

Flotación en columnas de complejos cobre-amilxantato en función del pH

Beatriz Ramírez Serrano¹ bramirez@ismm.edu.cu
Ramiro Escudero García² regarcia@zeus.umich.mx
Francisco J. Tavera Miranda² jtavera@zeus.umich.mx

Resumen

La diferencia de solubilidad de los complejos amilxantato de cobre(I) y de cobre(II) es un elemento determinante en la implementación de procesos de flotación para recuperar cobre disuelto, aspecto en el que no se ha profundizado. En este trabajo se estudia el comportamiento de ambos complejos en función del pH del medio, evaluando los resultados a partir de su contribución específica en la recuperación y la cinética del proceso de flotación, el cual se lleva a cabo en una columna de laboratorio utilizando amilxantato de potasio como colector. El rango de pH utilizado (4 a 13) permite evaluar el efecto de las transformaciones que tienen lugar en el sistema amilxantato-cobre-agua. Los resultados indican el incremento de la recuperación de cobre con el incremento del pH del medio hasta valores de pH 11 y muestran una fuerte dependencia de la recuperación con las características químicas del sistema, el cobre flotado se incrementa marcadamente al incrementarse la concentración de la especie cristalina amilxantato de cobre(I), asociado a esto se manifiesta un incremento de la fracción de gas retenido y el flujo de superficie de las burbujas, las cuales tienen una incidencia directa sobre la cinética del proceso de flotación.

Palabras clave

Flotación de iones, flotación de precipitados, xantato, cobre, flotación en columna.

Recibido: septiembre 2008 / Aceptado: enero 2009

¹ Instituto Superior Minero Metalúrgico, Las Coloradas s/n, Moa, Holguín, Cuba

² Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Santiago Tapia 403, Morelia, México.

Column flotation of copper– amylxanthate complexes in pH function

Abstract

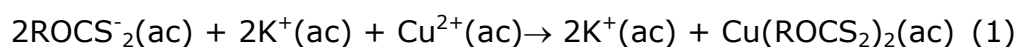
The difference in the solubility of amylxanthate copper complexes is the main factor of the flotation process for the recovery of dissolved copper ions, aspects in which it hasn't been researched enough. For this reason, it is presented the results of a research in this paper about the behavior of copper complexes as a function of pH of the aqueous solution, evaluating the results from the specific contribution of both: the recovery and the kinetic of the flotation process, which is developed in a laboratory column flotation with potassium amylxanthate as a collector. The main operational variables of the column: liquid and gas superficial rate were constant as well as the initial foaming concentration. The transformation effects that take place in the system amylxanthate-copper-water are evaluated in the pH range from 4 to 13. The result shows an enhancement or increasing in the recovery of copper ions with the increment in the pH value to 11. It demonstrates the strong dependence between the copper recovery with the chemical characteristic of the system, an increment in the concentration of crystalline copper(I) amylxanthate has an increment in the floated copper, associated with this, it shows an increment in the retained gas fraction and in the bubble surface flow, which has direct effect in the kinetic of the flotation process.

Key words

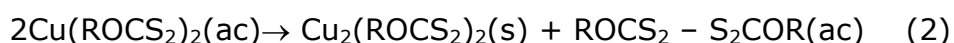
Ion flotation, precipitates flotation, amylxanthate, copper, column flotation.

INTRODUCCIÓN

La formación de complejos de cobre como producto de la interacción entre especies xantato e iones cobre en la superficie de minerales sulfurosos ha constituido el objeto de estudio de varios investigadores (Rao, 1971; Dudenkov *et al*, 1980; Mielczarski *et al*, 1996; Mustafa *et al.*, 2004; Joly *et al.*, 2004). Se ha aceptado que la descomposición de xantatos en presencia de iones cobre(II) produce el complejo acuoso xantato de cobre(II) (Rao, 1971) según la siguiente ecuación:



el cual se descompone para producir la especie cristalina xantato de cobre(I) y dixantógeno



Sin embargo, a pesar de que se ha reportado (Rao, 1971) que esta reacción de oxidación-reducción ocurre instantáneamente y que el complejo de cobre(II) solo existe temporalmente, (King, 1982) Joly y colaboradores (2004) determinaron que el tiempo de conversión de la especie amilxantato de cobre(II) – amilxantato de cobre(I) ocurre en aproximadamente 6 horas a pH 9,3. Este hecho debe tenerse en consideración ante la posibilidad de concentración de soluciones diluidas de cobre o el tratamiento, por medio de la flotación, de soluciones residuales contaminadas con cobre.

Desde la introducción del concepto de flotación iónica, a finales de la década del 50 y principio del 60 (Sebba, 1959; 1962), las investigaciones en el campo del tratamiento de residuales por medio de esta técnica para la purificación y/o concentración de soluciones ha tomado gran auge (Matis and Zoubolis, 2001; Ulewicz *et al*, 2001; Misuike and Hiraide, 1982), por sólo citar algunos autores. Tanto en la flotación iónica como en la flotación de precipitados la combinación de la química y la hidrodinámica del proceso juegan un rol fundamental. Diferentes estudios han demostrado que existen múltiples factores que influyen en el proceso de flotación, tales como: la fuerza iónica (Pacheco y Torem, 2002), las características de la

cadena de hidrocarburo que a su vez está relacionada con la actividad superficial (Charewicz *et al.* 2001), la concentración de colector, así como las condiciones hidrodinámicas del sistema (Sreenivasarao, 1996; Pinfold, 1972). Se considera que las partículas de precipitados que contienen el ión de interés son menos sensitivas a la hidrodinámica de las burbujas que se mueven en la solución, en comparación con la colección por la burbuja de complejos solubles, por lo que debe ser coleccionado más fácilmente (Finch, 1995).

De forma general, las investigaciones sobre esta temática sugieren que las características químicas del sistema afectan marcadamente la recuperación. Cada sistema tiene sus particularidades específicas en función de la estabilidad de las especies presentes, que pueden ser modificadas al introducir ligandos, con el objetivo de formar complejos que definen condiciones específicas en la implementación del proceso de flotación, ya sea iónica o de precipitados.

Por tal razón, este trabajo tiene como objetivo definir el comportamiento de las especies amilxantato de cobre(I) y de cobre(II) durante la flotación en columnas con el reactivo colector amilxantato de potasio en función del pH del medio. Considerando que las mismas difieren en su estado de agregación, este análisis permitirá evaluar su influencia en la cinética del proceso de flotación.

