

**MINISTERIO DE EDUCACIÓN SUPERIOR  
INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALÚRGICO  
“Dr. ANTONIO NÚÑEZ JIMÉNEZ”  
FACULTAD DE METALURGIA Y ELECTROMECAÁNICA  
DEPARTAMENTO DE METALURGIA**



**REMOCIÓN POR FLOTACIÓN IÓNICA DE IONES COBRE  
CON AMILXANTATO DE POTASIO**

**Tesis presentada en opción al grado científico  
de Doctor en Ciencias Técnicas**

**BEATRIZ RAMÍREZ SERRANO**

**Moa, 2011**

**MINISTERIO DE EDUCACIÓN SUPERIOR  
INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALÚRGICO  
“Dr. ANTONIO NÚÑEZ JIMÉNEZ”  
FACULTAD DE METALURGIA Y ELECTROMECAÁNICA  
DEPARTAMENTO DE METALURGIA**



**REMOCIÓN POR FLOTACIÓN IÓNICA DE IONES COBRE  
CON AMILXANTATO DE POTASIO**

**Tesis presentada en opción al grado científico  
de Doctor en Ciencias Técnicas**

**Autora: Prof. Auxiliar. Ing. Beatriz Ramírez Serrano, Ms. C**

**Tutores: Prof. Titular. Ing. Alfredo Lázaro Coello Velázquez. Dr. C.  
Prof. Titular. Ing. Juan María Menéndez Aguado. Dr. C  
Ing. Francisco Javier Tavera Miranda. Dr. C**

**Moa, 2011**

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero expresar mi sincero agradecimiento a todos aquellos que han contribuido de una forma u otra con la culminación de este trabajo,

a mi esposo por su apoyo y ayuda siempre que la necesité,

a mis tutores por su orientación oportuna,

a Alfredo Coello Velázquez que desde pregrado ha dirigido mi formación profesional,

a mis compañeros de trabajo que asumieron mis responsabilidades,

a las instituciones que me facilitaron los medios y el financiamiento para el desarrollo de esta investigación, el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo en México, el Campus de Mieres de la Universidad de Oviedo en España y el laboratorio de la empresa Comandante Ernesto Che Guevara,

a los amigos que me dieron ánimo y me transmitieron su confianza en el éxito,

**a todos, muchas gracias.**

## **DEDICATORIA**

**A mi hijo, a mi madre y a mi hermana.**

## SÍNTESIS

En el presente trabajo se realiza un estudio de las interacciones entre el colector amilxantato de potasio y los iones cobre con el objetivo de establecer las condiciones termodinámicas y cinéticas que definen su remoción por flotación iónica. Se establece el diagrama de estabilidad termodinámica para el sistema cobre/agua/amilxantato de potasio, que describe el comportamiento de los complejos xantogenados de cobre durante el proceso de flotación. Se demuestra que es posible la flotación de cobre en el rango de pH 4 a 13, aunque de 9 a 11 se alcanzan los mejores resultados. Existe una fuerte dependencia entre el pH, las características químicas del sistema y su influencia en la recuperación y la cinética de colección, su ascenso favorece la flotación del precipitado amilxantato de cobre(I). Se establecen las condiciones para la remoción de cobre y metales acompañantes de la serie característica presente en el drenaje ácido de Mina Grande a pH igual a 4,5, donde es posible la remoción del 94 % del cobre para una relación colector:metal de 1:1, velocidad superficial del líquido y del gas 0,8 cm/s y concentración de espumante de 25 mg/L. La concentración residual por elemento indica que la flotación iónica con el colector amilxantato de potasio es una técnica adecuada para el tratamiento de soluciones contaminadas con cobre y otros metales al lograr disminuir la concentración de cobre por debajo del límite establecido por la norma cubana 27 (1999).

## ÍNDICE

	Pág
<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>8</b>
<b>1.1. Características de las aguas residuales de Mina Grande.....</b>	<b>8</b>
<b>1.2. Tratamiento de soluciones residuales .....</b>	<b>10</b>
<b>1.3. Valoración de los factores que influyen en la flotación .....</b>	<b>11</b>
<b>1.3.1. Aspectos que influyen en la cinética del proceso de             flotación.....</b>	<b>15</b>
<b>1.3.1.1. Relación del pH con las características de la                 dispersión.....</b>	<b>18</b>
<b>1.3.1.1.1. Parámetros que influyen en las                     características de la dispersión ...</b>	<b>19</b>
<b>1.4. Tratamiento por flotación de soluciones de cobre .....</b>	<b>20</b>
<b>1.4.1. Flotación con xantatos .....</b>	<b>22</b>
<b>1.4.1.1. Amilxantato de potasio como reactivo                 colector .....</b>	<b>25</b>
<b>1.5. Estabilidad de los xantatos.....</b>	<b>27</b>
<b>1.5.1. Formación de complejos con iones xantato .....</b>	<b>32</b>
<b>1.5.2. Diagrama de estabilidad del sistema             cobre/agua/xantato.....</b>	<b>37</b>
<b>1.5.3. Fundamentos cinéticos de la formación del complejo             de cobre(II) .....</b>	<b>38</b>
<b>1.6. Conclusiones parciales.....</b>	<b>39</b>
<b>CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>42</b>
<b>2.1. Principales reactivos, equipos y técnicas empleados .....</b>	<b>42</b>
<b>2.1.1. Equipos y reactivos .....</b>	<b>42</b>
<b>2.1.2. Técnicas de análisis.....</b>	<b>43</b>
<b>2.2. Instalaciones experimentales .....</b>	<b>43</b>
<b>2.3. Procedimiento experimental .....</b>	<b>46</b>

2.3.1.	Caracterización del amilxantato de potasio en función del pH .....	46
2.3.2.	Estudio de las interacciones entre los iones cobre y amilxantato .....	46
2.3.2.1.	Diagrama de estabilidad termodinámica cobre/agua/amilxantato .....	47
2.3.2.2.	Estudio cinético de la formación del complejo de cobre(II) .....	48
2.3.3.	Flotación de iones cobre con amilxantato de potasio.	50
2.3.3.1.	Metodología para la operación de la instalación .....	51
2.3.3.2.	Influencia del pH en la flotación de los complejos de cobre.....	51
2.3.3.3.	Remoción de iones con amilxantato de potasio por flotación iónica .....	52
2.3.3.3.1.	Preparación de las soluciones para la flotación .....	52
2.3.3.3.2.	Remoción de cobre de soluciones monocomponentes.....	53
2.3.3.3.3.	Remoción de iones de soluciones sintéticas multicomponentes .....	55
2.4.	Conclusiones parciales.....	57
<b>CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.....</b>		<b>59</b>
3.1.	Caracterización del amilxantato de potasio en función del pH .....	59
3.2.	Análisis de las interacciones entre los iones amilxantato y cobre(II) .....	62
3.2.1.	Efecto del pH en las interacciones cobre-amilxantato .....	63
3.2.2.	Diagrama de potencial-pH del sistema cobre/agua/amilxantato .....	67
3.2.3.	Análisis del estudio cinético de formación del amilxantato de cobre(II).....	68
3.2.3.1.	Análisis de los resultados matemático-estadísticos del estudio cinético.....	69

3.2.3.2. Energía de activación y modelo cinético .....	71
3.3. Flotación de complejos xantogenados de cobre .....	73
3.3.1. Efecto del pH en la flotación de cobre(II).....	73
3.3.2. Incidencia del pH en la relación: condiciones químicas-hidrodinámicas .....	79
3.3.3. Influencia del pH en la cinética de flotación.....	83
3.4. Resultados y análisis de la remoción de iones por flotación con amilxantato .....	85
3.4.1. Análisis de la composición de las aguas de Mina Grande y selección de la composición de la solución multicomponentes para la flotación .....	85
3.4.2. Análisis de la remoción de cobre de soluciones monocomponentes.....	87
3.4.3. Análisis de la remoción de iones de soluciones multicomponentes .....	91
3.4.3.1. Estimación del coste capital de una instalación de flotación .....	95
3.5. Conclusiones parciales.....	97
CONCLUSIONES .....	99
RECOMENDACIONES .....	101
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	103
ANEXOS.....	117

## INTRODUCCIÓN

En las inmediaciones del poblado “El Cobre”, situado a 21 km al oeste de Santiago de Cuba, se encuentra el antiguo yacimiento sulfuroso de cobre Mina Grande, el cual se encuentra fuera de explotación. La limitada actividad de conservación llevada a cabo en la zona y el desarrollo de procesos erosivos y de disolución natural de algunos minerales, provocó la acumulación en la cantera de alrededor de 3 millones de m<sup>3</sup> de drenaje ácido una vez concluidas las operaciones de la mina. Estas aguas residuales con un pH igual a 4,5 unidades son portadoras de diferentes metales como el cobre, cadmio, plomo, zinc, manganeso y aluminio entre otros (Rey, 2010), que se caracterizan por su alta toxicidad. Según la norma cubana 27 (1999), que regula el vertimiento de residuales a las aguas terrestres y al alcantarillado, sólo el cobre supera el valor máximo admisible establecido. Ambos aspectos las convierten en un foco de contaminación ambiental; su principal afectación, el riesgo potencial de dañar el manto freático y vertimiento al río Cobre.

Los métodos tradicionales que se aplican para el tratamiento de residuales contaminados con iones metálicos como la precipitación de combinaciones poco solubles, extracción por solvente, intercambio iónico, entre otros, enfrentan mayores inconvenientes en la medida que las soluciones son más diluidas y los volúmenes de efluentes son mayores (Kurniawan *et al.*, 2006). Estos resultan ineficientes en cuanto a productividad y costos de operación (Barakat, 2010; Strel'tsov y Abryutin, 2010). Ante esta disyuntiva, la flotación que en las últimas décadas ha extendido su campo de aplicación a la separación de grasas (Tavera y Escudero, 2003; Boonyasuwat *et al.*, 2005), separación de com-

puestos orgánicos (Keyser *et al.*, 1996), destintado de papel (Watson, 1966; Theander y Pugh, 2004; Beneventi *et al.*, 2009), y la flotación iónica (Sebba, 1959), esta última con el objetivo de separar y/o concentrar especies en soluciones, constituye una alternativa para el tratamiento de residuales. Así lo demuestran los resultados expuestos por varios autores entre ellos Mizuike y Hiraide (1982), Matis y Mavros (1991), Matis y Zouboulis (2001), Rubio *et al.* (2002), Lazaridis *et al.*(2004) y Strel'tsov y Abryutin (2010) donde se abordan diferentes técnicas de flotación para la separación de iones metálicos a partir de soluciones residuales.

La remoción de iones cobre por flotación implica la necesidad de explicar los fundamentos químicos y cinéticos que sustentan las interacciones entre estos y los iones amilxantato y el efecto que tiene el pH en ellas. Se requiere determinar además, el comportamiento de las especies de cobre y otros iones acompañantes durante el proceso.

Doyle (2003) expresa que aunque las investigaciones sobre la flotación ofrecen un nuevo panorama al tratamiento de aguas contaminadas con iones metálicos, no aportan información que permita distinguir los efectos de las propiedades químicas del sistema, en la recuperación y en las características de la dispersión, que influyen en el comportamiento hidrodinámico; los trabajos (Houot *et al.*, 1996; Filippov *et al.*, 1997; Pacheco y Torem, 2002; Khelifa *et al.*, 2005; Reyes *et al.*, 2009; 2010) abordan fundamentalmente aspectos relacionados con la cinética de la colección. En general se ignora la naturaleza de los mecanismos químicos que intervienen en la formación de los sitios hidrofóbicos y las conclusiones tienden a enmarcarse a las implicaciones hidrodinámicas, representadas por las características de la dispersión, de acuerdo con su efecto sobre la cinética de colección. Se deriva que no existen conclusiones definitivas que expliquen las regularidades fisicoquímicas de los fenómenos asociados a la flotación y su incidencia en la cinética de colección.

En el desarrollo de esta técnica, la selección del reactivo colector de flotación debe garantizar la elevada reactividad con las especies metálicas disueltas, para garantizar la formación de especies hidrófobas que permitan su separación del medio, donde su estabilidad juega un papel decisivo. Los colectores xantogenados se destacan por manifestar tal característica, además de mostrar alta selectividad al cobre (Rao, 1971) lo cual, indica la necesidad de considerarlos en el tratamiento de soluciones residuales donde predomine este elemento. El incremento de la longitud de la cadena de los xantatos da lugar a la formación de complejos con mayor estabilidad (Rao, 1971). En correspondencia disminuye la solubilidad de dichos compuestos (Bulatovic, 2007) y se acentúa su poder hidrofóbico, elementos que favorecen los resultados del proceso de colección.

En este contexto la definición de la zona de estabilidad, tanto del ión amilxantato como de los complejos que se forman en función del pH, es fundamental. Si bien algunos trabajos reportan que la descomposición de la especie etilxantato en medios acuosos se presenta en varias etapas (Klauditz, 1939; Iwasaki y Cooke, 1958; Pomianowsky y Leja, 1963; Rao, 1971; Harris y Filkenstein, 1975), dicho mecanismo no es bien conocido. Prueba de ello es que no coinciden los rangos de pH de las zonas de estabilidad para las especies reportadas (Obregón, 1990). Las evidencias demuestran además, que la longitud de la cadena carbonada de los colectores provoca cambios en dicha zona y en la cinética de su descomposición (de Donato *et al.*, 1989), por tanto la selección del amilxantato de potasio precisa de la definición de su zona de estabilidad.

Este análisis integral permite delimitar como **objeto de la investigación** *la remoción de iones cobre por flotación con amilxantato de potasio*. Se define como **problema científico** a resolver: *el conocimiento existente sobre la interacción de los iones etilxantato y cobre limita el uso de la flotación con amilxantato de potasio en su remoción*.

Para su solución se traza como **objetivo general** el siguiente:

*Establecer las condiciones termodinámicas y cinéticas bajo las cuales tiene lugar la flotación de iones cobre con el reactivo colector amilxantato de potasio.*

**Objetivos específicos:**

- ✓ Definir las zonas de estabilidad termodinámica de las especies amilxantogenadas en función del pH para el sistema cobre/agua/amilxantato, y la cinética de formación del complejo amilxantato de cobre(II).
- ✓ Determinar el efecto del pH en el comportamiento de los complejos xantogenados de cobre en la recuperación y su cinética de colección.
- ✓ Definir las condiciones para la remoción por flotación de iones cobre y su comportamiento a partir de soluciones con la serie característica del drenaje ácido de Mina Grande.

El **campo de acción:** los fundamentos fisico-químicos de las interacciones que tienen lugar entre los iones cobre y amilxantato.

**Hipótesis de investigación:** si se conocen las interacciones que tienen lugar entre los iones cobre y el amilxantato de potasio en solución, se podrán definir las condiciones termodinámicas y cinéticas bajo las cuales es posible su remoción por flotación.

**Tareas de investigación:**

- ✓ Determinación de la composición de las aguas residuales de Mina Grande.
- ✓ Estudio de la descomposición del amilxantato de potasio en función del pH.
- ✓ Estudio de las interacciones entre los iones amilxantato y cobre en función del pH.
- ✓ Determinación de las zonas de estabilidad termodinámica de las fases que se manifiestan en el diagrama de estabilidad del sistema cobre/agua/amilxantato.
- ✓ Determinación del modelo que caracteriza la cinética de formación del complejo amilxantato de cobre(II).

- ✓ Estudio del efecto del pH en el comportamiento de las especies de cobre durante la flotación en columnas.
- ✓ Estudio de la remoción de iones con el colector amilxantato de potasio en un sistema multicomponente.

### **Métodos empleados**

Para la elaboración del estado del arte como parte del diagnóstico del objeto, fundamentación del problema científico, marco científico-metodológico y el análisis de los resultados se aplican los métodos teóricos de investigación: el método histórico-lógico, los procedimientos de análisis y síntesis, y la deducción e inducción. En el desarrollo y tratamiento de los datos experimentales se utilizan los métodos empíricos tales como las técnicas de muestreo, la observación, estadística matemática y el diseño factorial.

### **Aporte y novedad científica**

Este trabajo representa la primera experiencia cubana para el tratamiento de soluciones residuales contaminadas con cobre y otros metales por medio de la flotación iónica con amilxantato de potasio, su novedad se enmarca en los siguientes aspectos:

### **Aporte teórico**

- ✓ El diagrama de estabilidad termodinámica para el sistema cobre/agua/amilxantato de potasio.
- ✓ La ecuación cinética que caracteriza la formación del complejo amilxantato de cobre(II), la cual indica que la velocidad del proceso está determinada por el desarrollo de la reacción química.
- ✓ Las regularidades asociadas a la incidencia de la relación de los complejos xantogenados de cobre(II) y cobre(I) en la cinética de colección del proceso de flotación y el comportamiento de los iones cobre y sus acompañantes durante la flotación iónica con amilxantato de potasio.

### **Aporte práctico**

- ✓ La remoción de cobre por flotación iónica con amilxanto de potasio en el rango de pH de 4 a 13, donde se alcanzan valores residuales de cobre por debajo del establecido por la norma cubana 27 (1999). Los mejores resultados se logran en el rango de 9 a 11.
- ✓ Las condiciones de las variables relación colector: metal 1:1, velocidad superficial del líquido y del gas 0,8 cm/s y una concentración de espumante de 25 mg/L para la remoción por flotación de cobre y metales acompañantes a pH igual a 4,5 garantizan 94 % de remoción del cobre y una concentración residual de 3,29 mg/L.

