AIME, 247; 123-127.
- CASES, J.M., GOUJON, G. y SMANI, S., 1975. Adsorption of n-alkylamine chlorides on heterogeneous surfaces, in "Advances in interfacial phenomena of particulate solution/gas systems, application to flotation research". P. Somasundaran and R.B. Grieves, Eds., AIChE Symp. Ser., 71(150): 100-109.
- CASES, J.M., 1979. Tensio-active adsorption at the solid-liquid interface. Thermodynamics and influence of adsorbant heterogeneity. B. Mineral, 102 (5-6): 684-707.
- CHATTORAJ, D.K. y CHATTERJEE, A.K., 1966. Cohesive pressure of ionized monolayer and thickness of the interfacial phase. J. Colloid Interface Sc., 21: 159-169.

CHOI, H.S., 1963, Correlation of electrochemical phenomena at fluorite-solution interface with flotability of fluorite.

Can. Met. Quaterly, 2(4): 405-414.

CLEMENT, M., BRENNECKE, K. y BOUJER, J., 1973. Floatability of non-sulfidic minerals of low solubility such as barite, celestine, and fluorspar.

Erzmentall, 26(5): 225-229.

COCKBAIN, E.G., 1954. Adsorption of sodium dodecyl sulfate at the oil-water interface and application of the Gibbs equation.

Trans. Faraday Soc., 50: 874-881.

CONNOR, P. y OTTEWILL, R.H., 1971. Adsoption of cationic surface active agents on polystyrene surfaces.

J. Colloid Interface Sci., 37(3): 642-651.

COOK, M.A. y TALBOT, E.L., 1952

J. Phys. Chem. 56:412

CUMMING, B.D. y SCHULMAN, J.H., 1959. Two layes adsorption of dodecylsulfate on barium sulfate.

Australian J. Chem., 12: 413-423.

DAVIES, J.T., 1952. Application of the Gibbs equation to charged monolayers, and their desoption from the oil/water interface.

Trans. Faraday Soc., 48: 1052-1061.

DAVIES, J.T., 1956. A surface equation of state for charged monolayers. J. Colloid Sci., 11: 377-390.

DAVIES, J.T., 1968. Adsorption of long-chain ions. I. and II. Proc. Roy. Soc., A245: 417-433.

DAVIES, J.T. y RIDEAL, E.K., 1963. Interfacial phenomena. Academic Press, New York.

DAVIES, J.T. y COLLINS, A.G., 1971. solubility of Barium and Strontium Sulfates in Strong electrolytes solutions. Environmental Sci. and Techn. 5(10):1039-1043.

de BOER, J.H., 1968. The Dynamical Character of Adsorption 2nd ed. Oxford Unive. Press. London

de BRUYN, P.L., 1955. Flotation of quartz by cationic collectors. Trans. AIME, 202:291-296

de BRUYN, P.L. y AGAR, G.E., 1962. Surface chemistry of flotation, in "Froth flotation, 50th anniversary volume". D.W. Fuerstenau, Ed., AIME, New York, p. 98.

DEGOUL, P., 1973. Thermodynamique statistique de l'adsorption sur surfaces heterogenes. Application a la flottation.

These Doct. es Sciences, Université de Nancy, France.

DEGOUL, P. y CASES, J.M., 1973. La flottation des mineraux: quelques aspects de son étude fondamentale. Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 96: 3-9.

DICK, S.G., FUERSTENAU, D.W. y HEALY, T.W., 1971. Adsorption of alkylbenzene sulfonate surfactants at the alumina-water interface.

J. Colloid Interface Sci., 37(3): 595-602.

DICK, S.G., 1972. Surfactant adsorption at the oxide-water interface.

M. Sc. Thesis, University of Melbourne.

DIXON y MOSSEY, 1965. Introducción al análisis estadístico. McGraw-Hill. Mexico.

Du Nouy, 1918. J. Gen. Physiol. 1:521

DUKNIN, S.S. y DERJAGUIN, B.U., 1974. Equilibrium Double Layer and Electrokinetic Phenomena, en "Surface and Colloid Sci. vol.7, E. Matijevic Ed. J. Wiley and Sons. N. York.

ESPADA, L., JONES, M.N. y PILCHER, G., 1970. Enthalpy of micellization. II. n-dodecyltrimethylammonium bromide. J. Chem. Thermodyn., 2(1): 1-8.

EMMETT, P.H. y BRUNAUERS, S., 1937. J. Amer. Chem. Soc. 59:1553

EVERETT, D.H., 1950. Thermodynamics of adsorption. III. Analysis and discussion of experimental data. Trans. Faraday Soc., 46: 957-969.

FALCONER, S.A. y CRANFORD, B.D., 1944. Froth Flotation of Some Nonsulfide Minerals of Strategic Importance. AIME, Tec. Pub. 1744.

FOWLER, R.H. y GUGGENHEIM, E.A., 1960. Statistical thermodynamics. Cambridge University Press.