MATERIALES Y METODOS

Reactivos

Amilxantato de potasio ($\text{KC}_5\text{H}_{11}\text{OCS}_2$)	ALKEMIN S.A. de C.V-México
Sulfato de cobre (CuSO_4)	MERCK-México
Ácido sulfúrico (H_2SO_4)	MERCK-México
Hidróxido de potasio (KOH)	MERCK-México
Aceite de pino	México

Equipamiento

Columna de flotación de laboratorio (10 cm de diámetro y 200 cm de alto) construida con acrílico transparente. Espectrofotómetro de luz ultravioleta/visible de la firma VARIAN modelo Cary 50, con una celda de cuarzo de 1 cm^2 de área, el cual está acoplado a un sistema

automático de control. Espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier FTIR de la firma BRUKER modelo TENSOR 27, se aplicó la técnica de ATR. Espectrofotómetro de absorción atómica. Perkin Elmer 3100.

Procedimiento experimental

En la implementación de este estudio, para la selección de las relaciones molares entre los reactivos, en este caso 2:1, se tuvieron en cuenta los resultados precedentes en esta temática (Rao, 1971; Joly *et al.*, 2004; Ramírez *et al.*, 2008) y la estequiometría de la reacción entre el amilxantato y el ión cobre(II). En la Tabla 1 se presentan las concentraciones de los reactivos utilizados.

Tabla 1. Concentraciones de los reactivos utilizados

$\text{KC}_5\text{H}_{11}\text{OCS}_2$: CuSO_4	$c(\text{KC}_5\text{H}_{11}\text{OCS}_2)$, mol/L	$c(\text{CuSO}_4)$, mol/L	Aceite de pino, ppm
2:1	$6,3 \times 10^{-2}$	$3,14 \times 10^{-2}$	40

El estudio de la flotación en columnas de especies de cobre se realizó en un sistema batch a contracorriente, a distintos valores de pH (4, 6, 7, 9, 11 y 13 unidades), debido a que en estas condiciones de pH ocurren transformaciones químicas en el sistema amilxantato-cobre-agua (Ramírez *et al.*, 2006; 2008). Estos valores fueron seleccionados para comprobar el efecto de la composición química del sistema, dada por la modificación del pH, en la eficiencia de recuperación del cobre disuelto.

Inicialmente se preparan 40 L de solución de amilxantato de potasio, adicionando las cantidades necesarias de ácido sulfúrico o hidróxido de potasio según el valor de pH correspondiente en cada prueba. Se toma una pequeña porción y se disuelve el sulfato de cobre, ambas soluciones se mezclan y se añade además el espumante, en este caso el aceite de pino, hasta lograr una solución homogénea. Se llena la columna de flotación con dicha solución y se comienza a suministrar un flujo de aire por la parte inferior de la

columna, en el período de tiempo inicial los flujos de cola y concentrado se vierten en el recipiente de alimentación hasta lograr la estabilización en el trabajo de la columna, momento a partir del cual se separa el flujo de concentrado y se toma la primera muestra al cabo de los primeros 10 minutos en cada flujo: alimentación, colas y concentrado. Este procedimiento se repite cada diez minutos hasta un tiempo total de 90 minutos. Todas las muestras fueron analizadas con el objetivo de determinar el contenido de cobre, así como las fases presentes en cada caso. El tiempo de retención en la columna se determina en función del flujo de colas y el volumen de la columna es siendo de 2, 94 min.

Los experimentos realizados para cada valor de pH tienen el carácter de una prueba de agotamiento, donde se evalúa la eficiencia del sistema considerando los parámetros de operación y las condiciones químicas e hidrodinámicas para lograr un grado de máxima recuperación en un intervalo de tiempo de 90 minutos, de manera que se pueda interpretar la eficiencia del proceso en función de la recuperación obtenida en cada caso.

Para evaluar el comportamiento de los complejos de cobre durante la flotación se mantuvieron fijas, para todos los experimentos realizados, las variables operacionales de entrada al sistema que modifican la hidrodinámica en la columna, tal es el caso de la velocidad superficial del líquido, J_l en 1, 0 cm/s y la velocidad superficial del gas, J_g en 1, 2 cm/s. La selección de este valor se debe a que bajo estas condiciones no se observa turbulencia en el sistema, se mantuvo una concentración inicial de espumante constante.

La determinación de la fracción de gas retenido, ε_g en el seno de la columna de flotación, se realizó a través de mediciones de presión diferencial en dos puntos localizados a diferentes alturas de la columna de flotación (Finch and Dobby, 1990; Tavera *et al.*, 2000) los cuales están situados a 40 y 160 cm de la descarga. La medición de la presión se realizó simultáneamente con la toma de las muestras de alimentación, concentrado y colas.

$$\varepsilon_g = \frac{\Delta h}{\Delta l} * 100, \%$$

Δh - Presión manométrica, mm de H₂O

Δl - Distancia entre los puntos de muestreo, mm

Los valores de fracción de gas retenido, determinado para cada condición de operación de la columna y teniendo en cuenta además las propiedades del medio, permitieron estimar el diámetro de las burbujas por el método de Drift Flux (Banisi and Finch, 1994). Los valores estimados del tamaño de la burbuja por dicho método han sido comparados con los resultados obtenidos de mediciones directas mediante la técnica de análisis de imágenes fotográficas en sistemas de dos fases (gas-líquido), demostrando que existe una buena correspondencia entre los dos métodos (Escudero, 1998), por tal razón se considera factible el uso de este método de análisis para sistemas de dos fases (gas-líquido). A partir del diámetro de burbuja estimado se determina la densidad del flujo de burbuja o flujo de la superficie de burbujas (S_b) que representa las características químicas e hidrodinámicas del sistema de flotación y se expresa:

$$S_b = n * \frac{S}{A}$$

S_b – Flujo de superficie de burbujas, s⁻¹

n - número de burbujas por unidad de tiempo que se mueve a través del área de la sección transversal de la columna.

A - sección transversal de la columna, cm²

S - es la superficie de la burbuja, cm²

$S = n * d_b^2$

d_b - es el diámetro de la burbuja, mm

$$n = \frac{6Q_g}{(d_b^3 * \pi)}$$

n -es el número de burbujas de superficie S

Q_g - Flujo de aire alimentado, cm³/s

De donde

$$S_b = \frac{6Q_g}{(d_b * A)}$$

Teniendo en cuenta la velocidad superficial del gas, el flujo de la superficie de burbujas, S_b se expresa:

$$S_b = \frac{6J_g}{d_b}$$

La fracción de gas retenido se encuentra estrechamente relacionada además con la cinética de colección y el tiempo de residencia (Finch and Dobby, 1990).