**CAPÍTULO 1.**  
**MARCO TEÓRICO**

## CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se realiza un análisis de la bibliografía disponible con el objetivo de valorar el estado del arte de la flotación de iones, en particular de cobre y profundizar en los fundamentos teóricos que sustentan la investigación. Se analizan los factores químicos, hidrodinámicos y cinéticos que afectan el proceso y se establecen argumentos que fundamentan la selección del reactivo colector de flotación. Se realiza además, un análisis de las transformaciones químicas propuestas para el sistema cobre/agua/xantato.

### 1.1. Características de las aguas residuales de Mina Grande

En la preservación del medio ambiente, la depuración de soluciones residuales contaminadas con metales pesados caracterizadas por su toxicidad de acuerdo con el aporte por elemento, tabla 1.1, constituye un aspecto muy importante.

Tabla 1.1. Efectos nocivos de los metales (<http://www.lenntech.es>, ; Blais *et al.*, 2008).

Elemento	Afectaciones
Cobre	Irritación en la nariz, boca y ojos, dolor de cabeza, de estómago, mareos, vómitos y diarreas, daños al hígado y los riñones e incluso la muerte.
Plomo	Sistema nervioso y reproductivo, los riñones, corazón y cerebro, anemia y convulsiones hasta la muerte (Álvarez, 1987).
Manganeso	Los pulmones, síntomas neurológicos. Provoca el manganismo y constituye un síndrome extrapiramidal del tipo parkinsonismo.
Cadmio	Los riñones, esqueleto, sistema digestivo, reproductivo, nervioso central y al sistema inmune, desórdenes psicológicos, cáncer.
Zinc	Úlcera de estómago, vómitos, náuseas y anemia, arteriosclerosis, desórdenes respiratorios, daña el páncreas y el metabolismo proteico.
Aluminio	Sistema nervioso central, pulmones y riñones.

En la tabla anterior se relacionan algunas de las afectaciones que provocan los principales elementos contenidos en las aguas del drenaje de Mina Grande según Rey (2010); aunque éstas son portadoras de varias especies metálicas sólo el contenido de cobre se encuentra por encima del valor máximo permisible establecido por la norma cubana 27 (1999), elemento que junto con el valor de pH de 4,5 las convierten en un foco de contaminación.

Estas aguas constituyen una de las fuentes contaminantes del río Cobre. Pérez *et al.* (2002) estudiaron el impacto de Mina Grande en la calidad de las aguas del río en el período de 1996 a 1999 y se estableció su contaminación antes de ponerse en contacto con los vertimientos de la mina, aunque ésta lo afecta considerablemente, siendo los focos más agresivos los correspondientes a las aguas subterráneas provenientes del bombeo de las galerías de la mina y la presa de colas. González *et al.* (2009) reportaron el impacto del cierre de la mina de acuerdo con los índices de calidad del agua en el 2005 y antes del cierre en 1999, lo cual indica una mejora en un 10 % en la zona más alejada de la mina, 3 km. Concluyeron que las aguas del río no son aptas para uso pesquero y siguen siendo no potables, para ser utilizadas para abasto, requieren de tratamiento. Marañón *et al.* (2009) coinciden en que el cierre de la mina condujo a un mejoramiento de los factores ambientales en este ecosistema demostrado por los valores de impacto total obtenidos de un 28 %, pero plantean que la contaminación del río perdura. Las aguas subterráneas provenientes de las galerías de la mina actualmente se concentran en lo que con anterioridad constituía la cantera, donde se acumula un gran volumen de agua que por sus características constituye un foco de contaminación ambiental. Su tratamiento permitiría mitigar el impacto que estas provocan y por consiguiente la reducción de la concentración de los metales disueltos, donde el cobre juega un rol princi-

pal dado por su concentración por encima de los demás elementos, lo cual posibilitaría el aprovechamiento del agua.

## **1.2. Tratamiento de soluciones residuales**

Las tecnologías que se utilizan en el tratamiento de soluciones contaminadas con iones metálicos como la precipitación química, intercambio iónico, remoción electroquímica y membranas presentan limitaciones en cuanto a la productividad, costos de operación (Barakat, 2010; Strel'tsov y Abryutin, 2010), eficiencia y altos consumos energéticos (Eccles, 1999; Rubio *et al.*, 2002). En la literatura se reporta (Rengaraj *et al.*, 2001; Vigneswaran *et al.*, 2004; Kurniawan *et al.*, 2006) como limitante en el caso de intercambio iónico que no todas las resinas de intercambio son convenientes para la remoción de metales y que sólo se alcanzan resultados favorables cuando las concentraciones son inferiores a 100 mg/L. No obstante, la aplicación de intercambiadores iónicos naturales que tienen un amplio campo de aplicación como la zeolita no se excluye como una posible variante de aplicación para el tratamiento de las aguas residuales de Mina Grande, donde según Rey (2010) los valores de concentración de las diferentes especies son inferiores a este valor.

La combinación de procesos como la precipitación de compuestos poco solubles- sedimentación y extracción por solvente, presentan mayores inconvenientes y resultan económicamente irrentables en la medida que las soluciones son más diluidas, concentraciones inferiores a 1000 mg/L, y los volúmenes de efluentes son elevados (Kurniawan *et al.*, 2006; Reyes *et al.*, 2010). En el caso de la precipitación se requieren de procesos secundarios, floculación/coagulación-sedimentación que se caracterizan por una cinética lenta (Rubio *et al.*, 2002). Por tanto, teniendo en cuenta las ventajas que ofrecen los procesos de flotación (Matis y Mavros, 1991; Matis y Zouboulis, 2001; Rubio *et al.*, 2002; Azareño *et al.*, 2003; Lazaridis *et al.*, 2004) se convierte en una técnica

potencialmente más atractiva pues se caracterizan por bajos costos de instalación y operación, fácil automatización, disminución del consumo de energía, el procesamiento de grandes volúmenes de solución en poco tiempo y menor consumo de reactivos.

La flotación iónica cuyo concepto se introdujo a finales de la década del 50 (Sebba, 1959), tiene lugar cuando se separan especies acuosas o precipitados formados con el reactivo colector y se fundamenta en las diferencias de las propiedades específicas que caracterizan la interfase. Los sólidos y especies disueltas con grupos hidrofóbicos se adhieren a las burbujas y son separadas en el concentrado. Esta técnica presenta diversas particularidades de acuerdo con el método de generación de burbujas, así como el equipo donde se desarrolla (Matis y Zouboulis, 2001; Da Rosa *et al.*, 2002; Rubio *et al.*, 2002; Lazaridis *et al.*, 2004).

### **1.3. Valoración de los factores que influyen en la flotación**

Existen diferentes factores químicos que influyen de forma decisiva en la flotación, entre ellos se encuentra la fuerza iónica de la solución. Si la solución contiene varios iones, la eficiencia del proceso disminuye como consecuencia del ascenso de la fuerza iónica, producto del aumento de la actividad, debido a la competencia entre los iones por el colector (Duyvesteyn y Doyle, 1994; Torem y Casqueira, 2003).

En el caso de la remoción de cobre mediante la flotación de coloides adsorbidos, el proceso es sensible a las modificaciones de la fuerza iónica y el pH (Cheng-Shlun y Shang-Da, 1994; Shang-Da *et al.*, 1995) provocado por la variación del potencial del flóculo.

Otro factor a tener en cuenta es la tensión superficial de la solución; propiedad física que tiene especial connotación desde el punto de vista químico cuyo fundamento, así como los factores que sobre ella inciden, han sido explicados detalladamente (Morrison y Ross, 2002; Shaw, 2003). Ella determina las características de la interfase de adsorción entre el gas y la solución (Grieves y Kyle, 1982; Grieves *et al.*, 1987). En solucio-

nes de igual concentración de agente tensoactivador la presencia de iones metálicos diferentes afecta de forma disímil la tensión superficial; Sreenivasarao (1996) comprobó tal efecto en soluciones de dodecilsulfato y Okuda e Ikeda (Okuda, 1987; Okuda y Ikeda, 1989) en soluciones de bromuro de dodecildimetilamonio en presencia de iones bromuro y cloruro.

La concentración del reactivo colector es otro factor a tener en consideración en el proceso de flotación de iones, su incremento favorece la recuperación, tal es el caso de la flotación de iones cobalto(II), estroncio y cesio con el colector ionizable lariat-éter (Charewicz *et al.*, 2001). El incremento excesivo de la concentración limita la selectividad del proceso y propicia la formación de micelas coloidales (Leja, 1982; Crozier, 1992; Bulatovic, 2007).

En cuanto a la determinación de series de selectividad se han fundamentado en diversos parámetros entre los que se encuentran los siguientes:

La tensión superficial que ha sido evaluada como un medio directo para estimar la selectividad de adsorción cuando compiten varios iones. Liu y Doyle (2000) obtuvieron un modelo que predice el orden correcto de la serie cobre(II), calcio y plomo durante la flotación con dodecilsulfato, aunque la reproducibilidad del modelo con respecto a los valores cuantitativos es bastante baja. Los coeficientes de selectividad determinados a partir de mediciones de tensión superficial son 1,12 y 1,69 para  $\text{Ca}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ , y los resultados experimentales 1,44 y 2,14 respectivamente. La predicción de selectividad es más adecuada, desde el punto de vista cuantitativo, al utilizar un modelo que se obtiene a partir de la ecuación de adsorción de Grahame (1947), donde se tienen en cuenta las condiciones de energía libre de Gibbs de las interacciones que tienen lugar durante la adsorción (Liu y Doyle, 2001b; 2001a).

Potencial iónico: Charewicz *et al.* (1999) estudiaron la flotación de zinc y plata con dodecilsulfato de sodio en presencia de surfactantes aniónicos y catiónicos y definieron la serie de afinidad como  $Ag^+ < Zn^{2+}$  de acuerdo con la secuencia de potencial iónico. En presencia del surfactante aniónico el sulfato de potasio ejerce una influencia negativa en la recuperación de zinc, debido a la competencia del surfactante entre los iones zinc y potasio. Si el surfactante tiene carácter catiónico, la presencia de ligandos inorgánicos da lugar a la formación de iones complejos, donde la concentración del ligando define la separación parcial de los iones.

Estado de oxidación: para iones con diferentes estados de oxidación, el proceso es más selectivo a los iones de mayor número de oxidación (Walling *et al.*, 1957; Sebba, 1962; Pinfold, 1972). En contraste, las reglas para iones de igual carga no están bien definidas.

Radio iónico: Jorne y Rubin (1969) modelaron la selectividad entre iones con diferente radio mediante una ecuación analítica derivada de la teoría de Gouy-Chapman sobre la doble capa eléctrica (Gouy, 1910; Chapman, 1913) y estimaron un coeficiente de selectividad para los iones estroncio y uranio que se corresponde con los datos experimentales. Huang y Talbot (1973) usaron el modelo para comparar la flotación de los iones cobre, cadmio y plomo con dodecibencenosulfonato de sodio. Se concluye que la diferencia de radio iónico y constantes de equilibrio de los compuestos colector-metal determinan el orden de selectividad creciente para cobre(II), cadmio(II) y plomo(II).

En el caso de los iones alcalinos, el orden de selectividad se define de acuerdo al aumento del radio iónico del cristal (Schulz y Warr, 1998a), no obstante, la serie puede modificarse con la introducción de ligandos que dan lugar a complejos con altos valores de la constante de estabilidad (Schulz y Warr, 1998b). Walkowiak (1991) demostró que durante la flotación de los iones indio(III), hierro(III), cadmio(II), manganeso(II), magnesio y cobalto(II) con dodecibencenosulfonato de sodio y dodecilsulfonato de sodio,

la remoción preferencial de los iones metálicos se relaciona con la carga, el radio iónico y las constantes del producto de solubilidad de los compuestos metal-colector.

pH: el rango en el cual se recuperan algunas especies puede determinar la serie de selectividad o la flotación colectiva de determinadas especies. Tal es el caso de la flotación con el reactivo colector laurilsulfato de sodio, de los iones hierro(III), níquel(II), cobalto(II), cobre(II), cadmio(II) y zinc acomplejados con 1,10-fenantrolina, reportado por Hobo *et al.* (1986), los iones se recuperan en el rango de pH de 3 a 6. Aunque la recuperación de los iones hierro(III) y cadmio(II) es superior, no es posible definir una serie de selectividad para su separación.

La variación del pH no solo afecta la serie de selectividad, éste modifica la composición iónica de la solución como consecuencia de la hidrólisis o la formación de complejos. En estos casos puede cambiar la naturaleza de la flotación iónica por la flotación de precipitados (Torem y Casqueira, 2003).

Para determinar los coeficientes de selectividad de las series se han propuesto además, modelos termodinámicos (Morgan *et al.*, 1994; 1995) donde se estiman parámetros de deshidratación a partir de datos experimentales, pero no se corrobora esta teoría.

En la separación de iones de igual carga (Ulewicz y Walkowiak, 2003; Ulewicz *et al.*, 2003) la selección del tipo de colector determina la separación selectiva de las especies, de acuerdo con los valores de constantes de estabilidad de los compuestos que se forman. La presencia de ligandos inorgánicos (Ulewicz *et al.*, 2001) u otros ligandos quelatantes (Doyle y Liu, 2003) pueden alterar la serie en función de las características de los complejos de acuerdo con su densidad de adsorción en la interfase gaseosa.

Se concluye que las características químicas del sistema juegan un rol determinante en la recuperación de especies mediante la flotación, así como en su selectividad. Las series de selectividad, de acuerdo con las investigaciones realizadas, no obedecen a reglas

generales; cuando las diferencias entre los elementos para una propiedad determinada, carga, radio iónico entre otras, son marcadas, es posible definir la serie. Sin embargo, cuando se trata de iones para los cuales los valores de esa propiedad son similares es necesario tener en cuenta otros elementos, pues una sola propiedad no constituye un criterio suficiente para establecer la serie. Así, la calidad del proceso de flotación de iones, desde el punto de vista químico, depende de diferentes factores como la selección del reactivo colector, la participación de ligandos, la selección del pH del medio y la tensión superficial, entre otros. Estos elementos determinan la composición iónica de la solución e inciden en los resultados del proceso de flotación, de aquí que es necesario establecer la composición química del sistema en función del pH.

### **1.3.1. Aspectos que influyen en la cinética del proceso de flotación**

La combinación de los fenómenos químicos que imperan durante el proceso de flotación, así como el comportamiento y características de la dispersión según el régimen hidrodinámico del sistema, dan lugar a condiciones específicas de recuperación y de velocidad de colección. La formación y estabilidad del agregado especie hidrófoba-burbuja se relaciona con las características hidrodinámicas del sistema. Según Finch (1995b) en la recuperación de sólidos existe mayor posibilidad de colisión con la burbuja por la inercia que posee la partícula, la cual le permite romper las líneas de flujo del líquido en su encuentro con la burbuja y su adsorción en la interfase líquido-gas, acto elemental de la flotación. En dicho caso la colección es menos sensitiva a la hidrodinámica de las burbujas, comparada con la flotación de complejos solubles, los cuales poseen una densidad similar al líquido y pueden ser arrastrados por las líneas de flujo, por lo que disminuye su probabilidad de formación del agregado y su separación.

La tensión superficial es una propiedad que influye en la cinética de la flotación, ella determina la densidad de adsorción en las burbujas que ascienden en la columna y su

control está dado por el transporte de surfactante a la interfase y/o por la presencia de barreras energéticas a la adsorción. Cuando el transporte de masa de iones hacia la interfase líquido-gas se puede controlar, entonces se acelera la remoción al proporcionar una correcta agitación o al prolongar el tiempo de las burbujas en la columna. Si la densidad de adsorción del colector y el ión en la interfase solución-gas se encuentran en equilibrio con la solución, la cinética de remoción de iones sólo se intensifica con el aumento del área interfacial (Morgan *et al.*, 1992).

Liu y Doyle (2001a) demostraron que el comportamiento en la flotación iónica es consistente con la densidad de adsorción predicha por las mediciones de tensión superficial en equilibrio, lo cual permite calcular la cantidad de cobre que puede ser removido en el sistema cobre-dodecilsulfato en una unidad de tiempo. Doyle y Liu (2003) confirman además, a partir de mediciones de esta propiedad, el aumento de la actividad superficial y la densidad de adsorción en un sistema similar ante la presencia del ligando quelatante trietilentetraamina donde se acelera la velocidad de recuperación de los iones cobre(II) y níquel(II) como consecuencia de la formación de quelatos.

Se ha comprobado además, que existen correlaciones entre la cinética del proceso, los parámetros que caracterizan la dispersión (fracción de gas retenido  $\varepsilon_g$ , diámetro de burbuja  $d_b$ , área superficial de burbujas  $S_b$ ), la velocidad superficial del gas y la velocidad superficial del líquido (Finch y Dobby, 1990; Tavera *et al.*, 2000; Reyes *et al.*, 2009).