FRIDRIKSBERG, D.A., TIKHOMOLOVA, K.P. y SIDOROVA, M.P., 1979. Electrokinetic study of adsorption layers on different surfaces.

Croatia Chem. Acta, 52(2): 125-137.

FUERSTENAU, D.W., 1953. Streaming potential studies on quartz.

Thesis Doct. of Sciences. M.I.T., 100 pp.

FUERSTENAU, D.W., METZGER, P.H. y SEELE, G.D., 1957. How to use this modified Hallimond tube for better flotation testing.

Eng. Mining J., 158(3): 93-95.

FUERSTENAU, D.W. y MODI, H.J., 1959. Streaming potentials of corundum in aqueous organic electrolyte solutions.

J. Electrochem. Soc., 106(4): 336-341.

FUERSTENAU, D.W. y YAMADA, B.J., 1962. Neutral molecules in flotation collection.

Trans. AIME, 223: 50-52.

FUERSTENAU, D.W., HEALY, T.W. y SOMASUNDARAN, P., 1964. The role of the hydrocarbon chain of alkyl collector in flotation.

Trans. AIME, 229: 321-325.

FUERSTENAU, D.W., 1970. Interfacial processes in mineral/water systems.

Pure Appl. Chem., 24: 135-164.

FUERSTENAU, D.W. y HEALY, T.W., 1972. Principles of mineral flotation, in "Adsorptive bubble separation techniques", R. Lemlich, Ed., Academic Press, New York, Chap. 6, pp. 92-131.

FUERSTENAU, D.W. y WAKAMATSU, T., 1975. Effect of pH on the adsorption of sodium dodecanesulphonate at the alumina/water interface.

Discuss. Faraday Soc., 59: 157-168.

FUERSTENAU, D.W. y RAGHAVAN, S., 1976. Some aspects of the thermodynamics of flotation, in "Flotation", A.M. Gaudin Memorial Volume, M.C. Fuerstenau, Ed., AIME, New York, Vol. 1, Chap. 3, pp. 21-65.

FUERSTENAU, M.C. y MILLER, J.D., 1967. The role of the hydrocarbon chain in anionic flotation of calcite.

Trans. AIME, 238: 153-160.

FUERSTENAU, M.C., CLIFFORD, K.L. y KUHN, M.C., 1974. The role of zinc-xanthate precipitation in sphalerite flotation.

Int. J. Miner. Process., 1: 307-318.

FUERSTENAU, M.C. y PALMER, B.R., 1976. Anionic flotation of oxides and silicates, in "Flotation", A.M. Gaudin Memorial Volume, M.C. Fuerstenau, Ed., AIME, New York, Vol. 1, Chap. 7, pp. 148-196.

FURLOND, D.N. y HARTLAND, S., 1979. Wall effect in the determination of surface tension using a Wilhelmy plate. J. Colloid Interface Sci., 71(2): 301-315.

GARRELS, R.M. y CHRIST, C.L., 1967. Equilibre des mineraux et de leurs solutions aqueuses. Gautier-Villars. Paris

GAUDIN, A.M., 1957. Flotation.

2nd Ed., McGraw Hill, New York, p. 262.

GIFFORD, M.A., 1978. The effect of Contact Angle on Ring Tensiometer.

J. Colloid Int. Sci. 64(3):588-591

GILES, C.H., MACEVAN, T.H., NAKHAWANS, S.N. y SMITH, D. 1960

J. Chem. Soc. London, 3973

GILES, C.H., SMITH, D y HUITSON, A., 1974. A General Treatment and Clasification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical.

J. Colloid Int. Sci. 47(3):755-765

GILES, C.H., SMITH, D y HUITSON, A., 1974. A General Treatment and Clasification of the Solute Adsorption Isotherm. II. Experimental interpretation .

J. Colloid Int. Sci. 47(3):766-778

GILES, C.H., 1982. Historical aspects of surfactant adsorption at liquid surfaces. En "Solution Behaviour of Surfactants. Plenum Press. N. York.

GLEMBOTSKII, V.A. y UVAROV, V.S., 1963; Mechanisms of the activating actions of some water-soluble compounds on the flotation of Celestite and Anhydrite.

D.K.I. Acad. Nauk. Tadzh, SSR 6(3):25-29.

GLEMBOTSKII, V.A. y UVAROV, V.S., 1963; Alkali treatment of some minerals in solution to their flotation.

D.K.I. Acad. Nauk. Tadzh., SSR, 5(3):12-15.

GLEMBOTSKII, V.A., UVAROV, V.S. y SOLOZHENKIN, P.M., 1961.
Some data of Celestine flotation. Invest. Acad. Nauk.
Tadzh. SSR., 1:51-56.

GODDARD, E.D. y BENSON, G.C., 1957. Conductivity of
aqueous solutions of some paraffin chain salts.
Canadian J. Chem., 53: 986-991.

GODDARD, E.D., HOEVE, C.A.J. y BENSON, G.C., 1957. Heats
of micelle formation of paraffin chain salts in water.
J. Phys. Chem., 61: 593-598.