En el estudio de la cinética de colección, para determinar la constante de velocidad del proceso de flotación, es necesario conocer el tipo de mezclado (N_d) presente en el proceso; para determinar su valor se utiliza la siguiente expresión:

$$N_d = 1.8 \left(\frac{d_c}{h_c} * \frac{J_g}{J_l} \right)^{0.6}$$

Si $N_d < 0$ el mezclado es del tipo flujo pistón

Si $N_d > 1$ el mezclado es del tipo mezclador perfecto

h_c altura de la columna, cm

d_c diámetro de la columna, cm

Considerando que el comportamiento del proceso de flotación en columnas es característico de una reacción de primer orden se determina la recuperación del sistema según el tipo de mezclado. Una vez conocida la recuperación se puede establecer la constante de velocidad del proceso de flotación en columna. Para un flujo tipo pistón se tiene:

$$R = 1 - \exp(-kt)$$

En el caso de un mezclador perfecto:

$$R = 1 - (1 + kt)^{-1}$$

Donde k es la constante de velocidad y t es el tiempo de residencia.

En correspondencia con los seis valores de pH estudiados se

realizaron tres réplicas para cada valor de experimentación, reportándose en este trabajo los valores promedio una vez realizada la limpieza de los datos obtenidos en cada caso. Este diseño nos permite interrelacionar el comportamiento de los complejos de cobre durante el proceso de flotación con la hidrodinámica del proceso, dado por las estimaciones del diámetro de burbuja, así como su incidencia en la cinética de colección de especies de cobre durante la flotación en columnas.

RESULTADOS

Flotación en columna de complejos de cobre

En la Figura 1 se muestra el comportamiento de la recuperación de cobre, la cual indica que para el primer tiempo de muestreo (10 min) se verifica un incremento conforme se incrementa el pH del medio, a pesar de que las condiciones de operación de la columna se mantuvieron constantes para todos los experimentos. Esta información sugiere que las características químicas del medio acuoso juegan un rol significativo en el proceso de colección de los complejos de cobre por las burbujas de aire.

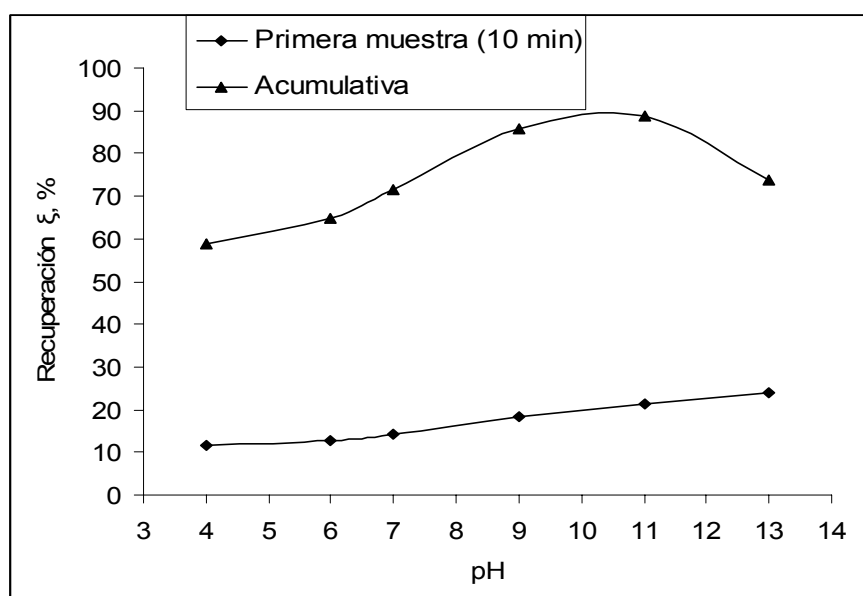
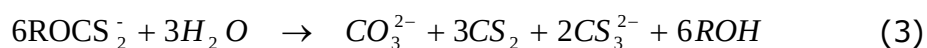


Figura 1. Recuperación de cobre en el concentrado en cada experimento según el pH correspondiente.

En contraste con el comportamiento de la recuperación en el primer tiempo de muestro, la recuperación acumulativa de cobre manifiesta una disminución en un 20 % aproximadamente a pH igual a 13 unidades. Con respecto a los valores alcanzados en las pruebas realizadas a pH entre 9 y 11 unidades, este resultado se encuentra en plena correspondencia con trabajos anteriores que demuestran la descomposición hidrolítica parcial del ión amilxantato a valores de pH superiores a 11 unidades (Ramírez *et al.*, 2006) como se muestra en la reacción 3, lo cual explica a su vez este comportamiento en la recuperación.



El desarrollo de esta reacción indica que la recuperación a pH 13 disminuye, debido a que parte del ión amilxantato se descompone reduciendo su concentración en la solución y por tanto se limita la formación de los complejos de cobre(I) y (II); también es necesario destacar que los resultados alcanzados en los primeros diez minutos a pH igual a 13 unidades demuestran que las condiciones hidrodinámicas del sistema garantizan el incremento de la recuperación de cobre a pesar de disminuir la concentración del reactivo colector producto de su descomposición parcial.

Al realizar un análisis detallado de la distribución de las especies de cobre recuperadas: amilxantato de cobre(I) y amilxantato de cobre(II), los espectros ultravioletas visibles de las muestras de concentrado en la Figura 2 reflejan un incremento de la absorbancia en la banda a 415 nm, característica del complejo amilxantato de cobre(II), indicando el incremento de la concentración de dicho complejo conforme se incrementa el pH hasta un valor de 7 unidades; este resultado confirma la descomposición parcial del ión amilxantato con la disminución del pH. Sin embargo, a partir de pH 9, disminuye la absorbancia de esta banda a pesar de que los valores de recuperación de cobre total del sistema se incrementan, este comportamiento sugiere que en estas condiciones se verifica el desarrollo de la reacción 2.