Gorain *et al.* (1996) demostraron que existe una correlación lineal entre la cinética de flotación y el término densidad del flujo de burbuja o área superficial de burbujas ( $S_b$ ) que representa las características químicas e hidrodinámicas del sistema de flotación y se encuentra estrechamente relacionada con la tensión superficial del medio. Su valor se determina a partir del diámetro de burbuja estimado.

$$S_b = n \cdot \frac{S}{A} \quad (1)$$

$$n = \frac{6Q_g}{(d_b^3 \cdot \pi)} \quad (2) \quad S = \pi \cdot d_b^2 \quad (3)$$

n: número de burbujas por unidad de tiempo en la sección transversal de la columna

S: superficie de la burbuja, mm<sup>2</sup>

La determinación del diámetro de burbujas ( $d_b$ ) se realiza según el método de Drift Flux (Banisi y Finch, 1994; Escudero, 1998). Para ello, se tienen en cuenta las condiciones de operación de la columna, la velocidad superficial del gas, la velocidad superficial del líquido y las propiedades del medio, tales como densidad y viscosidad, así como la fracción de gas retenido. Los resultados de este método en sistemas de flotación han sido comparados con los obtenidos de mediciones directas mediante la técnica de análisis de imágenes fotográficas en sistemas de dos fases (gas-líquido) (Gorain *et al.*, 1996; Gorain, 1997; Bennett *et al.*, 1999) y existe una buena correspondencia entre los dos métodos (Escudero, 1998).

La selección del valor de las variables operacionales y de la fracción de gas retenida ( $\varepsilon_g$ ), que representa el contenido volumétrico de gas en la solución, deben garantizar el régimen laminar en la zona de colección (Chen *et al.*, 1994; Bennett *et al.*, 1999); su determinación se realiza a partir de mediciones de presión diferencial en la columna de flotación (Finch y Dobby, 1990; Finch, 1995b; Tavera *et al.*, 2000).

$$\varepsilon_g = \frac{\Delta h}{\Delta l} \cdot 100, \% \quad (4)$$

$\Delta h$ : Presión diferencial

$\Delta l$ : Distancia entre los puntos de muestreo

El incremento de la fracción de gas conduce al aumento del tiempo de residencia. Este comportamiento es una consecuencia de la disminución de la velocidad de agitación y

circulación en la zona de colección, aspectos que definen la estabilidad del agregado burbuja-partícula y la cinética de colección (King, 1982).

La cinética de la flotación de iones se caracteriza por ser de primer orden (Walkowiak y Ulewicz, 1999). Por lo cual, la recuperación depende de la constante de velocidad, el tiempo de residencia y los parámetros de mezclado. Según Finch y Dobby (1990) el tipo de mezclado (Nd) determina la ecuación cinética característica del sistema. El cual puede ser de flujo tipo pistón con un gradiente de concentración de la especie flotada a lo largo del eje de la columna, donde todos los elementos en la corriente de alimentación tienen igual tiempo de residencia; o del tipo mezclador perfecto, donde la concentración de la especie a flotar es la misma a través del reactor.

Aunque las condiciones hidrodinámicas en la columna de flotación están determinadas por las características del movimiento de los flujos, de solución y burbujas de gas, existe un nexo indisoluble entre la tensión superficial, que modifica las características en la interfase de adsorción, y las características de la dispersión. La tensión superficial es una función de la concentración de las sustancias tensoactivadoras. Por tanto, es necesario identificar la presencia de sustancias ajenas al espumante que manifiesten estas características por las posibles implicaciones que pudieran tener lugar con respecto a la modificación de las características de la dispersión y la cinética de colección.

#### **1.3.1.1. Relación del pH con las características de la dispersión**

El pH del medio es una variable decisiva en el tratamiento de residuales por flotación. Determina la composición iónica de la solución y su modificación constituye una vía adecuada para evaluar el efecto de las características químicas del sistema en las características de la dispersión, las cuales determinan el comportamiento aerohidrodinámico del sistema (Finch y Dobby, 1990; Tavera *et al.*, 2000) y en el resultado del proceso. Los cambios que tienen lugar en las variables que caracterizan la dispersión se basan en

las variaciones de la actividad superficial en la interfase líquido-gas, asociado con cambios de la tensión superficial determinada por la composición iónica de la solución, la cual depende del pH. Por tanto, el estudio de la conducta de tales variables en función del pH debe explicar el comportamiento de los complejos de amilxantato de cobre(I) y (II), con características físicas diferentes, según su cinética de colección.

#### 1.3.1.1.1. Parámetros que influyen en las características de la dispersión

Las variables de mayor incidencia en las características de la dispersión, tensión superficial, velocidad superficial del líquido,  $J_l$  y del gas,  $J_g$ , las cuales se determinan según las ecuaciones 5 y 6, definen en gran medida la hidrodinámica del proceso (Çilek y Yilmazer, 2003), es por ello que su selección requiere de la caracterización de la columna de flotación (Finch y Dobby, 1990). Para diferentes valores de concentración de espumante se evalúa la formación de torbellinos y el grado de mezclado y agitación del sistema con la variación de la velocidad superficial del gas y del líquido.

$$J_l = \frac{Q_l}{A_c}, \text{ cm/s} \quad (5)$$

$$J_g = \frac{Q_g}{A_c}, \text{ cm/s} \quad (6)$$

$Q_g$ : Flujo de aire alimentado,  $\text{cm}^3/\text{s}$

$Q_l$ : Flujo de líquido alimentado,  $\text{cm}^3/\text{s}$

$A_c$ : Área de la sección transversal de la columna,  $\text{cm}^2$

Wild *et al.* (2003) establecen que el mezclado de la fase líquida y las burbujas en la columna depende de las velocidades del gas y del líquido, relación entre diámetro y altura del reactor, características del dispersor y las propiedades del sistema, los cuales influyen en el régimen de flujo. Por lo general, para valores de velocidad superficial del gas superiores a 3 cm/s se manifiesta régimen turbulento (Deckwer y Schumpe, 1993; Camarasa *et al.*, 1999). Según Krishna *et al.* (2001) la inestabilidad en el flujo de líquido se asocia con los disturbios en la distribución del gas.

Por tanto, la selección de las variables de estudio, velocidad superficial del gas y del líquido de acuerdo con su influencia en el comportamiento aerodinámico del sistema, por su dependencia de la sección transversal de la columna y los flujos de gas y de líquido, constituye un elemento básico a tener en cuenta para llevar a cabo el proceso de escalado y garantizar la reproducibilidad de los resultados (Finch y Dobby, 1990).

#### **1.4. Tratamiento por flotación de soluciones de cobre**

Las investigaciones sobre esta temática tienen diferentes enfoques, ya sea la recuperación de disímiles iones o la purificación de soluciones; donde se aplican diferentes técnicas de flotación. Se reportan además, varios trabajos que demuestran la factibilidad de la aplicación de esta técnica en el tratamiento de aguas (Eccles, 1999; Carissimi *et al.*, 2007), drenajes ácidos de minas (Nenov *et al.*, 2008; Mahiroglu *et al.*, 2009; Silva y Rubio, 2009; Silveira *et al.*, 2009), así como el tratamiento de residuales industriales (Barakat, 2010).

Dentro de las tecnologías para el tratamiento de soluciones por flotación se destaca la flotación iónica, la flotación de precipitados y la flotación de partículas adsorbentes. En el epígrafe 1.3 se relacionan varios trabajos que abordan el proceso de flotación iónica a partir de soluciones que contienen iones cobre y otros metales (Huang y Talbot, 1973; Hobo *et al.*, 1986; Liu y Doyle, 2000), donde se definen series de selectividad. Dichos trabajos permiten comprobar que las series no obedecen a reglas generales, en ellas, las características de las especies que se separan juegan un rol fundamental pues condicionan su densidad de adsorción e inciden directamente en la cinética de colección. Estudios termodinámicos de sistemas que contienen colectores de alto peso molecular tales como el dodecilsulfato, tetradecilsulfato y hexadecilsulfato de sodio (Liu y Doyle, 2000, 2001b; Doyle y Liu, 2003) fundamentan este planteamiento.

En el caso de la flotación iónica (Cundeva *et al.*, 2002; Martínez, 2003), los resultados demuestran que la solubilidad de los compuestos presentes y su comportamiento en función del pH juegan un rol decisivo. Tal información posibilita el diseño del proceso de forma selectiva, sustentado en la estabilidad de las especies formadas y las condiciones operacionales del proceso.

El tratamiento de soluciones mediante la flotación de precipitados obtenidos con un agente precipitante, ajeno al reactivo colector, se divide en dos grupos: la flotación de hidróxidos y de sulfuros. En el caso de los sulfuros, Matis y Mavros (1991) reportaron el empleo de dodecilamina como reactivo colector en el sistema compuesto por iones de cobre y zinc. Si la precipitación se realiza con la regulación del pH del medio de forma adecuada, es posible alcanzar recuperaciones de cobre hasta del 95 %. Dicho trabajo indica que las condiciones de selectividad del proceso están dadas por las condiciones en las que se realiza el proceso de precipitación y de la solubilidad de los productos de la reacción y no del proceso de flotación propiamente dicho.

De forma similar, en la flotación de precipitados de hidróxidos de cobre (Lazaridis *et al.*, 2004) los resultados dependen en gran medida de las características del sólido que precipita, en este caso con un fuerte carácter hidrofílico. Para contrarrestar dicho efecto, los autores utilizan altas concentraciones del reactivo colector aniónico dodecilsulfato pero se generan efectos colaterales negativos relacionados con el control de la espuma. No obstante, se alcanzan recuperaciones del 80 %, aunque dicho resultado es inferior comparado con la flotación iónica y la flotación de partículas adsorbentes.

Otros trabajos reportan la combinación de técnicas de flotación y adsorción en el tratamiento de soluciones que contienen cobre(II), zinc y níquel(II) (Zoubolis *et al.*, 2001; Zouboulis y Matis, 2009). Los autores refieren que a pH 6 el proceso es selectivo al cobre donde se alcanzan recuperaciones superiores al 80 %, para el níquel y el zinc son

muy bajas. Se presta especial atención al control de la tensión superficial como un método para regular la eficiencia del proceso de flotación.

Las partículas adsorbentes que se utilizan cuando se combinan la flotación y la adsorción tienen un amplio espectro, se incluyen minerales (Rubio y Tessele, 1997; Zamboulis *et al.*, 2004; Oliveira y Rubio, 2009), resinas de intercambio iónico (Zouboulis *et al.*, 2005) y material orgánico (Lu y Gibb, 2008; Yuan *et al.*, 2008; Santander *et al.*, 2009; Sarioglu *et al.*, 2009; Kannamba *et al.*, 2010). Independientemente de las características del material adsorbente, dichos trabajos se dirigen principalmente al estudio de la influencia del pH en el proceso de adsorción para garantizar la selectividad, la flotación propiamente dicha se encarga de coleccionar las partículas adsorbentes.

Se concluye que la selectividad y eficiencia cuando se combinan procesos de flotación con la precipitación o la adsorción, dependen de la eficiencia de estos últimos y no propiamente del proceso de flotación. Por tanto la selección de dichas técnicas se limita ante los inconvenientes que caracterizan a los métodos tradicionales al tratar grandes volúmenes de soluciones diluidas. De acuerdo con Lazaridis (2004) la flotación iónica es más eficiente comparada con la flotación de precipitados y la flotación de partículas adsorbentes. No obstante, los trabajos analizados demuestran la aplicabilidad de la flotación en el tratamiento por flotación de soluciones contaminadas con cobre.

#### **1.4.1. Flotación con xantatos**

Los reactivos O-alquilditiocarbonatos, conocidos como xantatos, son compuestos de estructura molecular heteropolar, con una cadena carbonada no polar y un grupo polar sulfhídrico (-SH) (Somasundaran y Moudgil, 1988; Ullmann's, 2002). Se utilizan como colectores en la flotación de minerales sulfurosos (Crozier, 1992; Fuerstenau, 1999), fundamentalmente el etilxantato (Dudenkov *et al.*, 1980; Harris, 1988; Abramov y

Forsberg, 2005) pero su alta reactividad química con los metales pesados (Rao, 1971; Ullmann's, 2002) estimula su uso en el tratamiento de soluciones residuales.

Varios investigadores han evaluado el uso de polímeros portadores de grupos xantatos (Swanson *et al.*, 1973; Wing *et al.*, 1974; 1975; Jawed y Tare, 1991; Tare *et al.*, 1992; Tiravanti *et al.*, 1996; Kumar *et al.*, 2000). A pesar de manifestar resultados favorables la separación de las fases constituye una limitante. Chaudhari y Tare (1999) demuestran que en la separación de mercurio(II), cobre(II), cadmio(II) y níquel(II) con SSX, un polímero xantogenado, la eficiencia de la remoción depende de las interacciones químicas entre el metal y el polímero. El rango óptimo de pH en la separación de cobre y mercurio es entre 3 y 7, donde las recuperaciones de cadmio y níquel son bajas, de acuerdo con las características coloidales de sus complejos.

En la flotación iónica, por aire disuelto, de iones cobre(II), zinc y arsénico(V), a partir de soluciones sintéticas de iones individuales y de mezclas, se emplean como colectores el etilxantato y dietilxantato de sodio (Stalidis *et al.*, 1989; Matis y Mavros, 1991). La remoción de cobre en el rango de pH entre 2,5 y 5,5 no se afecta pero requiere de un exceso de reactivo colector del 10 %. Es significativo que en ambos trabajos se muestran resultados satisfactorios. Sin embargo, para pH inferior a 4,7 se verifica la descomposición parcial del etilxantato (Iwasaki y Cooke, 1958; Rao, 1971; Tipman y Leja, 1975; Sun y Forsling, 1997) y no se hace alusión al efecto que provoca en la eficiencia del proceso. La utilización del dietilxantato de sodio como colector, a pesar de exhibir propiedades similares y mostrar buenos resultados en la colección de cobre y zinc, se limita por el costo que representa su obtención (Leja, 1982).

Lazaridis *et al.* (1992) reportaron la aplicación de la misma técnica de flotación con etilxantato en sistemas de cobre, hierro y níquel, de forma independiente y en sus mezclas. Los resultados mostraron que el níquel se mantiene en solución para condiciones

ácidas, mientras que las especies cobre e hierro flotan de forma conjunta y se incrementa gradualmente su recuperación hasta alcanzar valores máximos a partir de pH 6. Si el pH del sistema es igual a 2, los valores de recuperación se encuentran asociados con la concentración inicial de cobre; si su magnitud es baja la recuperación de cobre se reduce al 50 % y el hierro al 25 %, en caso contrario se remueve cerca del 80 %. Es posible que el resultado se asocie con la descomposición del etilxantato; su tiempo de vida media a pH 2,5 es de 120 segundos (Kakovsky, 1957). Lo cual coincide con los resultados alcanzados durante la flotación iónica de cobre a partir de aguas residuales de minas (Lazaridis *et al.*, 2004), según las condiciones establecidas por Stalidis *et al.* (1989) que implican alta acidez. Se obtienen resultados favorables sólo cuando se utiliza el doble de la cantidad estequiométrica de etilxantato.

Los trabajos (Stalidis *et al.*, 1989; Lazaridis *et al.*, 1992) sobre la separación de iones cobre con etilxantato por medio de la flotación, muestran una contradicción en cuanto al valor de pH en el cual se alcanzan los valores óptimos de recuperación. Stalidis *et al.* (1989) plantearon que dicho resultado se alcanza en condiciones ácidas, donde el proceso es eficiente e independiente del pH, mientras que Lazaridis *et al.* (1992) plantean que sólo es posible lograr resultados similares para pH superiores a 6.

En el tratamiento por flotación con colectores xantogenados de soluciones que contienen cobre y otros iones como zinc, hierro, cadmio, manganeso, magnesio, aluminio entre otros (Stalidis *et al.*, 1989; Matis y Mavros, 1991; Lazaridis *et al.*, 1992; Lazaridis *et al.*, 2004), se verifica la separación de otros iones en condiciones ácidas, aunque en todos los casos la remoción de cobre es superior con respecto a los demás elementos presentes. Los trabajos analizados indican la posibilidad de utilizar compuestos xantogenados como reactivo colector en la flotación de iones cobre, aunque se refleja una dispersión en cuanto al valor de pH, en el cual se alcanzan resultados favorables cuando se

utiliza etilxantato. De aquí que resulte necesario definir con exactitud la zona de estabilidad en función del pH de la especie xantogenada, responsable de la captura de los iones cobre en el proceso de flotación.

#### **1.4.1.1. Amilxantato de potasio como reactivo colector**

La selección del reactivo colector constituye un paso de primer orden en la implementación del proceso de flotación de iones. Las propiedades termodinámicas y superficiales de las especies, que tienen lugar producto de la interacción del colector con las especies disueltas, tienen un rol esencial en estos procesos. Estudios realizados por Abdel-Khalek *et al.* (1999) muestran que la longitud de la cadena en los surfactantes es determinante. El valor de la concentración superficial y de la energía libre de Gibbs de micelización aumenta con el incremento de la cadena carbonada, mientras que el valor de la concentración micelar crítica disminuye. Estos resultados demuestran que existe una buena relación entre la efectividad de la adsorción del surfactante y su eficiencia como colector.

Aunque la utilización de reactivos colectores con alto peso molecular manifiesta las ventajas expuestas con anterioridad, en la flotación de iones cobre con los colectores aniónicos dodecil, tetradecil, hexadecilsulfato y oleato de sodio en los que se obtienen buenos resultados (Liu y Doyle, 2000, 2001b; Doyle y Liu, 2003; Stoica y Oproiu, 2004; Polat y Erdogan, 2007), es necesario tener en cuenta que se caracterizan por su alta toxicidad, lo que constituye en sí un problema para su utilización en el tratamiento de residuales por su influencia negativa sobre el medio ambiente. Además, la solubilidad de estos disminuye notablemente con el aumento de la longitud de la cadena carbonada y suelen provocar problemas en el control de la espuma.