GODDARD, E.D. y SOMASUNDARAN, P., 1976. Adsorption of
surfactants on mineral solids.
Croatica Chem. Acta, 48(4): 451-461.

GONZALEZ-CABALLERO, F., PARDO, G. y BRUQUE, J.M., 1976.
Zeta potential of fluorite in aqueous solutions of
inorganic electrolytes.
An. Quim., 72(4): 345-348.

GONZALEZ -CABALLERO, F., BRUQUE, J.M., PARDO, G. y
PEREA, R., 1980. On the adsorption of n-alkylammonium
chlorides at fluorite/solution interface.
Int. J. Miner. Process., 7: 79-88.

GORALCZYK, D., 1978. Thermodynamic characteristics of
adsorption process of some alkylpyridinium chlorides at
the aqueous solution-air interface.
Roczniki Chemii, 52: 417-422.

- GOUJON, G., CASES, J.M. y MUTAFTSCHIEV, B., 1976. On the adsoption of n-dodecylammonium chloride on the surface of synthetic calcite.
J. Colloid Interface Sci., 56(3): 587-595.
- GRABOWSKA, A., 1978. Adsorption of n-octyl and n-decyl alcohols from mixed solvents at the air/water interface. Part. I.
Roczniki Chemii, 52: 781-786.
- GRAHAME, D., 1947. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity.
Chem. Rev., 41: 441-501.
- GREGG, S.J. y SING, K.S.W., 1967; "Adsorption, surface area and porosity". ACADEMIC PRESS, LONDON.
- GRIFFITHS, J., 1985; Celestite: new production and processing developments.
Industrial Minerals, November, 21-35.
- GUTIERREZ, C., 1976. Influence of previous aeration in water or heating in air of ilmenite on its flotation with oleic acid.
Int. J. Miner. Process., 3: 247-256.
- GUTERREZ, C. e ISKRA, J., 1977. The action of neutral oleic acid in the flotation of hematite.
Int. J. Miner. Process., 4: 163-171.
- HALLIMOND, A.F., 1944. Laboratory apparatus for flotation tests.
Mining Mag., 70: 87-90.

HALLIMOND, A.F., 1945. The role of air in flotation at great dilution.

Mining Mag., 72: 201-206.

HALSEY, G.D. y CHAMPION, W.H., 1953. Physical adsorption on uniform surfaces.

J. Phys. Chem., 57: 646-648.

HAN, K.N., HEALY, T.W. y FUERSTENAU, D.W., 1973. The mechanism of adsorption of fatty acids and other surfactants at the oxide-water interface.

J. Colloid Interface Sci., 44(3): 407-414.

HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS, 1980-1981.

61th Ed., CRC Press.

HANNA, H.S., 1968. Contribution to the flotation of phosphate ores.

Ph. D. Thesis. Ain Shams Univ., Cairo.

HANNA, H.S. y SOMASUNDARAN, P., 1976. Flotation of salt-type minerals, in "Flotation", A.M. Gaudin Memorial Volume, M.C. Fuerstenau, Ed., AIME, New York, Vol. 1, Chap. 8, pp. 197-297.

HANNA, H.S. y SALEEB, F.Z., 1980. Adsorption and wetting behavior of precipitated hydroxyapatite and francolite in contact with cationic surfactants.

Colloid Surfaces, 1: 295-311.

- HARKINS, W.P. y JORDAN, H.F., 1930; a Method for the determination of surface and interfacial tension from the maximum pull on a ring.
J. Amer. Chem. Soc. 52:1751-1772.
- HAYDON, D.A. y TAYLOR, F.H., 1960. On adsorption at the oil/water interface and the calculation of electrical potentials in the aqueous surface phase. I. Neutral molecules and a simplified treatment for ions.
Phil. Trans. Roy. Soc., A252: 225-248.
- HIDALGO, R., 1979. Aplicación de la termodinámica del no-equilibrio al estudio de los fenómenos electrocinéticos en sistemas de diferente conformación.
Tesis Doctoral, Universidad de Granada.
- HILL, T.L., 1946. Statistical mechanics of multimolecular adsorption.
J. Chem. Phys., 14: 263-267; 441-452.
- HILL, T.L., 1947. Statistical mechanics of multimolecular adsorption. III. Introductory treatment of horizontal interactions.
J. Chem. Phys., 15: 767-777.
- HOUOT, R., 1968. Influence des solubilités superficielles sur la collection aux acides gras.
C.R. Acad. Sci., Sect. D, 266: 555-558.
- HUH, C. y MASON, S.G., 1965; A rigorous theory of ring tensiometry.
Colloid Polymer Sci., 253:566-580.

HUNTER, R.J. y WRIGHT, H.J.L., 1971; The dependence of electrokinetic potential on concentration of electrolyte.

J. Colloid Int. Sci., 37(3):564.

IKEDA, S., 1977. On the Gibbs adsorption equation for electrolyte solutions.

Bull. Chem. Soc. Japan, 50(6): 1403-1408.