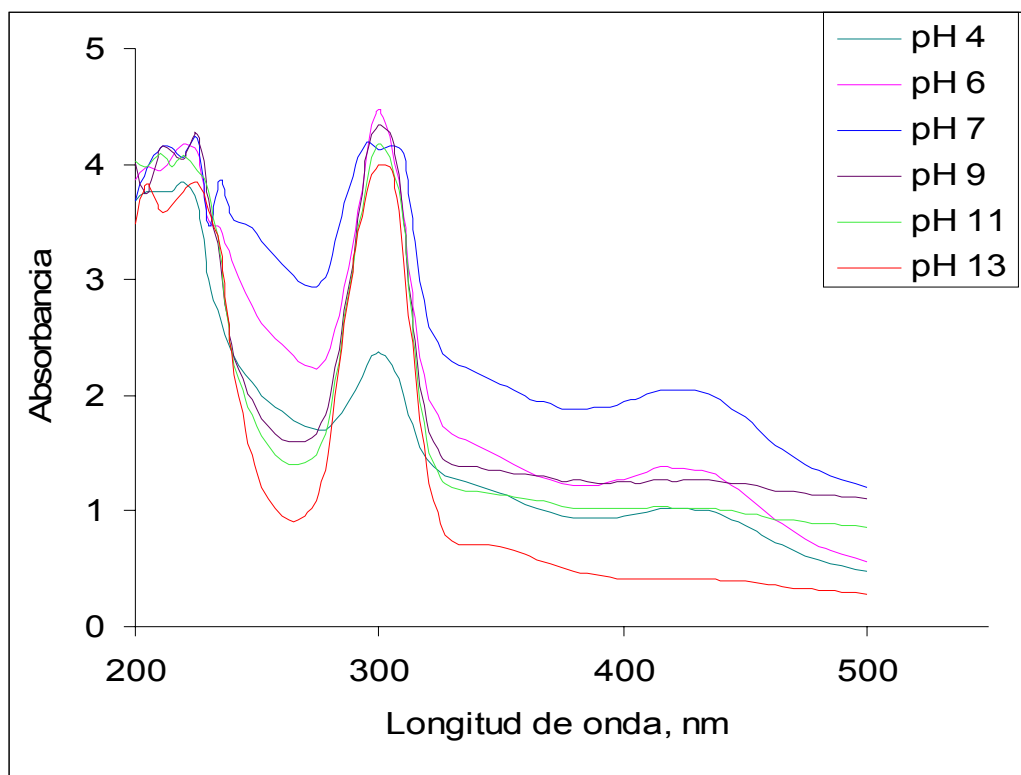


Figura 2. Espectros de UV de las muestras de concentrado en cada prueba realizada.

Otra evidencia del desarrollo de esta reacción se refleja en los espectros de espectroscopia de infrarrojo. Como se observa en la Figura 3, en ellos se manifiestan cuatro bandas fundamentales: 1457, 1258, 1183 y 1021 cm^{-1} , las cuales coinciden en las muestras de concentrado obtenida para cada pH de experimentación, varios investigadores (Mielczarski *et al.*, 1996; Joly *et al.*, 2004; Winter, 1980) han reportado estas bandas de absorción. El pico a 1457 cm^{-1} es característico de las vibraciones carbono-hidrógeno (C-H) en la cadena carbonada del grupo amilxantato, las absorciones a 1183 y 1021 cm^{-1} son características del complejo amilxantato de cobre(I) y en el caso de la banda a 1258 cm^{-1} identifica al amildixantógeno.

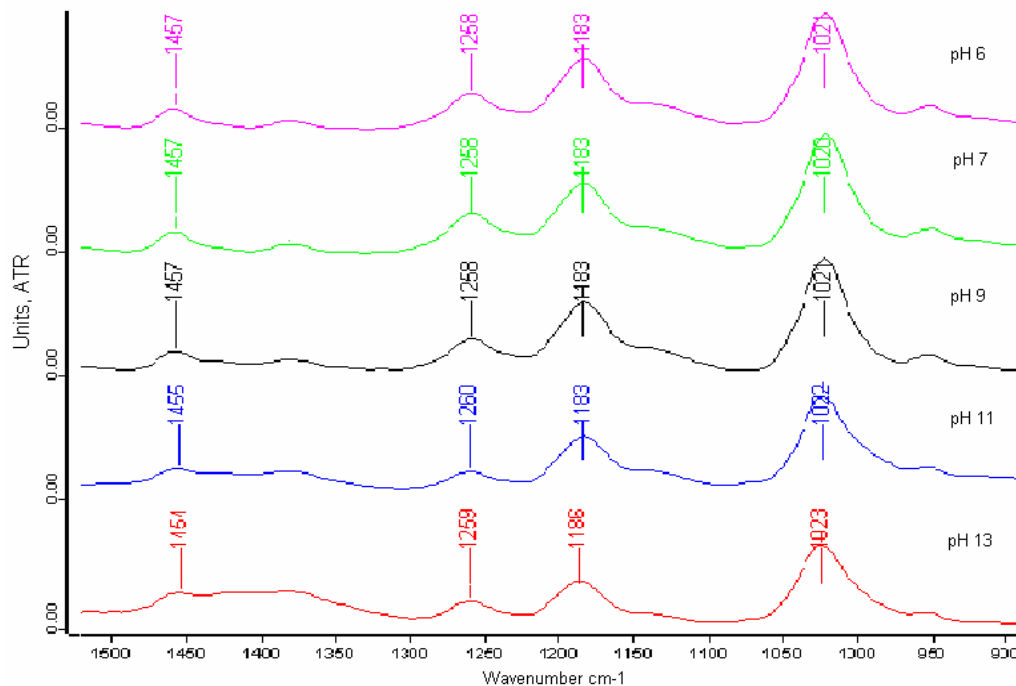


Figura 3. Espectros infrarrojos de las muestras de concentrado obtenidas en las pruebas de flotación a diferentes pH.

La evaluación integral de estos resultados demuestran que el incremento de la recuperación, a partir de pH igual a 9 unidades, está dada por un incremento de la colección de la especie cristalina amilxantato de cobre(I). Estos resultados sugieren que durante el proceso de flotación en el rango de pH de 4 a 13 unidades se recuperan complejos de cobre que difieren en sus características y que en función del pH puede potenciarse la colección de determinado complejo de cobre.