A diferencia de estos colectores, el uso de reactivos xantogenados de cadenas cortas permite el control independiente de la acción colector y espumante (Poling, 1976); en

ellos, la significativa falta de asociación de la cadena explica la incapacidad de la forma aniónica disuelta de formar micelas coloidales que se caracterizan por deprimir el proceso de flotación (Stalidis *et al.*, 1989).

La solubilidad en agua y la oxidación de los xantatos se afectan de igual forma con el aumento del número de átomos de carbono de la cadena hidrocarbonada, en ambos casos disminuye (Bulatovic, 2007). En cuanto a la oxidación, su comportamiento se relaciona con la tendencia a formar compuestos con menor producto de solubilidad (Rao, 1971), dado por el aumento de la fuerza de enlace del grupo aniónico y el catión metálico (Ignatkina *et al.*, 2009); como consecuencia disminuye el producto de solubilidad, tal es el caso de los compuestos octilxantato y etilxantato de zinc,  $1,5 \cdot 10^{-16}$  y  $4,9 \cdot 10^{-9}$  (Obregón, 1990). Este aspecto refleja la influencia significativa que tiene la longitud de la cadena en la solubilidad, si se tiene en cuenta que la diferencia de cinco átomos de carbono en la cadena conlleva a diferencias de  $10^7$  en los productos de solubilidad. Para los compuestos de cobre el producto de solubilidad del etilxantato de cobre(I) es de  $5,2 \cdot 10^{-20}$  y  $8,8 \cdot 10^{-24}$  para el octilxantato (Poling, 1976; Stalidis *et al.*, 1989); la diferencia entre ambos permite comprobar que independientemente de la naturaleza de los iones, el incremento de la longitud de la cadena carbonada tiene una marcada influencia en el producto de solubilidad.

Las consideraciones anteriores muestran desde el punto de vista cualitativo las ventajas que ofrece la utilización de un reactivo colector xantogenado, que se caracteriza por presentar una cadena moderadamente larga, específicamente el amilxantato de potasio, en la flotación de iones cobre. Se deben tener en cuenta además, los resultados reportados sobre el estudio comparativo de la cinética de descomposición de los reactivos etilxantato y amilxantato (de Donato *et al.*, 1989), donde se refiere que la cinética de

hidrólisis en medios ácidos es más rápida para el etilxantato, lo cual limita su utilización si se considera que la descomposición del ión etílico ocurre en menor tiempo.

Se concluye que la selección del reactivo colector amilxantato de potasio se asocia con la alta reactividad de los xantatos frente a los iones metálicos y en aspectos relacionados con las características de solubilidad, tanto del reactivo como de los compuestos que se forman con las especies metálicas disueltas. Por tanto, se espera una mayor eficiencia en la recuperación de los compuestos amilxantogenados con respecto a sus similares de cadenas más cortas. La disminución de su velocidad de descomposición, con respecto al etilxantato, indica que es posible alcanzar mayores índices de recuperación.

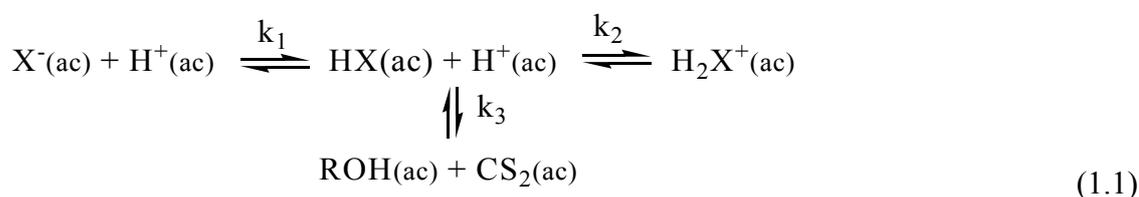
### **1.5. Estabilidad de los xantatos**

La definición de las zonas de estabilidad de las especies xantogenadas constituye un aspecto medular para su aplicación en la flotación de especies disueltas. Los xantatos han constituido el objeto de estudio de múltiples investigadores (Iwasaki y Cooke, 1958; 1959; Pomianowsky y Leja, 1963; 1964; Rao, 1971; Tipman y Leja, 1975; Hepel y Pomianowski, 1977; Dudenkov *et al.*, 1980; Woods *et al.*, 1990). Se reportan además, datos teóricos de propiedades de xantatos y moléculas asociadas que se obtienen a partir de cálculos computacionales (Tossell y Vaughan, 1993; Mika y Pipsa, 2002), aunque la mayor parte de los trabajos se han dirigido al estudio del etilxantato en función del pH, en un rango determinado.

Obregón (1990), a partir de varios trabajos, realiza un análisis integrador del comportamiento del etilxantato en toda la escala de pH; concluye que las soluciones son estables en el rango de pH entre 8-13 unidades y alcanza su máxima estabilidad a pH 10, mientras que a pH inferiores a 6 y superiores a 13 unidades se descompone rápidamente. Sun y Forsling (1997) reportan que las soluciones amilxantogenadas son estables a pH ma-

iores a 6. Esta diferencia pudiera estar influenciada por el incremento de la longitud de la cadena carbonada.

Desde el punto de vista cinético, Klein *et al.* (1960) plantean que el mecanismo de descomposición propuesto para el etilxantato en medio ácido no explica el máximo que se obtiene en la curva de constante de velocidad. El cual se debe a la presencia de la fase ácido etilxántico protonada, que se encuentra en equilibrio con el ácido etilxántico, según la ecuación de reacción 1.1. La especie xantogenada se identifica con X.

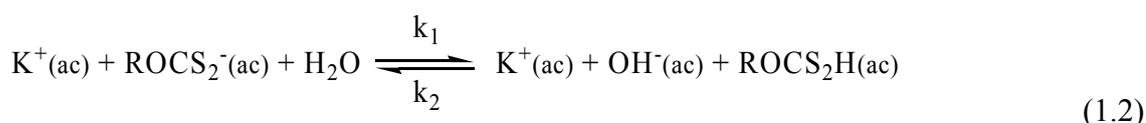


Sun y Forsling (1997) enfatizan que la cinética de descomposición del etilxantato se encuentra estrechamente relacionada con el pH del medio. Sus resultados indican que el pH es un parámetro del que depende el tiempo de vida media de la especie xantato, cuyo valor disminuye para valores de pH menores a 7 y superiores a 10 y tiene mayor connotación en la medida que disminuye el pH. Estos investigadores reportaron además, la presencia de un mínimo en el tiempo de vida media de dicha especie en el rango de pH de 9 a 10, del cual se desconoce su causa. Aunque en ese rango de pH, los espectros ultravioleta visibles reflejan la banda característica del perxantato a 348 nm (Tipman y Leja, 1975; Crozier, 1984) y una disminución de la absorbancia en la banda a 301 nm, característica del ión xantato; aspectos que pudieran explicar la presencia del mínimo reportado, lo cual es significativo si se tienen en cuenta los aspectos relacionados con la formación del perxantato (Tipman y Leja, 1975; Leja, 1982); de Donato *et al.* (1989) reportaron que la disociación en medio ácido también depende de la longitud de la cadena carbonada. En los xantatos de cadenas más largas el proceso de disociación ocurre más lentamente con respecto a los de cadenas más cortas.

Otro aspecto que muestra discrepancia con relación a la estabilidad en función del pH para xantatos con diferente longitud de cadena carbonada (de Donato *et al.*, 1989), es el tiempo de vida media. En el análisis comparativo entre el amilxantato y el etilxantato, se observa que en el rango de pH de 3 a 9 el tiempo de vida media del amilxantato tiene un comportamiento exponencial con la variación de pH, a diferencia del etilxantato que manifiesta un comportamiento similar en el rango de 4 a 7. Se demuestra además, que la cinética de la hidrólisis en medios ácidos es más lenta en el caso de la molécula de amilxantato debido a la presencia del estado intermedio de las moléculas protonadas, donde existen diferencias en cuanto a la energía de protonación (menor en 29,9 kJ/mol para el amilxantato) y la energía de solvatación de la especie protonada (es mayor con la disminución del tamaño de la molécula). Según de Donato (1989) ambas propiedades indican que se favorece la hidrólisis del etilxantato.

En el análisis de los sistemas xantogenados, resulta indispensable partir de las consideraciones realizadas sobre la descomposición del etilxantato en medio acuoso, para ello se han propuesto seis etapas (Rao, 1971; Obregón, 1990; Bulatovic, 2007).

Etapa 1: Hidrólisis del ión xantato y formación del ácido xántico



Donde R representa la cadena carbonada.

Etapa 2: Descomposición del ácido xántico en alcohol y disulfuro de carbono



Donde  $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_3$  son las constantes de velocidad.

Ambas ecuaciones de reacción se verifican en medio ácido. Iwasaki y Cooke (1958) reportaron que el ión etilxantato y el ácido etilxántico se encuentran en equilibrio en un

rango de pH de 0,10 hasta 4,71, en correspondencia con el valor de la constante de disociación del ácido etilxántico, considerado un ácido moderadamente débil ( $pK_a = 1,6$ ) (AGPS, 1995).

Etapa 3: Descomposición hidrolítica del ión xantato

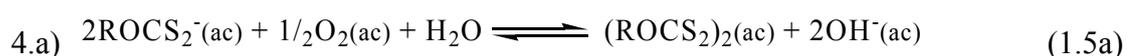


Dicha etapa puede ocurrir en medios neutro y alcalino, sin embargo, algunos autores consideran que la reacción se verifica sólo a  $\text{pH} > 13$  (Tipman y Leja, 1975; Dudenkov *et al.*, 1980; Somasundaran y Moudgil, 1988; Obregón, 1990). Según Pomianowsky y Leja (1963) de forma paralela puede ocurrir la descomposición del tritioarbonato en disulfuro de carbono y azufre,  $\text{CS}_2$  y  $\text{S}^{2-}$ .

Etapa 4: Oxidación a dixantato



Zohir *et al.* (2009) plantean que la ecuación de reacción anterior es independiente del potencial de reducción, a diferencia del mecanismo que tiene lugar en presencia de oxígeno disuelto en el medio acuoso:

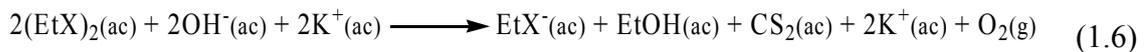


La magnitud de la reacción que corresponde a la etapa 4.a es muy pequeña y alcanza el equilibrio en medio neutro después de la oxidación de un 5-10 %; su extensión depende del pH del medio. El desarrollo de la misma es más significativa con el incremento de la longitud de la cadena hidrocarbonada (Rao, 1971).

En correspondencia, también aumenta el valor del potencial de oxidación; es de 0,04 eV y -0,159 eV para el metildixantato y el n-amildixantato respectivamente (Jones y Woodcock, 1986). La información anterior indica que el comportamiento de los xantatos en medio acuoso, de acuerdo con el número de átomos de carbono de la cadena, puede

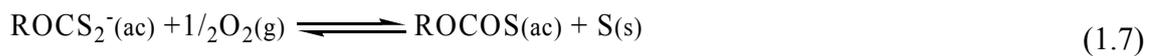
diferir en función de las condiciones de pH del medio. De igual forma, se modifican los valores del coeficiente de absortividad molar (Jones y Woodcock, 1973).

Las reacciones de oxidación a dixantato han sido consideradas irreversibles y el dixantato no reactivo, pero estudios realizados por Pomianowsky y Leja (1963) demostraron que esta especie reacciona en condiciones alcalinas y da lugar al ión etilxantato y disulfuro de carbono (Tipman y Leja, 1975), según la siguiente ecuación de reacción.



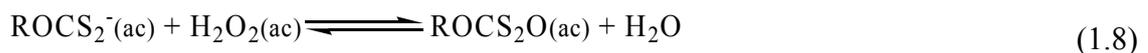
El desarrollo de las dos últimas etapas necesita de condiciones específicas para verificarse (Harris y Filkenstein, 1975).

Etapa 5: Oxidación a monotiocarbonato



De acuerdo con Harris y Filkenstein (1975), la formación del monotiocarbonato requiere de la participación del sulfuro donde se adsorben los reactivos previamente, el sulfuro actúa como catalizador.

Etapa 6: Oxidación a perxantato



En el caso del perxantato su presencia se ha registrado en condiciones específicas de alcalinidad y alto grado de oxidación (Tipman y Leja, 1975; Leja, 1982).

Aunque las etapas se han generalizado, existe una contradicción en el rango de pH para el cual se reporta la descomposición del etilxantato en medio ácido (Iwasaki y Cooke, 1958) y los resultados de su aplicación en la flotación a valores similares de pH (Stalidis *et al.*, 1989; Lazaridis *et al.*, 2004). Además, no se ha comprobado el efecto que causa el aumento del número de átomos de carbono sobre el rango de pH en el que se manifiestan tales transformaciones. A pesar de que es conocido que la estabilidad de los

xantatos se favorece y la cinética de descomposición es más lenta en la medida que la cadena carbonada es mayor. Estos aspectos tienen un efecto significativo durante la interacción de las especies xantatos con iones metálicos presentes en una solución.

### **1.5.1. Formación de complejos con iones xantato**

Los estudios realizados sobre la formación de complejos con los colectores xantogenados se inician con el desarrollo de la flotación de minerales sulfurosos. Los productos de la reacción entre los iones xantatos e iones metálicos que se encuentran en la superficie de estos minerales han sido objeto de estudio por varios investigadores (Gaudin y Schuhmann, 1935; Rao, 1971; Mielczarski *et al.*, 1995; 1996a; 1996b; Fuerstenau y Han, 2002; Lascelles y Finch, 2005). Durante la flotación de minerales de cobre, la formación de la capa adsorbida de xantato viene acompañada por la reacción de formación del complejo xantato de cobre(I) (Gaudin y Schuhmann, 1935; Mielczarski y Suoninen, 1984; Laajalehto, 1991; Mielczarski *et al.*, 1996a; 1996b). Se plantea que la estructura de dicha capa es característica de cada mineral, (Mielczarski *et al.*, 1996a) y define la hidrofobicidad del mineral (Cook y Nixon, 1950).

La adsorción del ión xantato tiene lugar por mecanismos electroquímicos e incluye la formación de xantatos e hidróxidos de cobre, los últimos, como una etapa intermedia. Otro producto que se encuentra en la superficie de los minerales es el dixantato, especie que ha sido detectada por espectroscopía infrarroja (IR) (Souto *et al.*, 1997), junto al compuesto xantogenado de cobre(I) (Mielczarski *et al.*, 1996b; Mustafa *et al.*, 2004). Es válido destacar que en los trabajos anteriores no se reporta la evidencia de especies xantogenadas de cobre(II). Otro elemento de interés en la adsorción del ión xantato sobre minerales de cobre es la temperatura, el incremento en pocos grados da lugar a su descomposición (Crozier, 1984). A valores de pH entre 8 y 10 unidades a 283 K no se observan cambios significativos en la concentración del etilxantato, pero si su valor se

incrementa a 300 K su descomposición alcanza 2,58 % por día (Mustafa *et al.*, 2004), resultados similares obtuvo Crozier (1984) a 303 K. Con el aumento de la temperatura en el espectro UV se registra el incremento de la intensidad de la banda correspondiente al ión xantato, dado por un aumento de su solubilidad. A su vez la estabilidad del ión disminuye, lo cual se confirma con la aparición de una nueva banda de absorbancia a 206 nm que identifica al disulfuro de carbono (Mustafa *et al.*, 2004). En las condiciones que se describen se verifica la formación del xantato de cobre(I).

De acuerdo con Chambers y Holliday (1975) los iones de metales de transición que forman complejos xantogenados menos solubles, sus correspondientes sulfuros se someten mejor a la flotación. Por eso la serie de flotabilidad de los sulfuros en xantatos es inversa respecto a la serie de solubilidad de estos últimos.



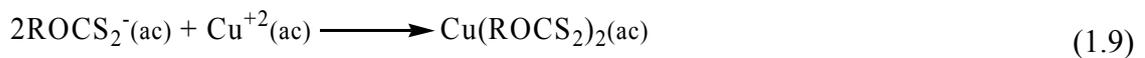
De acuerdo con dicha serie de solubilidad, aunque tiene lugar la formación de varios complejos xantogenados, flotan mejor los menos solubles, de aquí que se favorece la separación de cobre con respecto a los demás elementos presentes.

El comportamiento de los xantatos frente a sales básicas depende del estado de oxidación del metal. La reacción de los iones con un solo estado de oxidación, como el zinc, da lugar a la formación de xantato de zinc, pero en el caso de iones multivalentes como el hierro y el cobre se manifiestan reacciones de oxidación reducción de los complejos xantogenados y la formación de productos de menor solubilidad y dixantato. De acuerdo con Rao (1971) la formación de los complejos de cobre tiene lugar en el rango de pH de 6 a 11. A diferencia de los trabajos donde se aborda la flotación de minerales de cobre con xantatos, en la reacción con sales, se plantea que tiene lugar la formación del complejo xantato de cobre(II) que se caracteriza por ser altamente inestable.