IKEDA, S., TSUNODA, M. y MAEDA, H., 1978. The application of the Gibbs adsorption isotherm to aqueous solutions of a nonionic-cationic surfactant.

IKEDA, S. y OZEKI, S., 1980. The Gibbs adsorption equation for aqueous solutions containing a weak base.

Bull. Chem. Soc. Japan, 53: 1837-1841.

ISKRA, J., GUTIERREZ, C. y KITCHENER, J.A., 1973. Influence of quebracho on the flotation of fluorite, calcite, hematite and quartz with oleate as collector.

Trans. IMM, Sect. C, 28: 73-78.

IWASAKI, I., COOKE, S.R.B. y COLOMBO, A.F., 1960. Flotation characteristics of goethite.

U.S. Bureau of Mines, RI 5593, 25 pp.

JANAF Thermochemical Tables, 1978

J. Phys and Chemical Ref. Data 7(3):635-1266.

JONES, J.H., 1945. General colorimetric method for determination of small quantities of sulfonated or sulfated surface active compounds.

J. Assoc. Agr. Chemists, 28: 398-409.

JONES, M.N., PILCHER, G. y ESPADA, L., 1970. Enthalpy of micellization. III. Sodium n-dodecylsulfate and n-dodecyltrimethylammonium bromide in aqueous urea. J. Chem. Thermodyn., 2(3): 333-340.

JOY, A.S. y ROBINSON, A.J., 1964. Flotation, in "Recent progress in surface science", J.F. Danielli, K.G. Pankhurst y A.C. Riddiford, Eds., Academic Press, New York, Vol. 2, pp. 169-260.

KIM, M.K., y PLITT, L.R., 1975. Quantitative analysis of long-chain collector in aqueous solution by infrared spectroscopy.

Trans. IMM, Sect. C, 84: 128-129.

KIN, J.Y., 1970; Electrokinetic Phenomena of Barite in aqueous Solutions.

Kwangsan Hakhoe Chi. (Soul, South Korea) 7(2):60-67.

KLOCKMANN, F y RAMDOHR, P., 1961; Tratado de Mineralogía. Gustavo Gili, S.A., Barcelona.

KULKARNI, R.D. y SOMASUNDARAN, P., 1975. Kinetics of oleate adsorption at the liquid/air interface and its role in hematite flotation, in "Advances in interfacial phenomena of particulate solution/gas systems, application to flotation research". P. Somasundaran and R.B. Grieves, Eds., AIChE Symp. Ser., 71(150): 124-133.

LANGMUIR, I.J., 1916; J.A.Chem.Soc., 38:2221.

LANGMUIR, I.J., 1918; J.A.Chem.Soc., 40:1361.

LI, H.C. y de BRUYN, P.L., 1966. Electrokinetic and adsorption studies on quartz. Surface Sci., 5: 203-220.

LUKENHEIMER, K y WANTKEE, K.D., 1981; Determination of the Surface Tension of Surfactant Solutions applying the Method of Leconte du Nouy (Ring Tensiometry). Colloid and Polymer Sci., 259(3):354-366.

MANKOVICH, D.M., 1968; J. Coll. Int. Sci., 25:250.

MATIJEVIC, E. y PETHICA, B.A., 1958. The properties of ionized monolayers. Part. I and II. Trans. Faraday Soc., 54: 1382-1399.

MATIJEVIC, E., LEJA, J. y NEMETH, R., 1966. Precipitation phenomena of heavy metal soaps in aqueous solutions. I. Calcium oleate. J. Colloid Interface Sci., 22: 419-429.

MATUURA, R., KIMIZURKA, H., MIYAMOTO, S. y SHIMOZAWA, R., 1958. The study of the adsorption of detergents at a solution/air interface by radiotracer method. I. Adsorption isotherm for the solution of sodium alkyl sulfates. Bull. Chem. Soc. Japan, 31(5): 532-538.

McATEER, J.M. y KINNARD, L.M., 1964. Sodium alkane sulfonates-dependence of properties on molecular weight. IV. Int. Congr. on Surface Active Substances, Bruselas, AI, pp. 127-140.

- MILLER, J.D. y CALARA, J.V., 1976. Analysis of the surface potential developed by non-reactive ionic solids, in "Flotation", A.M. Gaudin emorial Volume, M.C. Fuerstenau, Ed., AIME, New York, Vol. 1, Chap. 4, pp. 66-86.
- MINGINS, J. y PETHICA, B.A., 1963. Properties of ionized monolayers. Part. 5. Surface potentials and pressures of insoluble monolayers of sodium octadecyl sulphate.
Trans. Faraday Soc., 59: 1892-1905.
- MISHRA, R.K., CHANDER, S. y FUERSTENAU, D.W., 1980. Effect of ionic surfactants on the electrophoretic mobility of hydroxyapatite.
Colloid Surfaces, 1: 105-119.
- MODI, H.J. y FUERSTENAU, D.W., 1960. Flotation of corundum. An electrochemical interpretation.
Trans. AIME, 217: 381-387.
- MOLYNEUX, P., RHODES, C.T. y SWARBRICK, J., 1965. Thermodynamics of micellization of n-alkylbetaines.
Trans. Faraday Soc., 61: 1043-1052.
- MORIMOTO, T., KISHI, J., OKADA, O. y KADOTA, T., 1980. Interaction of water with the surface of calcite.
Bull. Chem. Soc. Japan, 53(7): 1918-1921.
- MOROI, Y., NISHIKIDO, NO., UEHARA, H. y MATUURA, R., 1975. An interrelationship between heat of micelle formation and critical micelle concentration.
Jo. Colloid Interface Sci., 50(2): 254-264.