Durante el proceso de flotación resulta indispensable el estudio de la interrelación que existe entre la química del sistema y las condiciones hidrodinámicas del mismo. Liu y Doyle (2001) presentan una tabla resumen de trabajos de diferentes investigadores que demuestran el efecto que ejercen diferentes parámetros físicos y químicos sobre la velocidad de remoción de los metales en la flotación de iones. El diámetro de la burbuja representa de manera objetiva un parámetro físico que se encuentra estrechamente relacionado con las

condiciones químicas e hidrodinámicas del sistema. En un proceso de agotamiento, donde se añaden los reactivos en la etapa inicial, el diámetro de la burbuja tiende a incrementarse con el transcurso del tiempo de experimentación, dado por el incremento de la tensión superficial del sistema que, a su vez, es el resultado de la disminución de la concentración de surfactante. Esto trae como consecuencia una disminución del tiempo de retención de la burbuja en la zona de colección de la columna de flotación, incidiendo sobre la fracción de gas retenido que disminuye y, con ello, el flujo superficial de burbujas disponible para el intercambio de masa. La disminución del tamaño de la burbuja produce un mayor flujo de superficie de las burbujas disponible para el proceso de colección y un mayor tiempo de retención en la zona de colección, ambos elementos propician una mayor probabilidad de colisión entre las especies hidrófobas de cobre y la interfase líquido-vapor.

Este comportamiento del tamaño de la burbuja y la fracción de gas retenido puede tener implicaciones en la recuperación de las especies hidrófobas de cobre en el sistema de flotación si se tiene en cuenta, además, que en nuestro caso las fases a coleccionar se encuentran tanto en fase acuosa como cristalina, razón por la cual en este diseño experimental no se consideran modificaciones en las variables operacionales del sistema.

En la Figura 4 se muestran los resultados experimentales de la fracción de gas retenido y el diámetro de burbujas en función del pH para el primer tiempo de muestreo. En ella se muestra que el diámetro de la burbuja disminuye de 1,3 mm a 0,85 mm, mientras que la fracción de gas retenido, a pesar de que la concentración de surfactante utilizado en todas las pruebas a diferentes pH es de 40 ppm, aumenta de 13 a 33 %, aproximadamente, con el incremento del pH del medio de 4 a 13 unidades. Ambos hechos sugieren que las características químicas del sistema para cada condición de experimentación juegan un rol significativo en la flotación. Sin embargo, debemos tener en cuenta que el diámetro de burbuja estimado se obtiene en función de la fracción de gas retenido en la columna, entre otras variables, y su comportamiento puede ser

afectada por la disminución de la tensión superficial dado por la presencia de alguna otra especie química en el sistema que pueda actuar como surfactante, o como consecuencia de la disminución de la velocidad de ascenso del agregado burbuja-especie colectada al encontrarse cargada la burbuja, fundamentalmente, por partículas de mayor densidad o la combinación de ambas situaciones.

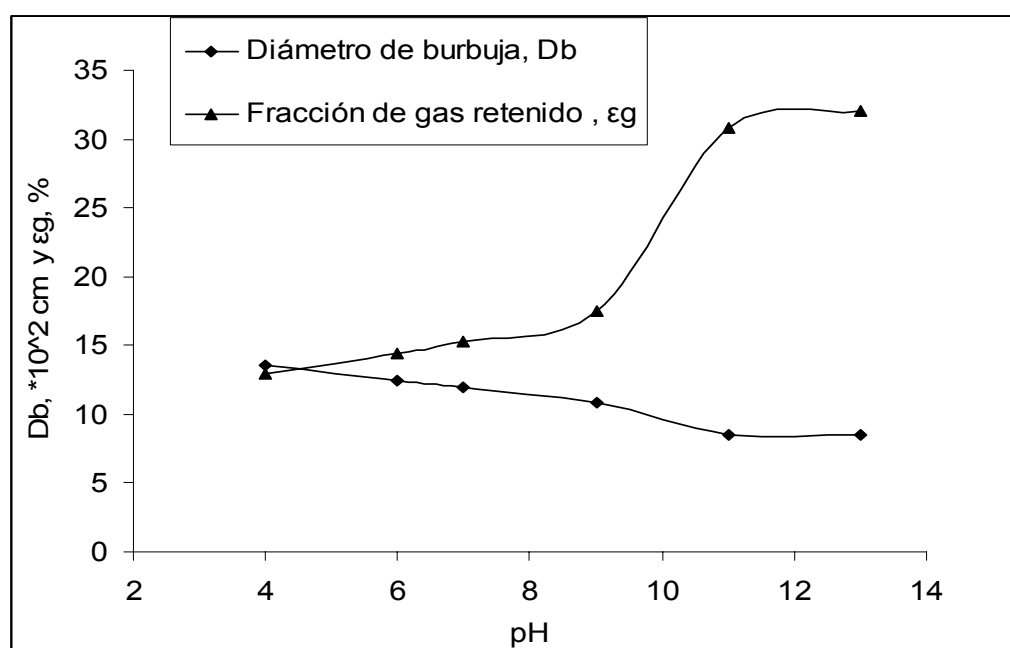


Figura 4. Fracción de gas retenido y diámetro de burbuja estimado en función del pH.

La evidencia obtenida a través de los espectros de infrarrojos sobre la presencia de la especie amildixantógeno en el sistema resulta significativo si se tiene en cuenta que el mismo manifiesta propiedades colectoras (King, 1982; Crozier, 1992) y pudiera contribuir con la colección de cobre. Otro elemento que debe tenerse en cuenta lo constituye la formación del alcohol amílico (reacción 2), dicha reacción se manifiesta a pH superiores a 11 unidades y se favorece el desarrollo de la misma en el sentido de la formación de esta especie con el incremento del pH. El alcohol amílico presenta características de espumante (Crozier, 1992) y un incremento de su concentración trae aparejado una disminución de la tensión superficial y, por ende, una disminución del tamaño de burbuja.

Los resultados de las mediciones experimentales de la fracción de gas retenido y el diámetro de la burbuja estimado son consistentes con la recuperación en el concentrado de los complejos de amilxantato de cobre(I) y (II), reportadas para todo el rango de pH, al propiciar la disminución del tamaño de burbuja y, por consiguiente, el incremento de la fracción de gas retenido con el consecuente incremento de la recuperación.

La disminución del diámetro de burbuja provoca un incremento del flujo de superficie de las burbujas. A partir de la Figura 5 se puede realizar un análisis comparativo entre este parámetro y la recuperación acumulativa de cobre en función del pH del medio.