La caracterización de complejos xantogenados, obtenidos durante el tratamiento de soluciones residuales con polímeros portadores de grupos xantatos, (Wing *et al.*, 1974; 1975; Tare *et al.*, 1992; Tiravanti *et al.*, 1996; Kumar *et al.*, 2000) ha demostrado que estos presentan bajos productos de solubilidad y altas constantes de estabilidad. En el caso de los compuestos etilxantato y n-butilxantato de cobre(I) (Chang *et al.*, 2002; 2003), muestran que una fracción despreciable del cobre se disuelve, lo cual indica un alto grado de estabilidad en condiciones ácidas. Estas investigaciones demuestran la formación de compuestos xantogenados de cobre estables, como elemento decisivo en la utilización de los xantatos en la flotación.

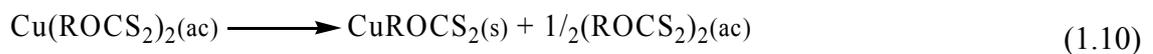
Con relación al mecanismo de descomposición de los xantatos en presencia de una sal de cobre, Rao (1971) propuso las siguientes etapas:

Etapa 1: Formación del xantato de cobre(II)



De acuerdo con Malik *et al.* (2001), el etilxantato de cobre(II) refleja una banda de absorción máxima a 410 nm en un rango de pH de 3 a 8, mientras que para el amilxantato de cobre(II) se registra a 415 nm (Joly *et al.*, 2004).

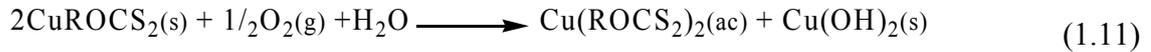
Etapa 2: Reducción del xantato de cobre(II) y formación del dixantato



Se plantea (Sparrow *et al.*, 1977) que la descomposición de la especie acuosa, etilxantato de cobre(II), ocurre instantáneamente producto de su inestabilidad. Sin embargo, para el amilxantato de cobre(II) a pH igual a 9,3 unidades, se reporta que la absorbancia de su máximo característico disminuye muy lentamente y tiene carácter irreversible. En este caso el tiempo de conversión de la reacción 1.10 es de 6 horas (Joly *et al.*, 2004). Se debe considerar la formación de complejos de cobre con características diferentes en

cuanto a solubilidad, cuando se utilizan colectores xantogenados en la flotación de cobre disuelto; elemento que puede interferir en su comportamiento durante la flotación.

Etapa 3: Oxidación del xantato de cobre(I) en presencia de oxígeno



Los valores de los productos de solubilidad del hidróxido de cobre(II) y el etilxantato de cobre(II)  $2,2 \cdot 10^{-20}$  y  $5,2 \cdot 10^{-20}$  respectivamente, indican menor solubilidad del hidróxido, de aquí que, en presencia de ión etilxantato ocurre la redisolución del hidróxido y la formación del etilxantato de cobre(II) (Poling, 1976; Stalidis *et al.*, 1989).

Etapa 4: Disolución del hidróxido de cobre por el ión xantato

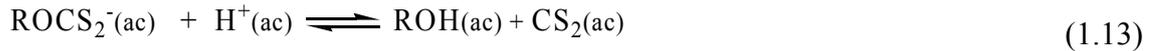


El desarrollo de la reacción 1.12 se favorece en presencia de un exceso del ión xantato.

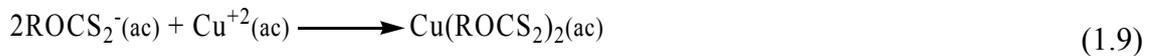
Aunque se muestra una contradicción en cuanto a la cinética de descomposición del complejo xantato de cobre(II), es evidente su formación y posterior reducción en forma de xantato de cobre(I). Además, no existe precisión en cuanto al rango de pH donde se verifica la formación de los complejos de cobre; Rao (1971) planteó que tiene lugar en el rango de pH de 6 a 11; Malik *et al.* (2001), reportaron el complejo amilxantato de cobre(II) de 3 a 8 mientras que Joly *et al.* (2004), registraron su presencia a pH igual a 9. Estos elementos indican la necesidad de profundizar en:

- ✓ Las condiciones de pH en las cuales son estables las especies xantogenadas a partir de las consideraciones realizadas en el epígrafe 1.5, relacionadas con el efecto del incremento de la longitud de la cadena carbonada.
- ✓ El comportamiento de los complejos xantagenados de cobre(I) y (II), durante la flotación, al considerar que difieren en su estado de agregación, por lo que su efecto sobre la cinética de colección puede modificarse.

En cuanto al efecto del pH es posible predecir, a partir del análisis teórico del sistema, que la formación del complejo amilxantato de cobre(II) depende de la estabilidad del reactivo amilxantato. De acuerdo con las ecuaciones de reacción 1.9 y 1.13, esta última representa la descomposición del ión xantato la cual comprende como mecanismo las ecuaciones de reacción 1.2 y 1.3, las constantes de equilibrio se expresan como:

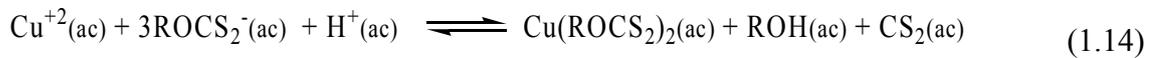


$$K_1 = \frac{c(\text{ROH}) \cdot c(\text{CS}_2)}{c(\text{ROCS}_2^-) \cdot c(\text{H}^+)} \quad (7)$$



$$K_2 = \frac{c(\text{Cu}(\text{ROCS}_2)_2)}{c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c^2(\text{ROCS}_2^-)} \quad (8)$$

Al sumar estas ecuaciones de reacción y expresar la constante de equilibrio nos queda



$$K_3 = K_1 \cdot K_2 \quad (9)$$

Sustituyendo  $K_1$  y  $K_2$  en  $K_3$

$$K_3 = K_2 \cdot \frac{c(\text{ROH}) \cdot c(\text{CS}_2)}{c(\text{ROCS}_2^-) \cdot c(\text{H}^+)} \quad (10)$$

Aplicando logaritmo

$$\log K_3 = \log K_2 + \log c(\text{ROH}) + \log c(\text{CS}_2) - \log c(\text{ROCS}_2^-) + \text{pH} \quad (11)$$

De aquí que la formación del complejo depende de la constante de equilibrio de formación del complejo y el pH. Según el principio de Le Chatelier Brown, el incremento de la concentración de iones hidronio favorece el desarrollo de la reacción directa de la ecuación de reacción 1.13, la cual indica la descomposición del amilxantato, en caso

contrario se favorece la formación del complejo debido al incremento de la concentración de ion xantato disponible para reaccionar con el cobre en solución.

La variación de energía libre para la reacción puede expresarse como:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (12)$$

$$\Delta G = -RT_{2,03}(\log K_2 + \log c(\text{ROH}) + \log c(\text{CS}_2) - \log c(\text{ROCS}_2^-) + \text{pH}) \quad (13)$$

Cuando el medio es fuertemente básico la descomposición del amilxantato transcurre sin la formación del ácido xántico. El mecanismo de reacción que se verifica se corresponde con la ecuación de reacción 1.4. En estas condiciones el incremento de los iones hidroxilo favorece la formación del alcohol, adicionalmente se forma disulfuro de carbono cuya manifestación es un índice de la descomposición del ión xantato.

### **1.5.2. Diagrama de estabilidad del sistema cobre/agua/xantato.**

Los diagramas de estabilidad termodinámica en función del pH, constituyen una herramienta primordial en el análisis teórico de las interacciones de un sistema determinado. En la construcción del diagrama Eh-pH del sistema cobre/azufre/agua/etilxantato (Basilio *et al.*, 1985; Young, 1987) se consideró que el etilxantato de cobre(I) es el producto inicial de la oxidación del etilxantato con la calcocita. Sin embargo, se ha reportado (Woods *et al.*, 1990) que dicho diagrama no predice adecuadamente el comportamiento observado en la flotación, porque el valor límite de potencial de la flotación es más bajo comparado con lo esperado en el diagrama. Según Woods *et al.* (1990), tal discrepancia se explica porque en estas condiciones tiene lugar la formación de especies quimisorbidas que requieren de potenciales más bajos con respecto al requerido para la formación del etilxantato de cobre(I). Tales especies fueron incluidas por dichos autores en la construcción de nuevos diagramas en los sistemas cobre/agua/etilxantato y calcocita/agua/etilxantato. Las predicciones realizadas en estos diagramas se encuentran en correspondencia con el límite superior de flotación de la calcocita, en cuanto al valor de

potencial y pH crítico, el cual está relacionado con el límite superior de estabilidad del etilxantato de cobre(I), determinado en ambos sistemas por la oxidación del complejo de cobre(I) a óxido de cobre(II) y dixantato. Si bien estos diagramas son aplicables a la flotación de minerales de cobre, no se considera la fase etilxantato de cobre(II). Se plantea que no se tiene evidencia de que sea una fase estable. No obstante, se conoce que el tiempo de vida media de la especie xantogenada de cobre(II) es de 6 horas (Joly *et al.*, 2004), si se obtiene a partir del amilxantato.

Con los elementos aportados en los epígrafes 1.5 y 1.5.1, no es posible predecir la reproducibilidad de los diagramas reportados para xantatos que difieren en cuanto a la longitud de la cadena carbonada. Los diagramas Eh-pH reportados no describen con exactitud el sistema objeto de estudio en la presente investigación. Por tanto es necesario establecer el diagrama para el sistema cobre/agua/amilxantato, que debe dar respuesta con mayor exactitud al comportamiento de las especies de cobre durante el tratamiento por flotación con amilxantato de potasio de soluciones portadoras de dicha especie, con respecto al sistema reportado por Hepel y Pomianowski (1977) para etilxantato.

### **1.5.3. Fundamentos cinéticos de la formación del complejo de cobre(II)**

De acuerdo con el análisis que se realiza en el epígrafe 1.5.1 la formación del amilxantato de cobre(II) constituye la primera etapa del mecanismo de obtención de especies xantogenadas de cobre (Rao, 1971). El tiempo requerido para su formación define el tiempo mínimo de acondicionamiento previo a la flotación, el máximo se determina en función del tiempo requerido para la transformación de dicha especie en amilxantato de cobre(I), si se considera que la formación de los complejos xantogenados son los que le aportan la hidrofobicidad necesaria a los iones cobre para su separación por flotación.

La caracterización de la cinética de formación del amilxantato de cobre(II) permite determinar la dependencia que existe entre la velocidad de reacción y los principales

parámetros tecnológicos: temperatura, concentración del reactivo amilxantato de potasio y agitación, a partir de los cuales se obtiene el modelo cinético. Para el análisis se parte de la ecuación cinética para sistemas homogéneos (Levenspiel, 1978; Levine, 2002).

$$-\frac{dc(Me)}{dt} = ke^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot C_1^a \cdot C_2^b \dots Re^q \quad (14)$$

Donde:

$\left(\frac{-dc(Me)}{dt}\right)$ - velocidad de la reacción	R: constante universal de los gases, 8,31 J/mol K
k: constante específica de velocidad	E <sub>a</sub> : energía de activación, J/mol
Re: número de Reynolds	T: temperatura, K
C <sub>0</sub> : concentración inicial de reactivos, mol/L	a, b, q: coeficientes empíricos

De forma particular, se utiliza la ecuación de Arrhenius (Arrhenius, 1889; 1899), con el objetivo de determinar la energía de activación, la cual caracteriza la etapa que limita el sistema de reacción y permite identificar las variables sobre las que es necesario incidir para incrementar la velocidad del proceso.

$$K = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (15)$$

## 1.6. Conclusiones parciales

1. El tratamiento de soluciones de cobre y otros metales por flotación con colectores xantogenados en condiciones ácidas indica la recuperación de varias especies como cadmio e hierro, aunque predomina la recuperación de cobre, lo cual sugiere que es posible el uso de la flotación como una técnica para la descontaminación de soluciones de metales pesados.
2. De las técnicas de flotación se selecciona la flotación iónica como el más apropiado para la remoción de cobre disuelto. Se deriva la necesidad de estudiar las variables

operacionales velocidad superficial del gas y del líquido y desde el punto de vista químico la relación colector: metal y concentración de espumante de acuerdo con su influencia en las características de la dispersión y los resultados del proceso.

3. Las investigaciones realizadas con el etilxantato indican que existen discrepancias en el rango de pH de estabilidad del ión xantogenado. Las diferencias que se manifiestan en la estabilidad del reactivo y sus complejos, y la disminución de su cinética de descomposición con el incremento de la longitud de la cadena carbonada no permiten establecer analogías con el amilxantato. Esto implica la necesidad de establecer los rangos de estabilidad del amilxantato en función del pH y su comportamiento durante las interacciones con cobre.
4. De acuerdo con la influencia que ejerce el incremento de la longitud de la cadena carbonada en los rangos de estabilidad de las especies xantogenadas, los diagramas Eh-pH reportados no describen con exactitud el sistema objeto de estudio. La construcción del diagrama cobre/agua/amilxantato constituye un aspecto imprescindible en la fundamentación del proceso de flotación de iones cobre con amilxantato.
5. La presencia de especies cobre-xantato, con diferentes estados de agregación, requiere del estudio detallado de su comportamiento durante la flotación en función del pH para evaluar su efecto en la recuperación y la cinética de colección.

## **CAPÍTULO 2.**

# **MATERIALES Y MÉTODOS**

## CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

El objetivo de este capítulo consiste en fundamentar la selección de los métodos, procedimientos y condiciones experimentales para la solución del problema planteado, para lo cual se describe la metodología y procedimientos experimentales desarrollados.

### 2.1. Principales reactivos, equipos y técnicas empleados

#### 2.1.1. Equipos y reactivos

- ✓ pH- Metro. Digital
- ✓ Balanza analítica BP 221 S
- ✓ Baño de maría
- ✓ Bombas peristálticas 704S/R Watson- Marlow limited
- ✓ Columnas de flotación: diámetro interno 9,4 cm, alto 2 y 5,5 m)
- ✓ Agitador
- ✓ Compresor JUN-AIR Modelo 6
- ✓ Flujómetro de gas
- ✓ Espectrofotómetro de UV/visible Cary 50 de marca Varian
- ✓ Espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier FTIR (BRUKER TENSOR 27). Técnica de ATR
- ✓ Espectrofotómetro de absorción atómica. A Analyst 200 Perkin Elmer 3.0
- ✓ Flujómetro de líquido

#### Reactivos

- ✓ Sulfato de aluminio ( $\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ) 59 %
- ✓ Metilisobutilcarbinol (MIBC)
- ✓ Hidróxido de potasio (KOH)
- ✓ Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
- ✓ Aceite de pino
- ✓ Amilxantato de potasio ( $\text{KC}_5\text{H}_{11}\text{OCS}_2$ ) 92 % (ALKEMIN S.A. de C.V)
- ✓ Sulfato de cobre(II) ( $\text{CuSO}_4$ ) 98 %
- ✓ Cloruro de cadmio ( $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) 99,7 %
- ✓ Sulfato de zinc ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 99 %
- ✓ Nitrato de plomo(II) ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) 98,5 %
- ✓ Sulfato de hierro(II) ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 98 %

### **2.1.2. Técnicas de análisis**

La aplicación de técnicas adecuadas garantiza la caracterización química y de fases de las muestras en las diferentes etapas de la investigación. A continuación se relaciona la fundamentación de la selección de cada una de ellas.

✓ **Análisis por espectroscopía ultravioleta de luz visible**

Posibilita la identificación de especies disueltas que presentan bandas características en la región del espectro de 190 nm a 500 nm y desarrollar estudios cinéticos de compuestos en tiempo real. Además ha sido demostrada la validez de la aplicación de la técnica en el estudio de los xantatos (King y Dublon, 1932; Klein *et al.*, 1960; Pomianowsky y Leja, 1963; Iwasaki y Cooke, 1964; Jones y Woodcock, 1973, 1986; de Donato *et al.*, 1989; Sun y Forsling, 1997).

✓ **Análisis por espectroscopía infrarroja**

Permite la identificación de fases en muestras de líquidos y sólidos. Además ha sido utilizada en la caracterización de sistemas xantogenados (Little *et al.*, 1961; Shankaranarayana y Patel, 1961; Mielczarski *et al.*, 1995; Fredriksson y Holmgren, 2008).

✓ **Análisis por espectrofotometría de absorción atómica**

Garantiza la determinación de concentraciones por elemento en el orden de los mg/L.

### **2.2. Instalaciones experimentales**

La primera parte de la investigación se llevó a cabo en las instalaciones del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo en México. Se realizó la caracterización del sistema de reacción y pruebas de flotación de las especies xantogenadas de cobre, con el objetivo de analizar su comportamiento durante el proceso de coacción. El estudio del efecto del pH en la descomposición del amilxantato y sus interacciones con cobre fue corroborado en el laboratorio de la empresa “Comandante Ernesto Che Guevara”, Cuba. Los resultados de las pruebas de flo-

tación fueron validados en las instalaciones del Campus de Mieres de la Universidad de Oviedo, España donde se construyó una columna de flotación a tal efecto; el diseño del sistema de flotación se tomó como referencia de la literatura especializada (Finch y Dobby, 1990). Se determinan además, las mejores condiciones para llevar a cabo el proceso, así como la validación de los resultados a partir de soluciones multicomponentes con características similares a las aguas residuales de Mina Grande.

En el espectrofotómetro UV/visible, figura 2.1, se realizó la caracterización del amilxantato de potasio y se estudian las interacciones que tienen lugar entre dicho reactivo y el sulfato de cobre.



Figura 2.1. Espectrofotómetro de UV/visible.