MOTOMURA, K., 1978. Thermodynamics studies on adsorption at interfaces. I. General formulation. J. Colloid Interface Sci., 64(2): 348-355.

MOTOMURA, K., 1980. Thermodynamics of interfacial monolayers. Advan. Colloid Interface Sci., 12: 1-42.

MOTOMURA, K., IWANAGA, S.I., HAYAMI, Y., URYU, S. y MATUURA, R., 1981. Thermodynamic studies on adsorption at interfaces. IV. Docecylammonium chloride at water/air interface. J. Colloid Interface Sci., 80(1): 32-38.

MUKAI, S., KANO, G. y MATSUBARA, T., 1959. Study on the floatability of mineral particles in the presence of surface active agents. I. Relation between adsorption of collector ion and the electrokinetic potential in flotation. Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyoto Univ., 21(1): 40-56.

MUKAI, S., KANO, G. y WAKAMATSU, T., 1962. Effects of collector ion concentrations and hydrogen ion concentrations on the floatability of non-sulphide minerals. Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyoto Univ., 24: 270-290.

MUKERJEE, P. y MYSELS, K.J., 1971. Critical micelle concentrations of aqueous surfactant systems. National Bureau of Standards, NSRDS-NBS 36.

MURAMATSU, M e INOVE, M., 1976; A radiotracer Study on Slow Hydrolysis of Sodium Dodecylsulfate in Aqueous Solution. J. Coll. Int. Sci., 55(1):8084.

NAIFU, Z. y TIREN, G., 1979. Thermodynamics of adsorption of normal aliphatic alcohols and acids at the air/aqueous solution interface. Scientia Sinica, 22(9): 1033-1044.

NAIFU, Z., 1980. Some surface thermodynamic quantities for aqueous solutions of aliphatic alcohols and fatty acids. Scientia Sinica, 23(9): 1128-1138.

NATARAJAN, K.A. e IWASAKI, I., 1977. Adsorption mechanisms of amine collectors in relation to flotation. Trans. of the Indian Inst. of Metals, 30(3): 139-151.

NILSSON, G., 1957. The adsorption of tritiated sodium dodecyl sulfate at the solution surface measured with a windowless, high humidity gas, flow proportional counter. J. Phys. Chem., 61: 1135-1142.

NIGHTINGALE, E.R., 1959; Phenomenological Theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions. J. Phys. Chem., 63:1381-1387.

NUTTING, G.C., LONG, F.A. y MARKINS, D., 1940; The Change with Time of the Surface Tension of Sodium Cetyl Sulfate and Sodium Lauryl Sulfate. J. Ame. Chem. Soc. 62:1496-1504.

OLSEN, E.D., 1975. Modern optical methods of analysis. McGraw Hill, New York, p. 217.

ORTEGA-HUERTAS, M., ARANA-CASTILLO, R y RODRIGUEZ-GALLEGO, M., 1974; Observaciones mineralógicas y geoquímicas sobre el yacimiento de Estroncio de Montevives (Granada).

Cuadernos de Geología, Universidad de Granada, 5:5-19.

OSEO-ASSARE, K. y FUERSTENAU, D.W., 1973. Sulfonate adsorption and wetting behavior at solid-water interfaces.

Croatia Chem. Acta, 45: 149-161.

OSSEO-ASARE, K., FUERSTENAU, D.W. y OTTEWILL, R.H., 1975. Mechanism of sulfonate adsorption at the silver iodide-solution interface, in "Adsorption at interfaces", K.L. Mittal, Ed., ACS Symposium Ser., No. 8, Am. Chem. Soc., Washington, pp. 63-78.

OZEKI, S., TSUNODA, M. e IKEDA, S., 1978. Surface tension of aqueous solutions of dodecyldimethylammonium chloride, and its adsorption on aqueous surfaces.

J. Colloid Interface Sci., 64(1): 28-35.

PARKS, G.A., 1965. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems.

Chem. Rev., 65: 177-198.

PADDAY, S.F. y RUSSELL, D.R., 1960; The Measurement of the Surface Tension of Pure Liquid and Solutions.

J. Coll. Int. Sci., 15:503-511.

PEREA, R., BRUQUE, J.M. GONZALEZ-CABALLERO, F. y PARDO, G., 1980. Adsorción de cloruros de n-alquilamonio en la interfase aire/disolución acuosa.

V Reunión Hispano-Portuguesa de Adsorción, Lisboa.