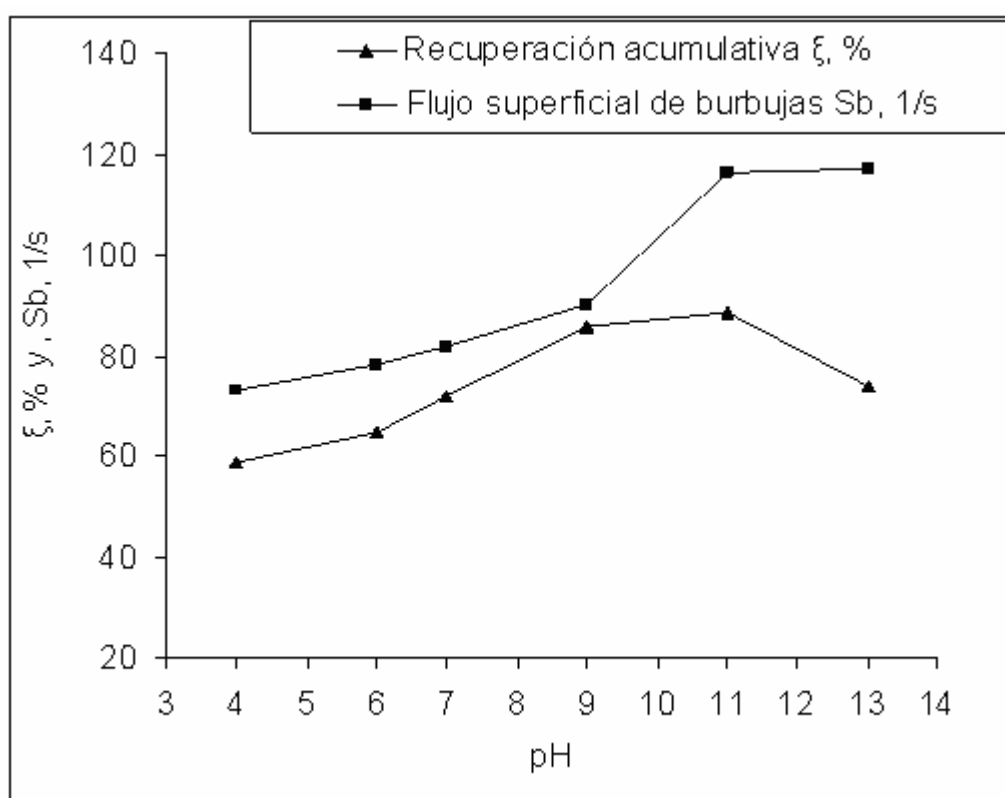


Figura 5. Comportamiento de los valores estimados del flujo de superficie de las burbujas y la recuperación acumulativa de cobre en función del pH.

Ambos parámetros muestran un comportamiento similar en su evolución, la colección de cobre se incrementa con el incremento de la densidad del flujo de burbujas o flujo de superficie de las burbujas disponibles. En otras palabras, mientras mayor sea esta, mayor cantidad de cobre tendrá

posibilidad de ser flotado. No obstante, es necesario tener en cuenta que para las condiciones de experimentación igual a 13 unidades de pH, a pesar de que se muestran los mayores valores de flujo superficial de burbujas disponible, la recuperación acumulativa disminuye, lo cuál no entra en contradicción con el planteamiento anterior si se tiene en cuenta el análisis realizado a partir de la Figura 1; por otro lado se corrobora el comportamiento que se describe en la curva que representa los resultados de la recuperación en un primer tiempo de muestreo. Por tanto, en este caso, el incremento del flujo superficial de burbujas garantiza el incremento de la recuperación de cobre, reflejando que las condiciones hidrodinámicas del sistema ejercen un efecto determinante en la recuperación, no obstante, es necesario tener en cuenta la composición química del sistema para realizar un análisis integral.

Cuando el pH del medio es inferior a 7 unidades la concentración de la especie amilxantato de cobre(II) es mayor, al mismo tiempo el tamaño de la burbuja es relativamente mayor. En estas condiciones, las especies acuosas hidrofóbicas que poseen densidad similar al seno del líquido tienen menos oportunidades de pasar a través de las líneas de flujo que se forman alrededor de las burbujas y son arrastrados por el líquido, imposibilitando la adsorción de dicha especie, en este caso, el complejo de amilxantato de cobre(II), en la superficie de las burbujas. Debe tenerse en cuenta, además, que una burbuja más grande produce un área más pequeña de superficie gas-líquido disponible para el proceso de flotación, en comparación con las burbujas pequeñas, por consiguiente, disminuirá la eficacia del proceso de la colección y la recuperación de cobre en el concentrado. Por otro lado, la especie cristalina amilxantato de cobre(I) se presenta en mayor proporción a valores de pH superior a 9 unidades, condiciones bajo las cuales se obtienen burbujas de aire más pequeñas, inferiores a 1,0 mm, que representan una fracción de gas retenido superior al 17 % y un mayor flujo de superficie de burbuja disponible para realizar el proceso de colección de las especies hidrófobas con el reactivo colector amilxantato de potasio, lo cual conlleva a recuperaciones de cobre más altas.

Los valores de constante de velocidad del proceso de flotación de las especies cobre–amilxantato en medio acuoso, en función del pH del medio, fueron estimados a partir de los valores de recuperación. La selección de la ecuación cinética característica representada por la ecuación:

$$R = 1 - \exp^{(-kt)}$$

es el resultado del tipo de mezclado determinado (Nd) que, en este caso, es menor a uno e identifica que es del tipo flujo pistón.

Estos resultados aparecen reflejados en la Figura 6 y muestran una buena correlación, verificándose un incremento de la constante de velocidad con el incremento del pH. Este comportamiento es una expresión del efecto, tanto de las características químicas del sistema en el proceso de flotación, como de las condiciones de la dispersión.