Se ejecutó además, el estudio de la cinética de formación del complejo amilxantato de cobre(II) para lo cual se conectó un baño de maría y se recirculó agua para mantener la temperatura de la celda del espectrofotómetro, cuyo control se efectuó por medio de un accesorio “Peltier”, acoplado a una computadora. A través del software del equipo UV/visible se fijaron las condiciones de operación y se realizó la captura de datos.

Las pruebas de flotación se llevan a cabo en columnas. Los resultados positivos alcanzados con el uso de estos equipos en procesos de flotación iónica (Houot *et al.*, 1996; Charewicz *et al.*, 1999; Liu y Doyle, 2000; Tavera *et al.*, 2000; Liu y Doyle, 2001b;

Lazaridis *et al.*, 2004; Maldonado *et al.*, 2009) fundamentan su selección. En las mismas se aplica como método de generación de burbujas el aire disperso, el cual se caracteriza por su sencillez (Crozier, 1992; Fuerstenau, 1999; Da Rosa *et al.*, 2002; Rubio *et al.*, 2002). Se dispuso de dos instalaciones de prueba piloto con características similares, ambas de metacrilato transparente; una columna de 2 m de alto que se utilizó en el seguimiento de la conducta de los complejos xantogenados de cobre en función del pH y otra de 5,5 m de alto, figura 2.2a, que se usó en la determinación de las mejores condiciones para la flotación de iones cobre con amilxantato de potasio a partir de soluciones sintéticas monocomponentes y multicomponentes.

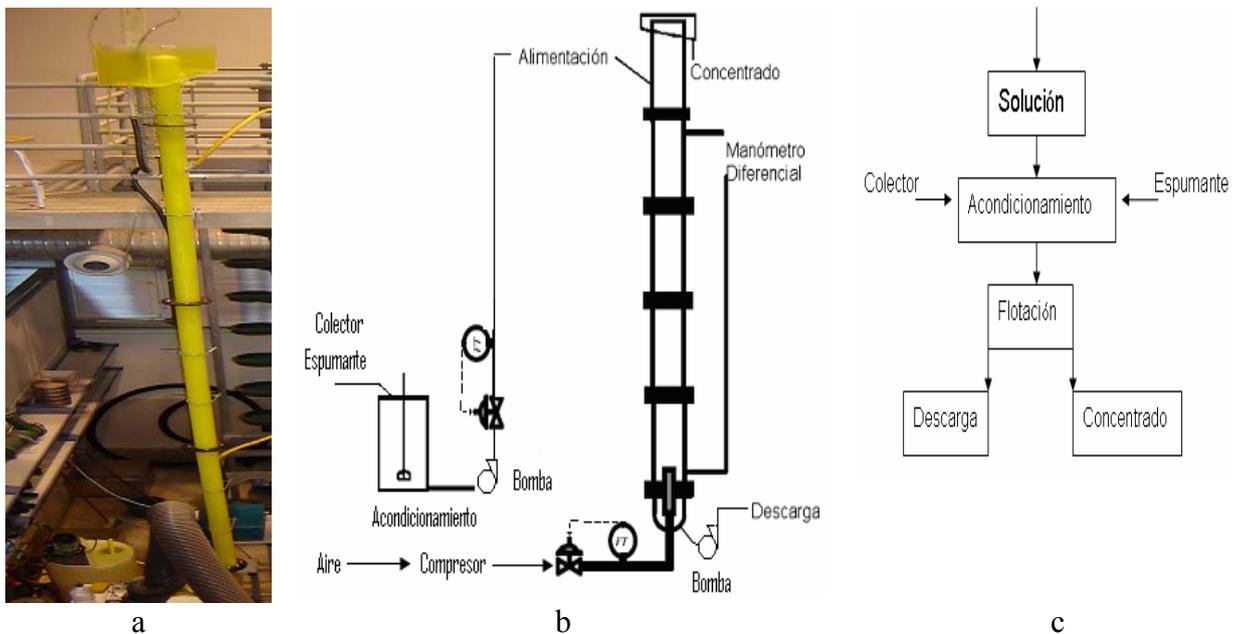


Figura 2.2. a. Instalación de flotación para el tratamiento de soluciones contaminadas  
 b. Esquema de la instalación c. Esquema tecnológico

Para la modificación de la altura de la columna, en el diseño se tuvieron en cuenta las recomendaciones realizadas por varios investigadores (Wheeler, 1985; Finch y Dobby, 1990; Ounpuu y Tremblay, 1991; Finch, 1995a; Rubinstein, 1995), relacionadas con su efecto positivo en la recuperación y la reducción del mezclado. Aunque según Finch (1995a) y Rubinstein (1995) no se ha establecido una relación óptima entre diámetro y

altura; en el diseño propuesto por Finch y Dobby (1990) se plantea que para una columna de 10 cm de diámetro su altura debe ser de 4 a 10 m. La instalación la componen además, dos bombas peristálticas en las corrientes de alimentación y colas, un manómetro diferencial, flujómetros de líquido y gas y un compresor que garantiza una presión constante del gas en la alimentación de la columna. El proceso de acondicionamiento de la solución se realizó en un recipiente con agitación constante.

### 2.3. Procedimiento experimental

#### 2.3.1. Caracterización del amilxantato de potasio en función del pH

Se utilizó un conjunto de soluciones de amilxantato de potasio a diferentes concentraciones, tabla 2.1. Para cada valor de concentración se preparó un stock de muestras en el rango de pH de 1,45 a 13, para ello se adicionaron las cantidades correspondientes de las soluciones de ácido sulfúrico e hidróxido de potasio.

Tabla 2.1. Concentración de las soluciones de amilxantato de potasio.

Concentración de amilxantato de potasio ( $C_5H_{11}COS_2K$ ), mol/L				
$6,29 \cdot 10^{-6}$	$1,57 \cdot 10^{-5}$	$3,14 \cdot 10^{-5}$	$6,29 \cdot 10^{-5}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$

Las especies que se forman producto de la descomposición de los xantatos, según el epígrafe 1.5, presentan bandas características en la región del espectro visible y UV cercano (Winter, 1980; Crozier, 1984). Por tanto, el registro de los espectros UV/visible de las muestras en el rango de longitudes de onda de 200 a 500 nm posibilita la identificación de las especies presentes en función del pH.

#### 2.3.2. Estudio de las interacciones entre los iones cobre y amilxantato

Para evaluar las interacciones entre las especies objeto de estudio se realizó un análisis de los espectros UV/visible. El registro de nuevos máximos de absorción característicos en el espectro permitió identificar la formación de compuestos solubles de cobre y amilxantato en función del pH.

Durante el seguimiento de las interacciones entre las especies amilxantato y cobre(II), se utilizaron varias relaciones molares amilxantato: cobre(II) (0,2:1; 2:1; 4:1). Los valores de concentración de las soluciones de amilxantato de potasio se relacionan en el epígrafe anterior, y la solución de sulfato de cobre es de  $3,14 \cdot 10^{-5}$  mol/L; el estudio se realizó en el rango de pH de 4 a 13. Para ello se vertieron simultáneamente 1,5 mL de cada solución en la celda del espectrofotómetro UV/visible, de acuerdo con la relación molar correspondiente en cada experimento. Una vez transcurridos cinco minutos, tiempo en el cual no se evidenciaron cambios en la concentración de los productos de la reacción, se obtuvieron los espectros UV/visible.

Para complementar la información sobre la formación de otros compuestos las muestras sólidas obtenidas para la relación molar 2:1 se analizaron por espectroscopía infrarrojo.

### 2.3.2.1. Diagrama de estabilidad termodinámica cobre/agua/amilxantato

La construcción del diagrama  $E_h$ -pH o diagrama de estabilidad termodinámica posibilita definir las zonas de estabilidad de las especies presentes en el sistema. A continuación, se exponen las expresiones empleadas en su construcción, inicialmente se considera la ecuación de reacción general:



Donde A y B se corresponden con un reactivo y producto dado.

La combinación de la ecuación isoterma de reacción y la ecuación de Nerst, permite obtener la ecuación de dependencia del potencial de reducción con la temperatura, pH y concentración de las especies iónicas en la solución.

$$E = E^\circ + \frac{2.303RT}{nF} \log \left( \frac{(A)^a (H^+)^m}{(B)^b (H_2O)^d} \right) \quad (16)$$

Las líneas obtenidas en el diagrama dependen de las condiciones específicas de concentración y de los valores de la constante de equilibrio para cada reacción. En aquellas

reacciones en las que no hay cambios en el estado de oxidación, la energía libre de Gibbs se determinó a partir de la ecuación 17, en estos casos el pH es independiente del potencial según la ecuación 18.

$$\Delta G = -RT \ln \left( \frac{((B)^b (H_2O)^d)}{(A)^a (H^+)^m} \right) \quad (17)$$

$$\text{pH} = \log \left( \frac{((B)^b (H_2O)^d)}{(A)^a} \right) - \frac{\Delta G^\circ}{2.303RT} \quad (18)$$

El sistema de reacciones químicas de equilibrio y las ecuaciones de potencial de reducción que se utilizó en la construcción del diagrama de estabilidad termodinámica del sistema cobre/agua/amilxantato se representa en el anexo 1.

La construcción del diagrama se realizó con ayuda del software Medusa (Puigdomenech, 2004) del departamento de química inorgánica del “Royal Institute of Technology”, de Gran Bretaña. El cual contiene una base de datos de log K a 298 K; el software permite modificar y crear diagramas a partir de datos suministrados.

En la construcción del diagrama se empleó el valor de potencial  $1,59 \cdot 10^{-2}$  eV (Crozier, 1992) para el par  $(AmX)_2 = AmX^-$  (Am- amil; X- xantato). El valor de la constante de equilibrio de la reacción de formación del complejo amilxantato de cobre(II), ecuación de reacción 1.9, es  $3,7 \cdot 10^9$  (Joly *et al.*, 2004); para la reacción de formación del complejo amilxantato de cobre(I), se utilizó el valor experimental 0,3467.

### **2.3.2.2. Estudio cinético de la formación del complejo de cobre(II)**

En el estudio cinético de la formación del complejo amilxantato de cobre(II), para la captura de datos se fijó en el espectrofotómetro la longitud de onda de la banda característica de dicha especie (Malik *et al.*, 2001; Joly *et al.*, 2004), a 415 nm. El registro se realizó a intervalos de 0,0125 segundos durante un minuto, la selección de este intervalo permitió detectar los cambios que tienen lugar dada la velocidad de formación de este

complejo. La selección del pH de experimentación se basa en la estabilidad de la especie amilxantato; el estudio se realizó a pH igual a 9, valor que se encuentra en la zona de máxima estabilidad del ión amilxantato (Ramírez *et al.*, 2008); además, de acuerdo con de Donato *et al.* (1989), para estas condiciones la cinética de descomposición ocurre más lentamente. En cuanto a la temperatura, aunque el proceso de flotación de iones de las aguas residuales se realiza en condiciones ambientales, es preciso tener en cuenta que esta variable tiene un efecto negativo en la estabilidad de los xantatos (Ashworth, 1980; Crozier, 1992; Mustafa *et al.*, 2004), a 313 K tienen lugar pérdidas de xantato del 4,2 % (Crozier, 1984), de aquí que es conveniente considerar su efecto en la cinética por las implicaciones que pudiera tener en futuras investigaciones. La evaluación del sistema en el rango de 298 a 333 K, con un incremento gradual en cinco grados, permitió delimitar hasta qué valor de temperatura es factible realizar el proceso.

Para identificar el efecto de los diferentes parámetros operacionales en la cinética de formación del complejo de cobre(II) se realizó un diseño de experimentos del tipo factorial completo ( $2^3$ ), cuya matriz codificada se relaciona en el anexo 2. En la tabla 2.2 se reflejan los valores de los niveles de las variables independientes.

Tabla 2.2. Niveles de estudio de las variables independientes

Niveles	Variables independientes		
	Temperatura, K	Agitación $\eta$ , rpm (número de Re)	Relación colector: metal
Mínimo (-)	298	516 (215)	1:1
Máximo(+)	333	900 (375)	2:1

La aplicación del diseño de experimentos permite evaluar el sistema en dos niveles de experimentación (Cochran y Grelinde, 1965; Alpízar, 1990; Ullmann's, 2002), a partir de ocho experimentos a realizar, con dos réplicas cada uno.

El desarrollo del diseño se realizó en dos etapas, donde el rango de temperatura se dividió en dos: de 298 a 313 K y de 313 a 333 K, de acuerdo con el efecto que ejerce la temperatura sobre el sistema. En ambas etapas los niveles de las variables concentración y velocidad de agitación fueron los definidos en la tabla 2.2, la matriz decodificada aparece en la tabla 2 del anexo 2. La velocidad de agitación se representa por el número de Reynolds, calculado a partir de las condiciones experimentales del estudio.

Los resultados experimentales fueron sometidos a un procesamiento estadístico que incluye la valoración de la t de student, el análisis de regresión múltiple y la F de Fisher, con la finalidad de comprobar su fiabilidad, así como para determinar el efecto y la magnitud de las variables que se incluyen en el diseño; lo cual contribuyó a establecer las regularidades que caracterizan el proceso de formación del complejo amilxantato de cobre(II), representado en el modelo matemático-estadístico, correspondiente a cada rango de temperatura estudiado. La obtención de la ecuación de velocidad para cada valor de temperatura se realizó por el método diferencial, a partir del cual se obtiene información de la constante de velocidad y el orden de la reacción. La determinación del valor de la energía de activación permitió definir el mecanismo que controla la formación del complejo, para ello se implementa la ecuación de Arrhenius (Arrhenius, 1889; 1899). Como resultado, se estableció la ecuación de velocidad que caracteriza la formación del complejo amilxantato de cobre(II).

### **2.3.3. Flotación de iones cobre con amilxantato de potasio**

El tratamiento de soluciones contaminadas con cobre y otros metales mediante la flotación con el reactivo colector amilxantato de potasio, se realiza en dos etapas:

- ✓ El análisis del comportamiento de las especies de cobre en función del pH en el proceso de flotación, así como su incidencia en la recuperación y la cinética.

- ✓ El estudio de la influencia en la flotación de cobre a partir de soluciones mono-componentes y multicomponentes de la relación colector: metal, velocidad superficial del gas y del líquido así como, la concentración de espumante.

#### **2.3.3.1. Metodología para la operación de la instalación**

En un recipiente con agitación constante se prepara un volumen de solución no menor de 2-3 veces al de la columna y se ajusta el pH de trabajo. Se añade el colector en correspondencia con la relación colector: metal y se homogeneiza durante 10 minutos, posteriormente se agrega el espumante y se mezcla durante otros 10 minutos.

Se llena la columna de flotación y se fijan las variables operacionales: flujo de líquido y de gas que tributan a los valores de velocidad superficial del gas y del líquido, según las ecuaciones 10 y 11. Se comienza a suministrar el flujo de aire por la parte inferior de la columna, de acuerdo con el principio a contracorriente, hasta lograr la estabilización de los flujos de gas y de líquido, la altura de la cama de espuma, y que no se manifiesten señales de turbulencia y recirculación de los flujos en el seno de la columna; en dicho intervalo de tiempo las corrientes de cola y concentrado se vierten en el recipiente de alimentación. Posteriormente se separan las corrientes y se toma la primera muestra de alimentación, colas y concentrado; simultáneamente se realiza la medición de la presión diferencial para determinar la fracción de gas retenida.

#### **2.3.3.2. Influencia del pH en la flotación de los complejos de cobre**

Para analizar la influencia del pH en la flotación de los complejos de cobre, los ensayos se desarrollan a diferentes valores del mismo. Su selección a valores de 4, 6, 7, 9, 11 y 13 se corresponde con las transformaciones químicas que tienen lugar en el sistema amilxantato/cobre/agua (Ramírez *et al.*, 2006; 2008). Se utiliza una relación molar colector: metal de 2:1, la cual se corresponde con el valor estequiométrico para la formación del complejo de cobre(II) (Rao, 1971; Joly *et al.*, 2004; Ramírez *et al.*, 2008) y

como agente espumante aceite de pino con una concentración de 40 mg/L, ampliamente utilizado en la flotación de minerales sulfurosos de cobre (Abramov y Forssberg, 2005). De acuerdo con las características de la instalación, los puntos de medición de la presión diferencial se encuentran situados a 0,4 m y 1,60 m de la descarga. El tiempo de retención en la columna es de 180 s, el mismo se determinó en función del flujo de colas y el volumen de la columna (Finch y Dobby, 1990). En el desarrollo de cada ensayo se utilizaron 40 L de solución de sulfato de cobre(II) con una concentración de 20 mg/L. Para todos los ensayos se mantuvieron los valores de velocidad superficial de gas y de líquido en 1,2 y 1 cm/s respectivamente, lo cual permitió distinguir el efecto de las transformaciones químicas que tienen lugar en función del pH sobre las características de la dispersión. El proceso de muestreo se realizó cada diez minutos durante 90 minutos, las muestras fueron analizadas para determinar el contenido de cobre y las fases presentes. Se determinaron los parámetros que caracterizan la dispersión de acuerdo con el epígrafe 1.3.1 para evaluar su incidencia en la recuperación y la cinética de colección. La ecuación cinética característica del proceso se determinó en función del tipo de mezclador,  $N_d$ , presente en el sistema, según Finch y Dobby (1990).