PEREA, R., 1981; Adsorción de tensioactivos iónicos en la interfase Fluorita/disolución y aire/disolución.

Tesis Doctoral. Universidad de Granada.

PEREA-CARPIO, R., GONZALEZ-CABALLERO, F., BRUQUE, J.M. y PARDO, C., 1983; On the adsorption of Sodium Alkylsulfonates at the Air-Aqueous Solution Interface.

J. Coll. Int. Sci., 95(2):513-522.

PEREA-CARPIO, R., BRUQUE, J.M., GONZALEZ-CABALLERO, F. y GONZALEZ-FERNANDEZ, C.F., 1986; The Adsorption of n-Alkylamonium chlorides at the Aqueous Solution/Air Interface.

J. Coll. Int. Sci., 110(1):96-101.

PETHICA, B.A., 1954. The adsorption of surface active electrolytes at the air/water interface.

Trans. Faraday Soc., 50: 413-421.

PHILLIPS, J.N. y RIDEAL, E.K., 1955. The influence of electrolytes on gaseous monolayers. II. Ionized films.

Proc. Roy. Soc., A232: 159-172.

PILCHER, G., JONES, M.N. y ESPADA, L., 1969. Enthalpy of micellization. I. Sodium n-dodecylsulfate.

J. Chem. Thermodyn., 1(4): 381-392.

PLANTE, E.C., 1947. The flotation of fluorite.
Trans. AIME, 183; 126-144.

PLITT, L.R. y KIM, M.K., 1974. Adsorption mechanism of
fatty acid collectors on barite.
Trans. AIME, 256(3): 188-193.

POBINER, H. y HOFFMAN, H.T., 1982; Spectrophotometric
Determination of Anionic Surfactants by Conversion of
the Leuco-Base of Triphenylamine Dyes.
Analytica Chem. Act., 141:419-425.

POVARENYYKH, A.S., 1972; Cristal Chemical Classification of
Mineral. Plenum Press. N.Y.

POWNEY, J., 1935. The properties of detergent solutions.
I. The influence of hydrogen ion concentration on the
surface tension of soap solutions.
Trans. Faraday Soc., 31: 1510-1521.

PRADIP y FUERSTENAU, D.W., 1983; Adsorption of Hidroxamate
on Calcite and Barite.
Colloid and Interfaces, 8:103-119.

PREDALI, J.J., 1969. Carbonates flotation with salts of
fatty acids: Role of pH and the alkyl chain.
Trans. IMM, Sect. C, 78: 140-147.

PREDALI, J.J., 1971. Adsorption des sels d'acides gras a
l'interface solide-liquide et flottation des carbonates.
These Doct. es Sciences, Université de Nancy, France.

PREDALI, J.J. y CASES, J.M., 1973. Thermodynamics of the adsorption of collectors.

Xth Int. Miner. Process. Congr., London, Pap. 33, pp. 473-492.

RALSTON, A.W., HOFFMAN, E.J., HOERR, C.W. y SELBY, W.M., 1941. Studies on high molecular weight aliphatic amines and their salts. I. Behavior of the hydrochlorides of dodecylamine and octadecylamine in water.

J. Am. Chem. Soc., 63: 1598-1601.

RALSTON, A.W. y HOERR, C.W., 1942. Studies on high molecular weight aliphatic amines and their salts. VI. Electrical conductivities of aqueous solutions of the hydrochlorides of octyl, decyl, tetradecyl, and hexadecylamines.

J. Am. Chem. Soc., 64: 772-776.

RASTOGI, M. C. y BAHADUR, N., 1977. Adsorption of cationic surface active agents at barium sulphate/solution interface.

Indian J. Chem., 15A: 486-492.

REED, R.M. y TARTAR, H.V., 1936. A study of salts of higher alkyl sulfonic acids.

J. Am. Chem. Soc., 58: 322-332.

ROCHE, M., 1973. Caracterisation de l'état de surface des fluorines et application a la flottation des minerais de fluorine du district du Tarn (Montroc- Le Burc).

These Doct. es Sciences, Université de Nancy, France.

ROMAN, R.J., FUERSTENAU, M.C. y SEIDEL, D.C., 1968. Mechanisms of soluble salt flotation. Parts. I and II. Trans. AIME, 2419(1): 56-70.

ROSEN, M.J., 1975. Relationship of structure to properties in surfactants. III. Adsorption at the solid-liquid interface from aqueous solution. J. Am. Oil Chemists Soc., 52: 431-435.

ROY, P. y FUERSTENAU, D.W., 1968. The heat of immersion of alumina into aqueous sodium dodecylsulfonate solutions.

J. Colloid Interface Sci., 26(1): 102-109.

RUBIN, A.J. y ERICKSON, S.F., 1971. Effect of coagulation and restabilization on the microflotation of illite.

Water Res., 5(7): 437-444.

SCHULMAN, J.H. y SMITH, T.D., 1953. Selective flotation of metals and minerals, in "Recent development in mineral dressing".

Inst. Ming. Metall., London, pp. 393-413.