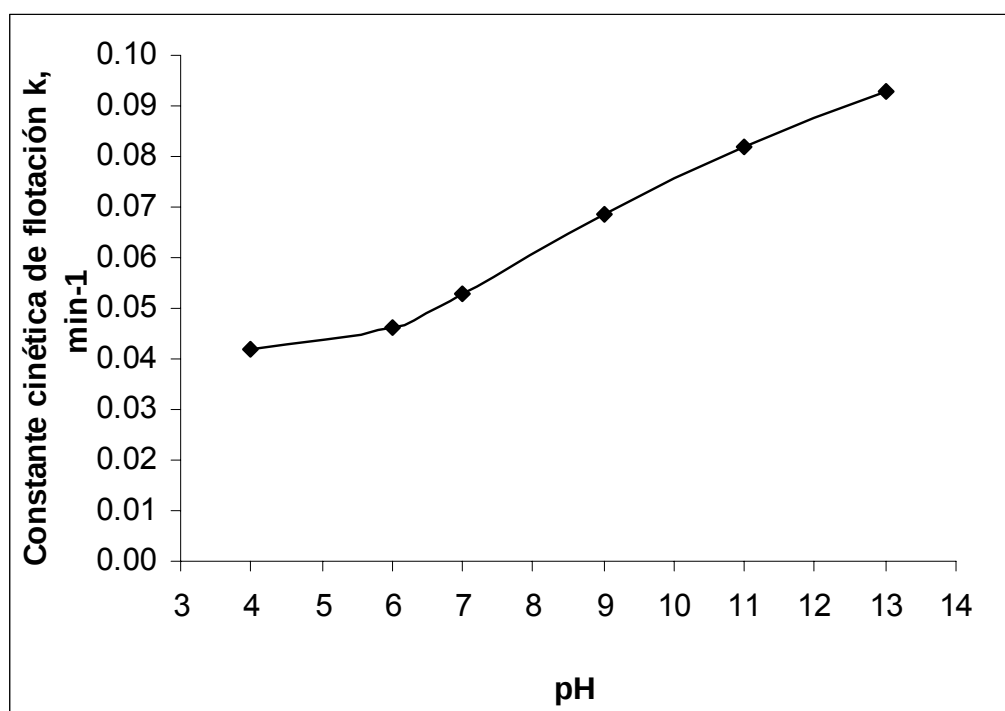


Figura 6. Efecto del pH sobre la constante cinética de flotación de las especies cobre–amilxantato.

Con el incremento del pH del sistema se incrementa la concentración de la especie cristalina amilxantato de cobre(I), aparejada a un

incremento de la especie amildixantógeno. Se manifiesta, además, una reducción del diámetro de burbuja, incrementándose la fracción de gas retenido en la zona de colección de la columna, así como el flujo superficial de burbujas disponible para el proceso. Estas condiciones dan como resultado que a valores de pH inferiores a 7 unidades, donde la concentración de la especie acuosa amilxantato de cobre(II) es mayor y tiene lugar la flotación iónica, las condiciones hidrodinámicas no propician obtener recuperaciones superiores al 70 %, siendo la constante cinética del proceso de colección de las especie hidrófobas un reflejo de este resultado. Sin embargo, a partir de 7 unidades de pH, la relación entre los complejos amilxantato de cobre(II) y de cobre(I) ($\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OCS}_2)_{2(\text{ac})}/\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OCS}_2)_{2(\text{s})}$) disminuye y el proceso puede ser definido por la flotación de precipitados, dado por la presencia mayoritaria de la especie sólida amilxantato de cobre(I) ($\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OCS}_2)_2$). En estas condiciones, el valor de la constante cinética de flotación se incrementa el doble prácticamente. Si se comparan los valores alcanzados de 0,04 y 0,09 min^{-1} entre los valores de pH 4 y 13 respectivamente, esta información sugiere que para las condiciones en que se realiza el estudio la especie cristalina de cobre es recuperada más fácilmente en la columna de flotación.

Por otro lado, relacionar la constante cinética de flotación con el flujo superficial de burbujas disponible para efectuar el proceso de colección, señalada con anterioridad por Gorain y colaboradores (Gorain et al., 1996; Gorain, 1997), es importante partiendo del hecho de que esta variable contiene las características químicas del sistema de flotación y las propiedades de la dispersión, representada esta última por el tamaño de la burbuja, la fracción de gas retenido, la velocidad superficial de gas y la velocidad superficial del líquido. De aquí que, con el incremento del valor del flujo superficial de burbuja, es de esperar que el proceso de colección de las especies hidrofóbicas sea favorecido. Esta explicación es consistente con los resultados experimentales estimados, presentados en la Figura 7, donde se puede observar que existe una buena correlación entre la constante cinética de flotación de las especies cobre–amilxantato y el flujo superficial de burbujas disponibles, en contraste con esto es

evidente que el incremento del flujo superficial de burbujas es el resultado de la disminución del diámetro de burbuja y por consiguiente para estas condiciones se observa un incremento de la constante cinética de flotación.

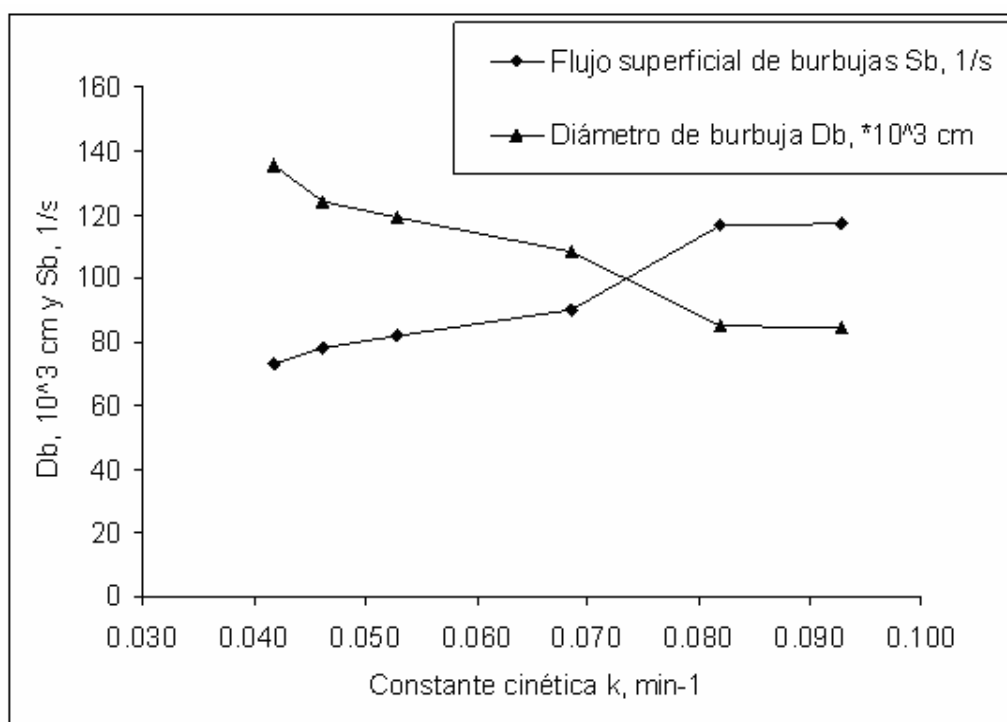


Figura 7. Comportamiento del diámetro de burbujas y el flujo superficial de burbuja con respecto a la constante cinética de flotación.