Si  $N_d < 0$  el mezclador es tipo flujo pistón  $R = 1 - \exp^{-kt}$  (19)

Si  $N_d > 1$  es tipo mezclador perfecto  $R = 1 - (1 + kt)^{-1}$  (20)

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

### **2.3.3.3. Remoción de iones con amilxantato de potasio por flotación iónica**

#### **2.3.3.3.1. Preparación de las soluciones para la flotación**

De forma similar a múltiples estudios (Stoica y Oproiu, 2004; Matis *et al.*, 2005; Polat y Erdogan, 2007; Santander *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2009; Rujirawanich *et al.*, 2010) donde se abordan investigaciones relacionadas con esta temática, se utilizan soluciones sintéticas monocomponentes y multicomponentes. Para la preparación de las mismas se

llevó a cabo la determinación de la composición química de una muestra compósito de las aguas residuales de Mina Grande, la misma fue tomada en diferentes puntos y profundidades del embalse. No se tuvieron en cuenta las variaciones en la concentración de los iones disueltos como resultado de las condiciones climáticas (períodos de lluvia o sequía), debido a que estas no deben alterar de forma significativa la relación de concentración entre los elementos, pues todos están sometidos a los mismos cambios. Esta información constituye una referencia para la selección de los niveles de concentración de las diferentes especies en las soluciones que se utilizaron en los estudios de flotación. Con respecto a la composición de las soluciones multicomponentes se seleccionaron los iones cuyas concentraciones en las aguas de Mina Grande exceden los valores máximos permisibles, según las normas cubanas 93-02 (1986) y 251 (2007) para agua potable y vertimiento de residuales a las aguas marinas respectivamente.

#### **2.3.3.3.2. Remoción de cobre de soluciones monocomponentes**

Para llevar a cabo el estudio de la flotación de cobre a partir de soluciones monocomponentes se desarrolla un diseño experimental del tipo factorial completo ( $3^3$ ) donde se seleccionaron como variables independientes la velocidad superficial del líquido, la velocidad superficial del gas y la relación colector: metal, de acuerdo con Finch y Dobby (1990), estas variables se destacan entre las más influyentes en la flotación.

La selección de los niveles de la variable relación colector: metal se basa en el estudio de las interacciones entre el cobre y el amilxantato, el cual indica la formación de los complejos de cobre para todas las relaciones estudiadas. El nivel básico se corresponde con la relación estequiométrica para la formación del complejo de cobre(II), el inferior es el requerido para la formación del complejo de cobre(I) y el nivel máximo permite evaluar la influencia del exceso del reactivo amilxantato.

En el caso de los niveles de la velocidad superficial del líquido y velocidad superficial del gas se tuvieron en cuenta otras experiencias (Uribe S *et al.*, 1999; Escudero y Tavera, 2002; Shirsat *et al.*, 2003; Yahyaei *et al.*, 2006; Massinaei *et al.*, 2009) desarrolladas en instalaciones similares. Previamente se realizó la caracterización de la columna para diferentes concentraciones de espumante, se varían la velocidad superficial del gas y del líquido, y se evalúa el comportamiento de los flujos en la columna, la formación de torbellinos y turbulencia en el sistema. La selección del rango de los niveles de estas variables garantiza el régimen laminar en la zona de colección de la columna de flotación (Finch y Dobby, 1990; Chen *et al.*, 1994; Bennett *et al.*, 1999). Los valores de los niveles de estudio de las variables se relacionan en la tabla 2.3.

Tabla 2.3. Niveles de estudio de las variables independientes

Niveles	Variables independientes		
	Velocidad superficial del líquido, $J_l$ , cm/s	Velocidad superficial del gas, $J_g$ , cm/s	Relación Colector: Metal
Mínimo (-)	0,4	0,8	1:1
Básico	0,6	1	2:1
Máximo(+)	0,8	1,2	3:1

En el anexo 4 tabla 1 se relaciona la matriz codificada a partir de la cual se planificaron los experimentos. Se desarrollaron 27 experimentos con dos réplicas cada uno. Posteriormente se seleccionó una condición experimental y se evaluó el comportamiento del cobre en la flotación a diferentes valores de pH.

En el estudio se procesaron 90 L de solución por ensayo, con un pH igual a 4,5 unidades, en un tiempo de experimentación de una hora. El pH de trabajo y la concentración de cobre, 62 mg/L, se corresponden con su valor en las aguas residuales de Mina Grande. El incremento de la concentración de cobre con respecto a los experimentos que se

describen en el epígrafe 2.3.5.2 permitió comprobar la reproducibilidad de los resultados. En los ensayos se utilizó una concentración de 15 mg/L de MIBC (metilisobutilcarbinol) como espumante, su selección se basa en la necesidad de evitar la dualidad del carácter colector y espumante que presenta el aceite de pino. El MIBC es un espumante selectivo que no posee características colectoras (Razumov, 1981), lo cual permite evaluar la capacidad de respuesta del colector sin la interferencia del espumante. El muestreo se realizó al inicio y final de cada experimento. Se efectuó el balance material por cada ensayo de acuerdo con el esquema de flotación, figura 2.3, y se determinó la recuperación.

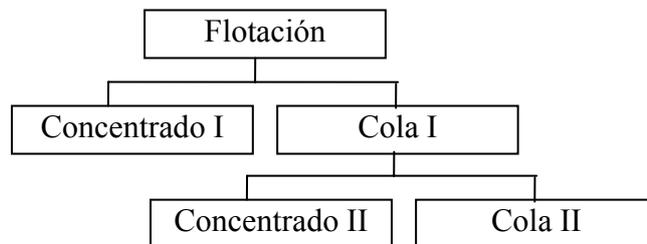


Figura 2.3. Esquema de flotación de cobre disuelto

Los resultados de las pruebas experimentales son sometidos a una limpieza de datos mediante los criterios de  $2\sigma$  y la  $t$  de Student. Con ayuda del paquete Statgraphics Plus 5.0 se realiza un análisis estadístico y se obtiene el modelo matemático-estadístico que caracteriza la flotación de cobre en columna. Este análisis contribuye a establecer las regularidades del proceso a partir del efecto de las variables en la remoción de cobre.

#### **2.3.3.3.3. Remoción de iones de soluciones sintéticas multicomponentes**

De forma similar al estudio descrito en el epígrafe 2.3.3.3.2 se aplicó un diseño de experimentos del tipo factorial completo ( $3^3$ ), con dos réplicas por ensayo. En este caso las variables independientes son la concentración de espumante, la velocidad superficial del gas y la relación colector: metal, cuyos niveles se relacionan en la tabla 2.4.

Tabla 2.4. Niveles de estudio de las variables independientes

Niveles	Variables independientes		
	Concentración de espumante, mg/L	Velocidad superficial del gas, Jg, cm/s	Relación Colector: Metal
Mínimo (-)	5	0,8	0,2:1
Básico	15	1	0,5:1
Máximo(+)	25	1,2	1:1

Para la selección de los niveles de la variable relación colector: metal se toma como referencia las condiciones bajo las cuales se alcanzaron los mejores resultados del diseño anterior y se incluye en el diseño como nivel máximo, con la particularidad de que se tienen en cuenta todos los elementos presentes; en el nivel básico se toma el 50 % del colector que corresponde al nivel máximo y el nivel mínimo se corresponde con la relación para la cual se obtienen los mejores resultados en el diseño anterior donde la cantidad de colector se determina solamente en función del cobre. Estos niveles permiten evaluar la competitividad de los iones presentes en la solución.

Los niveles de la concentración de espumante se corresponden con el rango de consumo que se aplica en la flotación de minerales (Razumov, 1981), el valor mínimo de dicho rango se tomó como nivel mínimo en el diseño y como nivel básico el utilizado en el diseño anterior. La inclusión de esta variable en el diseño se relaciona con su influencia en las características de la dispersión, lo cual implica la necesidad de considerar la variable velocidad superficial del gas y mantener sus niveles según el diseño anterior.

En el tratamiento de los resultados se siguió el procedimiento que se describe en el epígrafe anterior. Se establecieron las regularidades que caracterizan la remoción por flotación con el colector amilxantato de potasio, de los elementos presentes en la solución, lo cual se representa a través de los modelos matemático-estadísticos. Este análisis posibi-

litó la identificación del grado de afectación de las variables en los resultados. Así como, las mejores condiciones para llevar a cabo la flotación.

Se realizó la estimación del costo capital a partir del esquema de la instalación de flotación que se describe en las figuras 2.2 b y c para el procesamiento de 100 m<sup>3</sup>/día de solución. Se tuvieron en cuenta las condiciones de velocidad superficial del gas y del líquido donde se alcanzaron los mejores resultados para la selección de las dimensiones del equipamiento. El procedimiento de cálculo utilizado se describe en el anexo 5.

#### **2.4. Conclusiones parciales**

1. Se establecen los procedimientos para la caracterización del amilxantato de potasio en medio acuoso en función del pH, el estudio de las interacciones que tienen lugar entre éste y una sal de cobre, así como el estudio cinético de la formación del complejo amilxantato de cobre(II).
2. Se seleccionó el método de diseño factorial completo en la planificación matemática de los experimentos en diferentes momentos de la investigación.
3. Se determinó el sistema de reacciones químicas de equilibrio y las ecuaciones de potencial de reducción para la construcción del diagrama de estabilidad termodinámica del sistema cobre/agua/amilxantato.
4. Se estableció el procedimiento para determinar el efecto del pH en el comportamiento de las especies xantogenadas de cobre(I) y (II) y la cinética del proceso de coacción durante la flotación con amilxantato de potasio.

## **CAPÍTULO 3.**

# **ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS**

### **CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS**

En este capítulo se exponen y analizan los principales resultados obtenidos en la investigación sobre las interacciones que tienen lugar entre el reactivo colector de flotación amilxantato de potasio e iones cobre(II) mediante técnicas espectrofotométricas y la evaluación del efecto del pH en la remoción de las especies xantogenadas de cobre por medio de la flotación, que permitieron establecer las regularidades y los fundamentos científicos que sustentan la solución del problema.

#### **3.1. Caracterización del amilxantato de potasio en función del pH**

Para lograr este propósito se identificaron las especies presentes en el rango de pH de 1,45 a 13 a partir de los espectros UV/visible. En el intervalo de pH de 1 a 3 se verifica el desarrollo de las etapas 1 y 2 del mecanismo de descomposición, según propuso Rao (1971), y como se describen en el epígrafe 1.5. En esta zona sólo aparece la banda característica del disulfuro de carbono a 206 nm, de acuerdo con Tipman y Leja (1975) que indica dicha descomposición.

En la figura 3.1 se observa que en el espectro de la muestra más concentrada de amilxantato, a partir del valor de pH 2 se registra de forma simultánea dicha banda y otra a 301 nm que identifica el ión amilxantato, según reportan Iwasaki y Cooke (1958). El comportamiento anterior representa el equilibrio de la ecuación de reacción 1.1. La detección de ambos máximos sólo para la solución más concentrada indica la descomposición incompleta del ión amilxantato, aunque es evidente el efecto del pH para soluciones de menor concentración donde se verifica una rápida descomposición de esta especie y no se observan señales de la especie amilxantato.

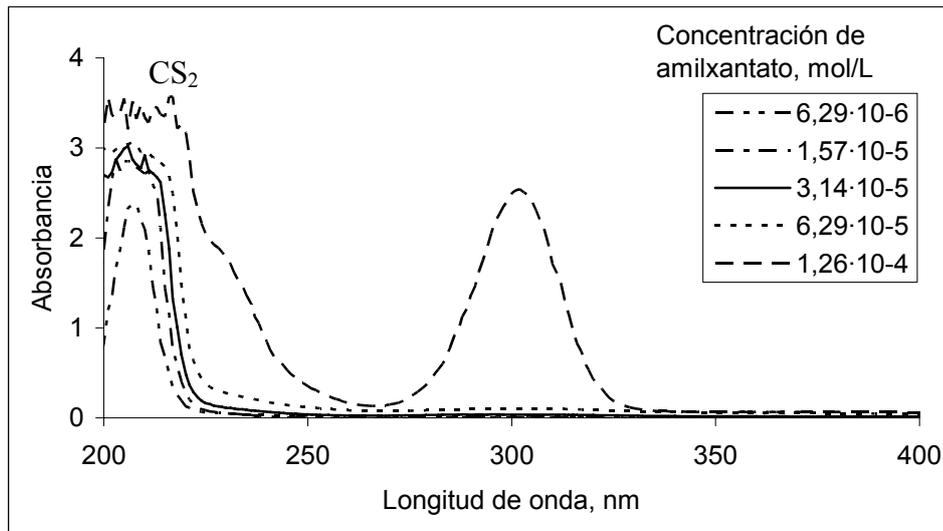


Figura 3.1- Espectro UV-Visible de soluciones de amilxantato de potasio a pH 2

En el rango de pH comprendido entre 4 y 6, se manifiesta la banda a 206 nm como rasgo distintivo de la presencia del disulfuro de carbono a consecuencia de la descomposición incompleta del ácido amilxántico, incluso para la solución de menor concentración según se observa en la figura 3.2. La intensidad de dicha banda disminuye con el incremento del pH y desaparece prácticamente a valores superiores a 7.

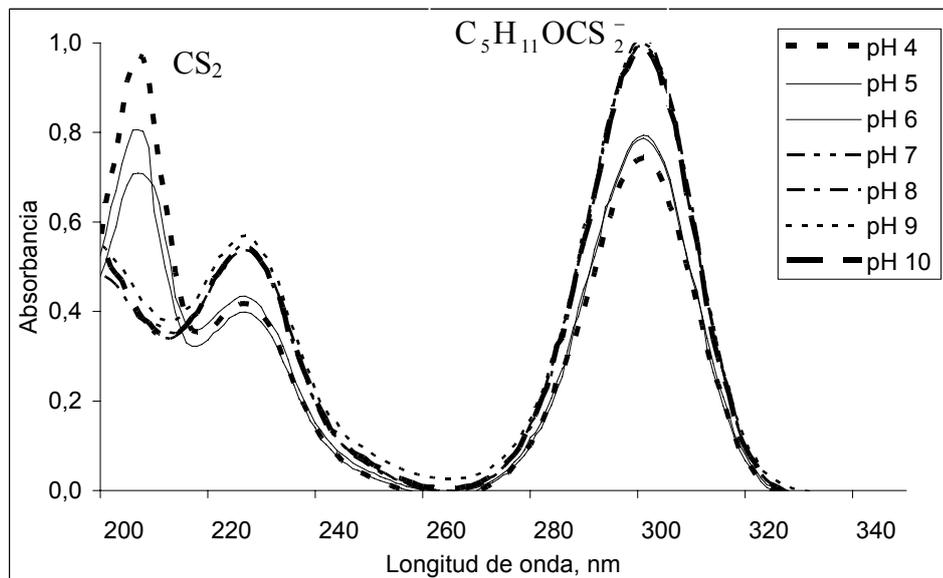


Figura 3.2. Espectros UV-Visible de amilxantato de potasio,  $c (6,29 \cdot 10^{-6})$  mol/L

En la literatura se reporta (Iwasaki y Cooke, 1958) que el ácido etilxántico se descompone a valores de pH inferiores a 4,7 unidades, pero la presencia simultánea de las ban-

das anteriormente citadas hasta pH igual a 6 indica que el proceso ocurre en un rango de pH más amplio. En el intervalo de pH de 7 a 11 se registraron los valores máximos de absorbancia del ión amilxantato como se observa en los espectros UV/visible de las figuras 3.2 y 3.3. Este rango se considera el de mayor estabilidad para dicha especie, no se observan registros de disulfuro de carbono u otra especie que constituyan evidencias de su descomposición.

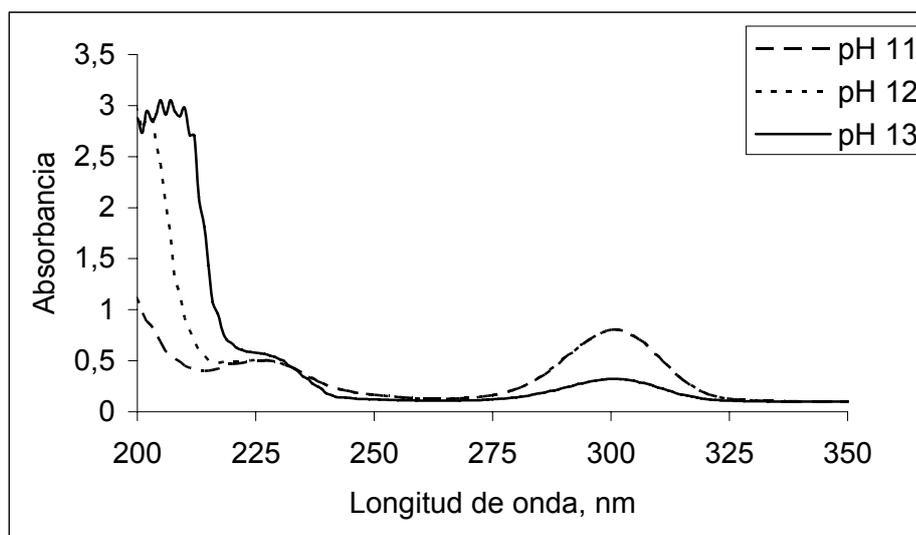
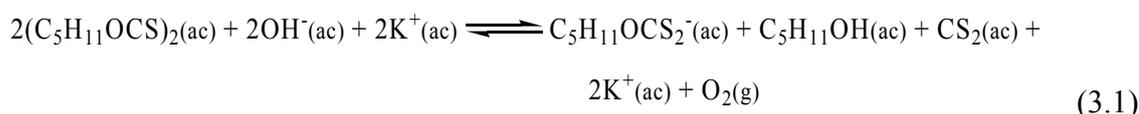


Figura 3.3. Espectros UV-Visible de amilxantato de potasio,  $c(6,29 \cdot 10^{-6})$  mol/L

A partir del valor de pH 12, aparece nuevamente la banda característica del disulfuro de carbono, lo cual indica la descomposición hidrolítica del ión amilxantato según la ecuación de reacción 1.4. El proceso ocurre de manera incompleta y se corresponde con el registro del amilxantato. La descomposición se agudiza con el incremento de la basicidad y como consecuencia disminuye la concentración de la especie amilxantato para pH igual a 13. Tal comportamiento se debe a la actividad de los iones hidroxilos que favorecen la formación del alcohol, como resultado tiene lugar, además, el incremento de la intensidad de absorción de la banda característica del disulfuro de carbono producto de la propia formación de disulfuro de carbono y la descomposición del tritioarbonato, según Pomianowsky y Leja (1963).