SHERGOLD, H.L. y MELLGREN, O., 1969. Concentration of minerals at the oil-water interface: hematite-isooctane-water system in the presence of sodium dodecyl sulphate. Trans. IMM, Sect. C, 78: 121-132.

SHERGOLD, H.L., 1972. Infrared study of adsorption of sodium dodecyl sulphate by calcium fluoride (fluorite). Trans. IMM, Sect. C, 81: 148-156.

- SHINODA, K. y HUTCHISON, E., 1962. Pseudo-phase separation model for thermodynamic calculations on micellar solutions.
J. Phys. Chem., 66: 577-582.
- SHINODA, K., NAKAGAWA, T., TAMAMUSHI, B. e ISEMURA, T., 1963. Colloidal surfactants.
Academic Press, New York, pp. 31; 187-191; 227-228.
- SKRYLEV, L.D. y SAZONOVA, V.F., 1979. Effect of the hydrogen ion concentration on the thermodynamics of the adsorption of soap at the solution/air interface.
Colloid J., 41(1): 145-147.
- SMANI, M.S., BLAZY, P. y CASES, J.M., 1975. Beneficiation of sedimentary Moroccan phosphate ores.
Trans. SME/AIME, 258(2): 168-182.
- SMITH, R.W., 1963. Coadsorption of dodecylamine ion and molecule on quartz.
Trans. AIME, 226: 427-433.
- SMITH, R.W., 1973. Effect of amine structure in cationic flotation of quartz.
Trans. AIME, 254: 353-357.
- SMITH, R.W., HADDENHAM, R. y SCHROEDER, C., 1973. Amphoteric surfactants as flotation collectors.
Trans. AIME, 254: 231-235.
- SMITH, R.W. y AKHTAR, S., 1976. Cationic flotation of oxides and silicates, in "Flotation", A.M. Gaudin Memorial Volume, M.C. Fuerstenau, Ed., AIME, New York, Vol.1, Chap. 5, pp. 87-116.

SOMASUNDARAN, P. y FUERSTENAU, D.W., 1966. Mechanisms of alkyl sulfonate adsorption at the alumina-water interface.

J. Phys. Chem., 70(1): 90-96.

SOMASUNDARAN, P. y AGAR, G.E., 1967. The zero point of charge of calcite.

J. Colloid Interface Sci., 24: 433-440.

SOMASUNDARAN, P., 1968. The relationship between adsorption at different interfaces and flotation behavior.

Trans. AIME, 241: 105-108.

SOMASUNDARAN, P. y FUERSTENAU, D.W., 1968. On incipient flotation conditions.

Trans. AIME, 241; 102-104.

SOMASUNDARAN, P. y AGAR, G.E., 1972. Further streaming potential studies on apatite in inorganic electrolytes.

Trans. SME/AIME, 252: 348-352.

SOMASUNDARAN, P. y FUERSTENAU, D.W., 1972. Heat and entropy of adsorption and association of long-chain surfactants at the alumina-aqueous solution interface.

Trans. AIME, 252: 275-279.

SOMASUNDARAN, P., 1975a. Interfacial chemistry of particulate flotation, in "Advances in interfacial phenomena of particulate solution-gas systems, application to flotation research", P. Somasundaran and R.B. Grieves, Eds., AIChE Symp. Ser., 71(150): 1-15.

SOMASUNDARAN, P., 1975b. Separation using foaming techniques.

Sep. Sci., 10(1): 93-109.

SOMASUNDARAN, P. y GRIEVES, R.B., Eds., 1975. Advances in interfacial phenomena of particulate solution/gas systems, application to flotation research.

AIChE Symp. Ser., Vol. 71, No. 150.

SOMASUNDARAN, P., 1976. The role of ionomolecular surfactant complexes in flotation.

Int. J. Miner. Process., 35-40.

SOMASUNDARAN, P. y HANNA, H.S., 1977. Physico-chemical aspects of adsorption at solid/liquid interfaces. I. Basic principles, in "Improved oil recovery by surfactant and polymer flooding", D.O. Shah and R.S. Schechter, Eds., Academic Press, New York, pp. 205-251.

SOMASUNDARAN, P. y ANANTHAPADMANABHAN, K.P., 1979. Physico-chemical aspects of flotation.

Trans. of the Indian Inst. of Metals, 32(2): 177-194.

SORENSEN, E., 1973. On the adsorption of some anionic collectors on fluoride minerals.

J. Colloid Interface Sci., 45(3): 601-607.

STANLEY, D.A., BROWN, P.M. y SCHEINER, B.J.; The determination of the points of zero charge of fine particles by a titration technique.

Rep. Inv.; U.S. Bur Mines, R.I.86, 35.

STERN, O., 1924. Zur theorie der elektrolischen doppenschicht.

Z. Elektrochem., 30: 508-516.

SUTHERLAND, K.L. y WARK, I.W., 1955. Principles of flotation.

Australian Inst. Min. Met., Melbourne.

SZTERJOPULOSZ, K. y WOLFRAM, E., 1969. Adsorption of sodium dodecyl sulfate on barium sulfate.