CONCLUSIONES

Los resultados experimentales indican que es posible la recuperación de especies de cobre en columnas de flotación utilizando el amilxantato de potasio como reactivo colector. Se desarrolla un proceso mixto de flotación iónica y flotación de precipitados iónicos en el rango de pH de 4 a 13 unidades.

La flotación de complejos de cobre-amilxantato muestra una fuerte dependencia de las características químicas del sistema, en función del pH del medio, definiendo parámetros como la fracción de gas retenido, el diámetro de la burbuja y el flujo superficial de burbujas que, a su vez, determinan la hidrodinámica en la columna de flotación.

La cinética del proceso de flotación de especies cobre-xantato presenta una buena correlación con el pH del medio, incrementándose la velocidad con el aumento del pH, condiciones donde se alcanzan los mayores valores de la especie cristalina combinado con valores mínimos de diámetro de burbuja.

REFERENCIAS

- BASINI, S. & J. A. FINCH. 1994. Reconciliation of bubble size estimation methods using drift flux analysis. *Minerals Engineering* 7(12):1555-1559.
- CHAREWICZ, W. A.; J. GRABOWSKA & R. A. BARSTCH. 2001. Flotation of Co (II), Sr(II) and Cs(I) cations with proton-ionizable lariat ethers. *Separation Science and Technology*. 36(7):1479-1494.
- CROZIER, R. D. 1992. *Flotation: Theory, Reagent and Ore Testing*. 1^{er} ed., Pergamon Press.
- DOYLE, F. M. 2003. Ion flotation - its potential for hydrometallurgical operations. *International Journal of Mineral Processing*. 72: 387-399.
- DUDENKOV, S.; L. SHUBOV & L. GLAZUNOV. 1980. *Fundamentos de la teoría y la práctica de empleo de reactivos de flotación*. Mir, Moscú, 437 p.
- ESCUDERO, G. R. 1998. Characterization of rigid porous spargers by permeability and its relevance to scaling-up. Ph. D. thesis, McGill University, Canada.
- FINCH, J. A & G S. DOBBY. 1990. *Column Flotation*. 1st ed., Pergamon Press, Oxford.
- FINCH, J. A. 1995. Professional Development Seminar on Mineral Processing. McGill University, September, Montreal, Quebec, Canada.
- GORAIN, B. K.; E. V. MANLAPIG & J. P. FRANZIDIS. 1996. The effect of gas dispersion properties on the kinetics of flotation. Proceedings on the International Symposium on Column Flotation, Montréal, Québec, August 26-28, pp. 299-313.
- GORAIN, B. K. 1997. The effect of bubble surface area flux on the kinetics of flotation and its relevance to scale-up. Ph. D. thesis, University of Queensland, Australia.
- JOLY, H.; R. MAJERUS & K. WESTAWAY. 2004. The effect of diethylenetriamine on the formation of Cu²⁺, Ni²⁺ and Fe³⁺- amyl xanthate ion complexes. *Minerals Engineering*. 17: 1023-1036.
- KING, R.P. 1982. *Principles of Flotation*. 1^{er} ed. South African Institute of Mining and Metallurgy. Monograph Series N° 3. Johannesburg.

- LIU, Z & F. D. DOYLE. 2001. Modeling metal ion removal in alkylsulfate ion flotation systems. *Minerals and Metallurgical Processing* 18(3):167-171.
- MATIS, K. A & A. I. ZOUBOLIS. 2001. Flotation techniques in water technology for metals recovery: The impact of speciation. *Separation Science and Technology* 13 16):3777-3800.
- MIELCZARSKI, J.; E. MIELCZARSKI & J. CASES. 1996. Interaction of amyl xanthate with chalcopryrite, tetrahedrite, and tennantite, at controlled potentials. Simulation and spectroelectrochemical results for two-component adsorption layers. *Langmuir* 12 (26): 6521-6529.
- MIZUIKE, A. & M. HIRAIDE. 1982. Separation and preconcentration of trace substances-III. Flotation as a preconcentration technique. *Pure & Applied Chemistry* 54 (8): 1555-1563.
- MUSTAFA, S.; A. HAMID & A. NAEEM. 2004. Temperature effect on xanthate sorption by chalcopryrite. *Journal of colloid and interface science* 275 :368-375.
- PACHECO, A. C. C. & M. L. TOREM. 2002. Influence of ionic strength on the removal of As^{5+} by adsorbing colloid flotation. *Separation Science and Technology* 37 (15): 3599-3610.
- PINFOLD, T. A. 1972. "Ion flotation", *Adsorptive Bubble Separation Techniques*, Edited by R. Lemlich, Academic Press.
- RAMIREZ, B.; F. J. TAVERA & R. ESCUDERO. 2008. Comportamiento del complejo amilxantato de cobre(II) en función del pH: Estudio cinético de su formación. *Revista Minería y Geología*, XXIV (2): 1-21.
- RAMIREZ, B.; R. ESCUDERO; F. J. TAVERA & G. RUIZ. 2006. Decomposition and characterization of Xanthate. *Advanced Processing of Metals and Materials. Volume 3: Thermo and Physicochemical Principles: Special Materials; Aqueous and Electrochemical Processing*. Edit F. Kongoli and R.G Reddy, TMS. EE.UU, pp 547-554.
- RAO, S. 1971. *Xanthate and related compounds*. Marcel Dekker, New York, 95 p.
- SEBBA, F. 1959. Concentration by ion flotation. *Nature*, 184: 1062-1063.
- SEBBA, F. 1962. *Ion Flotation*. Elsevier Publishing Company, New York.
- SREENIVASARAO, K. 1996. "Removal of toxic metals from dilute synthetic solutions by ion and precipitate flotation", Ph.D dissertation, University of California, Berkeley.

- TAVERA, F. J.; R. ESCUDERO; A. URIBE & J. A. FINCH. 2000. Ni-DETA flotation in aqueous media: application of flotation columns. *Afinidad* LVII (490): 415-423.
- ULEWICZ, M.; W. WALKOWIAK & C. KOZLOWSKI. 2001. Selective flotation of Zinc(II) and Cadmium(II) ions from dilute aqueous solutions in the presence of halides. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 35: 21-29.