Ann. Univ. Sci. Budapest, Sect. Chim., 11: 19-35.

TAHA, F., ILLUVIEVA, G.U. y MEGAKHED, A.A., 1984; Effects of various reagents used in flotation on electrokinetic potential of sulfate minerals.

Izv. Uyssh. Uchebu-Zavent Metall 6:15-18.

TAHA, F., ILLUVIEVA, G.U. y MEGAKHED, A.A., 1985; Dependence between electrokinetic potential and flotability of Barite and Cacite.

Izv. Uyssh. Uchebu-Zavent Metall 1:8-10.

TAJIMA, K., 1970. Radiometer studies on adsorption of surface active substance at aqueous surface. II. The effect of excess salt on the adsorption of sodium dodecylsulfate.

Bull. Chem. Soc. Japan, 43: 3063-3066.

TAJIMA, K., MURAMATSU, M. y SASAKI, T., 1970. Radiotracer studies on adsorption of surface active substance at aqueous surface. I. Accurate measurement of adsorption of tritiated sodium dodecylsulfate.

Bull. Chem. Soc. Japan, 43: 1991-1998.

TAJIMA, K., 1971. Radiotracer studies on adsorption of surface active substance at aqueous surface. III. The effects of salt on the adsorption of sodium dodecylsulfate.

Bull. Chem. Soc. Japan, 44: 1767-1771.

TAMAKI, K., 1967. The surface activity of tetrabutylammonium halides in the aqueous solutions.

Bull. Chem. Soc. Japan, 40(1): 38-41.

TAMAMUSHI, B., 1963; Adsorption on colloidal surfactan. Academic Press. N.Y.

THOMY, A., 1968. Changements de phase bidimensionnels dans l'adsorption de molécules simples sur le graphite. These Doct. es Sciences, Université de Nancy, France.

UVAROV, U.S. y GLEMBOSTKII, V.A., 1964; Effect of sodium carbonate and some modifiers on the flotation and the properties of the surface layers of Celestite and Anhydrite.

Dokl. Akad. Nauk. Tadzh. SSR 7(8):16-19.

VAN DER PUT, A.G. y BIJSTERBOCH, B.H., 1980; Electrical conductivity of dilute and concentrated aqueous dispersions of Polystyrene particles. Influence of surface conductance and double layer polarization.

J. Coll. Int. Sci., 75(2):512-524.

VAN LIER, J.A., de BRUYN, P.L. y OVERBEEK, J. Th.G., 1960. The solubility of quartz.

J. Phys. Chem., 64: 1975-1682.

VAN VOORST VADER, F., 1960. Adsorption of detergents at the liquid-liquid interface. Part. I and II. Trans. Faraday Soc., 56: 1067-1084.

WAKAMATSU, T. y FUERSTENAU, D.W., 1968. The effect of hydrocarbon chain length on the adsorption of sulfonates at the solid/water interface, in "Adsorption from aqueous solution". Advan. Chem. Ser., No. 79, pp. 161-172.

WALIGORA, B. y GORALCZYK, D., 1974. The thermodynamics of the process of adsorption of some sodium alkylsulphonates at the air-solution interface. Bull. Acad. Polon. Sci., ser. sci. chim., 22(10): 901-907.

WILSON, D.J., 1977. Electrical aspects of adsorbing colloid flotation. VII. Cooperative phenomena. Separation Sci., 12(4): 447-460.

YOPPS, J.A. y FUERSTENAU, D.W., 1964. The zero point of charge of alpha-alumina. J. Colloid Sci., 19(1): 61-71.

ZETTLEMOYER, A.C., 1965. Immersional wetting of solid surfaces. Ind. Eng. Chem., 57(2): 27-36.

ZETTLEMOYER, A.C., y SUBBA RAO, U.U., 1969; Capabilities of the Du Nouy Tensiometer. J. Coll. Int. Sci., 29:172.

ZICHY, V.J.I., 1972. Quantitative infrared analysis of polymeric materials, in "Laboratory methods in infrared spectroscopy", R.G.J. Miller and B.C. Stace, Eds, Heyden and Son, London, p. 51.

DILIGENCIA:

Reunido el Tribunal examinador en el día de
la fecha, constituido por:

- D. GERARDO PARDO SANCHEZ
- D^a INMACULADA PAZ ANDRADE
- D. JUAN MENGUAL CABEZON
- D. CLAUDIO GUTIERREZ DE LA PE
- D. RAFAEL PEREA CARPIO

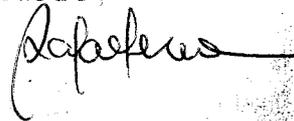
para juzgar la Tesis Doctoral del Licenciado Don
Miguel A. Cabrenzo Vilechez
se acordó por unanimidad otorgar la calificación
de Apta Cum Laude
y para que conste, se extiende firmada por los
componentes del Tribunal, la presente diligen-
cia.

Granada, a 19 de Septiembre de 1986

El Secretario,

El Presidente,





El Vocal,

El Vocal,

El Vocal,