Para condiciones de elevada basicidad la descomposición del ión amilxantato se ejecuta mediante un mecanismo diferente con respecto al medio ácido, resultado que coincide con las investigaciones realizadas por Rao (1971) sobre el etilxantato donde la reacción 1.4 ocurre a pH superior a 13. En este caso se verifica ligeramente a partir de pH 12 y a juzgar por los resultados obtenidos, debe completarse a valores superiores al pH reportado. La ausencia de las bandas características del dixantato a 238 y 283 nm (Tipman y Leja, 1975; Jones y Woodcock, 1986) corrobora que el dixantato se revierte en amilxantato y adicionalmente se forma alcohol amílico y disulfuro de carbono de acuerdo con Pomianowsky y Leja (1963), ecuación de reacción 3.1.



Otras especies que se manifiestan como resultado de la descomposición de los xantatos como el monotiocarbonato y perxantato (Jones y Woodcock, 1973; Harris y Filkenstein, 1975; Tipman y Leja, 1975), no han sido detectadas durante el estudio. En el caso de la banda característica de la especie monotiocarbonato, según Winter y Woods (1973), a 223 nm pudiera estar solapada con la banda secundaria del ión amilxantato a 226 nm por la cercanía de las longitudes de onda características para ambas especies.

### **3.2. Análisis de las interacciones entre los iones amilxantato y cobre(II)**

La descomposición del amilxantato de potasio a pH inferiores a 3 unidades excluye dichos valores para el estudio de las interacciones entre los iones cobre(II) y amilxantato. Se incluyen los valores de pH, de 4 a 13 unidades, donde se verifica la descomposición parcial del ión amilxantato, como se establece en el epígrafe anterior. Los resultados experimentales indican la formación del complejo amilxantato de cobre(II), según la ecuación de reacción 1.9. Los espectros UV/visible muestran un máximo de absorción

en la banda a 415 nm (Joly *et al.*, 2004; Ramírez *et al.*, 2008), para todo el rango de pH estudiado, que identifica dicho complejo, figuras 3,4 y 3.5.

### 3.2.1. Efecto del pH en las interacciones cobre-amilxantato

Al evaluar la incidencia del pH en el sistema de reacción entre los iones amilxantato y cobre(II), la intensidad de la absorbancia en los espectros UV/visible, en el rango de pH de 4 a 10, reflejados en la figura 3.4, muestran un incremento en la banda característica de la especie amilxantato de cobre(II), mientras que para la especie disulfuro de carbono disminuye hasta que se alcanza el valor de pH igual a 6, condición a partir de la cual este máximo de absorción prácticamente desaparece.

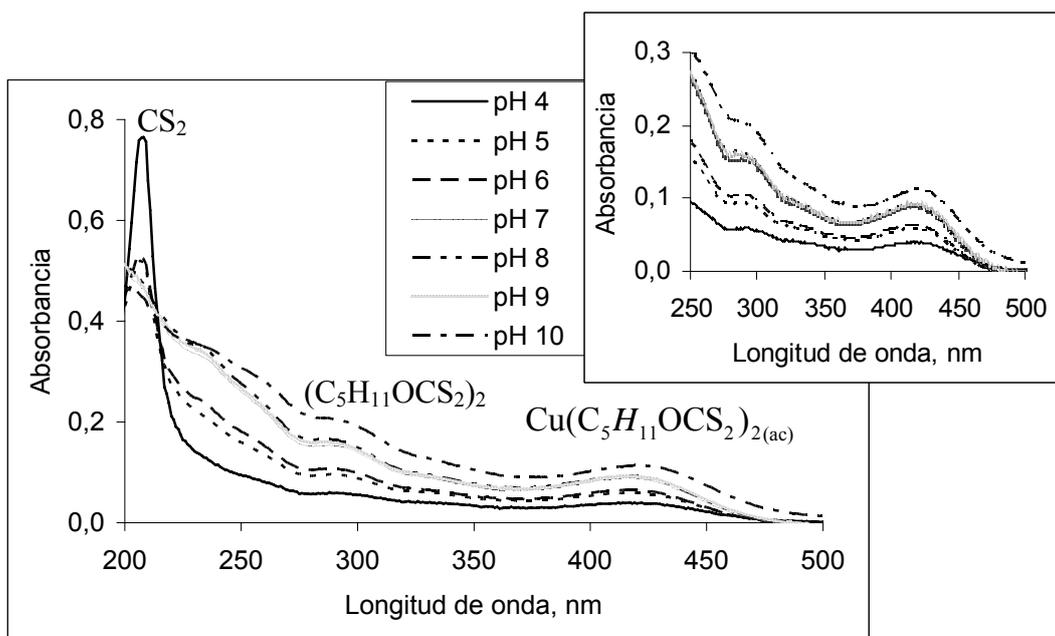


Figura 3.4. Espectros UV-Visible del sistema amilxantato/cobre, relación molar (0,2:1), pH en el rango de 4 a 10

Las observaciones anteriores indican que de acuerdo con la estabilidad del ión amilxantato en el rango de pH de 7 a 11 la formación del amilxantato de cobre(II) se favorece. No obstante, el análisis de la figura 3.2 permite comprobar que la disminución del valor de absorbancia para dicha especie, con la reducción del pH, se debe a la disminución de la concentración del ión amilxantato, como consecuencia de su descomposición parcial.

Se registra, además, el incremento de la absorción en la banda característica de la especie dixantato a 283 nm que constituye un indicio del desarrollo de la ecuación de reacción 1.10; donde tiene lugar la reducción del complejo amilxantato de cobre(II) y la formación del sólido cristalino amilxantato de cobre(I).

La presencia simultánea de las bandas correspondientes al dixantato y al amilxantato de cobre(II), a partir de pH 4, no coincide con los resultados de Dudenhov *et al.* (1980), quienes establecieron su formación a partir del etilxantato en el rango de pH de 6 a 11; valores para los que se consideran que es estable este ión. En el caso del amilxantato se comprobó su presencia a valores inferiores de pH, lo cual identifica el desarrollo de la reacción de formación del complejo de cobre(II), parte del cual se reduce en forma del complejo de cobre(I) y dixantato, ecuación de reacción 1.10.

A valores de pH superiores a 11, figura 3.5, ocurre un incremento notable de la absorbancia en la banda a 206 nm.

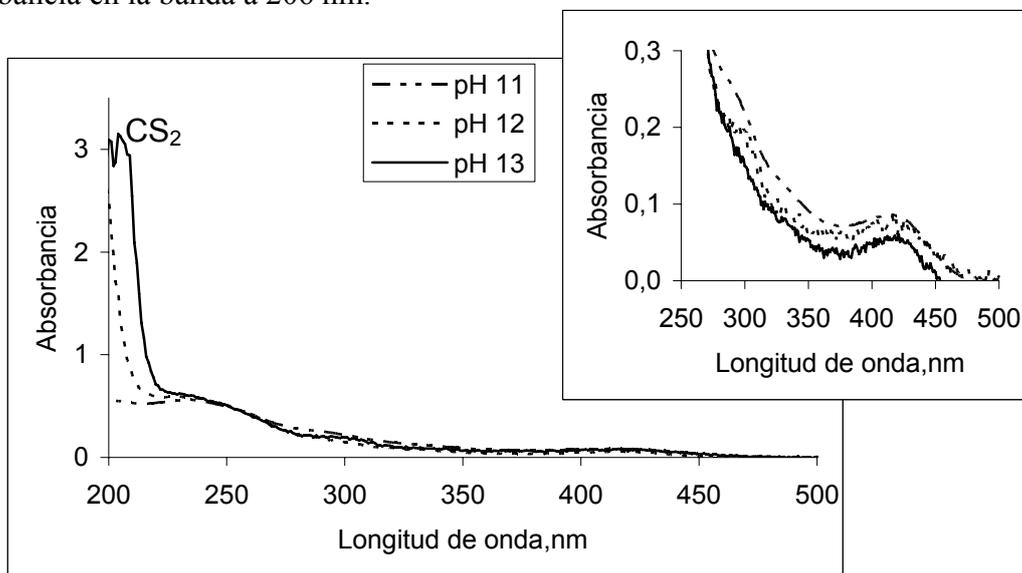


Figura 3.5. Espectros UV-Visible del sistema amilxantato/cobre, relación molar (0,2:1), pH en el rango de 11 a 13

Este resultado se debe al aumento de la concentración del disulfuro de carbono, como consecuencia de la descomposición hidrolítica del ión amilxantato (Pomianowsky y Leja, 1963; Tipman y Leja, 1975; Dudenkov *et al.*, 1980; Somasundaran y Moudgil,

1988; Obregón, 1990). En la parte superior de dicha figura aparece una sección ampliada que permite comprobar la formación del complejo de cobre(II) y verificar la disminución de la intensidad de la banda característica producto de la disminución de la concentración del ión amilxantato. Otra particularidad de la figura 3.5 la constituye el máximo de absorción a 238 nm, que se corresponde con una longitud de onda de baja intensidad, característica de la especie dixantato (Winter y Woods, 1973). Si la relación molar entre las especies amilxantato y cobre se corresponde con la estequiométrica, 2:1, se registran las transformaciones descritas anteriormente. Aunque, se observa además, la banda característica de la especie dixantato a 283 nm para todo el rango de pH, lo cual se debe al incremento de su concentración, figura 3.6.

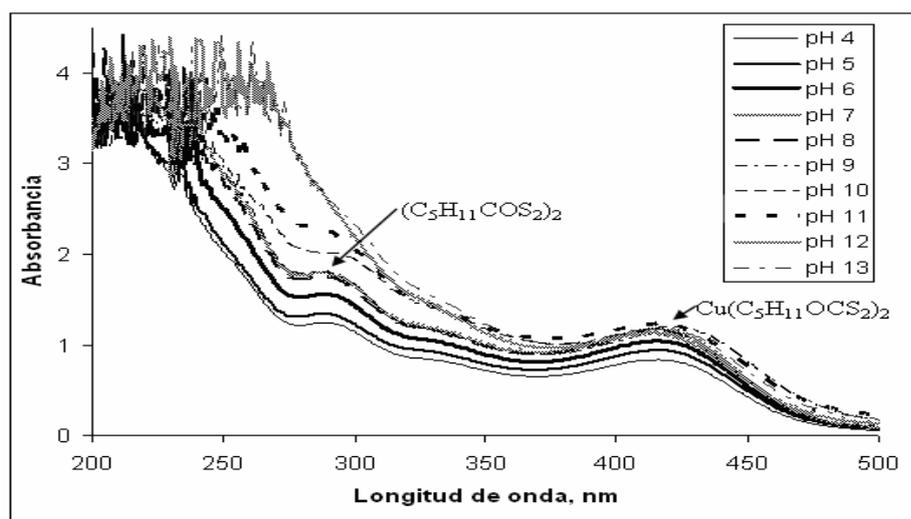


Figura 3.6. Espectros UV-Visible del sistema amilxantato/cobre, relación molar (2:1)

Dada la similitud de los espectros infrarrojos obtenidos de las muestras para la relación molar 2:1, en la figura 3.7 se expone uno de ellos. En el espectro se revelan las bandas características de la especie dixantato a  $1\,260\text{ cm}^{-1}$  y  $1\,028\text{ cm}^{-1}$  según han reportado Shankaranarayana y Patel (1961) y Mielczarski *et al.* (1995); las bandas a  $1\,177\text{ cm}^{-1}$  y  $1\,050\text{ cm}^{-1}$  identifican a la especie amilxantato de cobre(I) según Winter (1980), Mielczarski *et al.* (1995), Mielczarski (1997), Han *et al.* (2004) y Mustafa *et al.* (2004) mientras

que la banda  $1\ 227\ \text{cm}^{-1}$  es característica del amilxantato de cobre(II) según Winter (1980). Los resultados confirman que en el rango de pH de 4 a 13 ocurre la formación de la especie cristalina amilxantato de cobre(I) y la especie acuosa dixantato producto de la reducción del complejo amilxantato de cobre(II), aunque los dos complejos se registran para todo el rango de pH estudiado. El análisis de las figuras 3.6 y 3.7 fundamenta el equilibrio descrito en la ecuación de reacción 1.10.

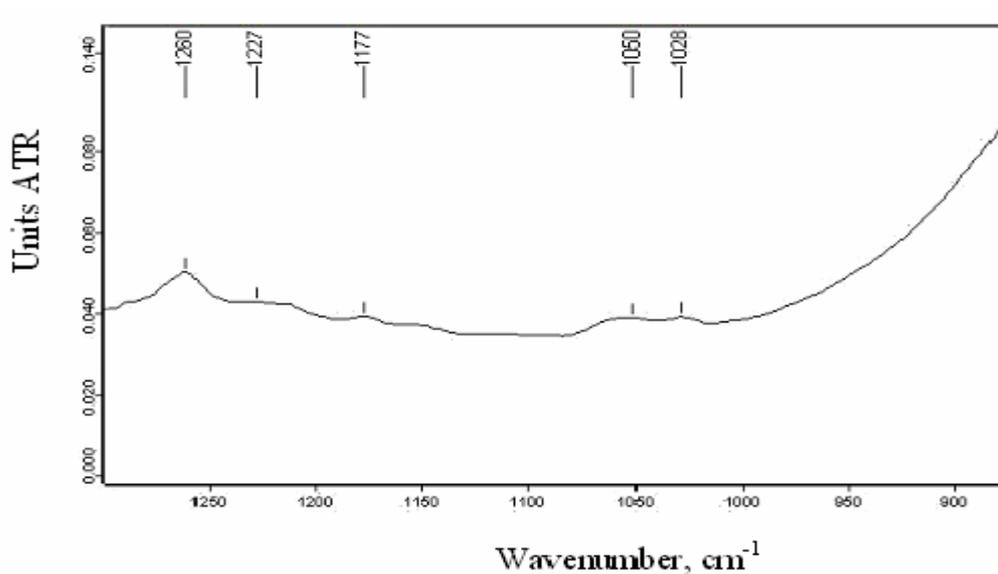


Figura 3.7. Espectro IR para la relación molar amilxantato: cobre de 2:1

En la figura 3.8 se muestran los espectros de las muestra para la relación molar 4:1.

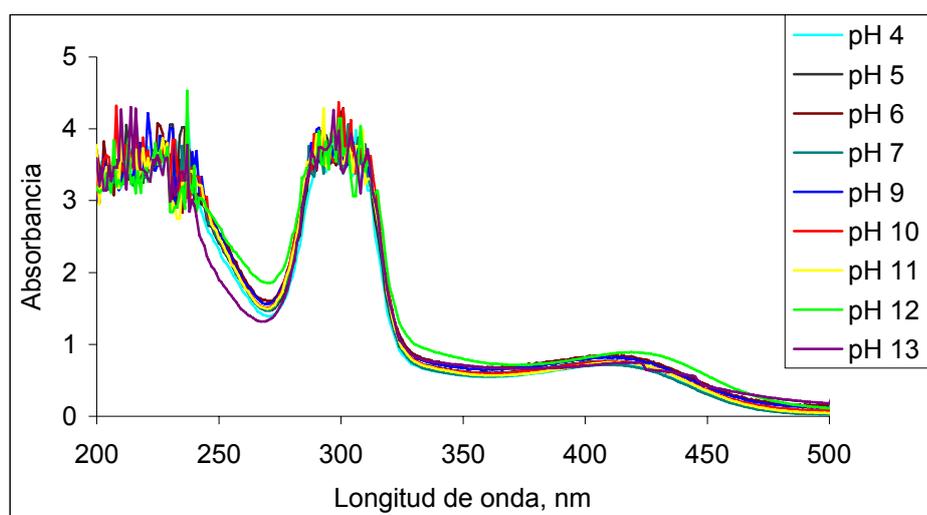


Figura 3.8. Espectros UV-Visible para la relación molar amilxantato: cobre (4:1)

Los espectros ultravioleta indican la formación del complejo amilxantato de cobre(II). No obstante, para todo el rango de pH se manifiesta la banda característica del ión amilxantato a 301 nm, de acuerdo con el exceso de reactivo utilizado.

### 3.2.2. Diagrama de potencial-pH del sistema cobre/agua/amilxantato

El diagrama de estabilidad termodinámica para el sistema cobre/agua/amilxantato, que se establece por primera vez, se muestra en la figura 3.9.

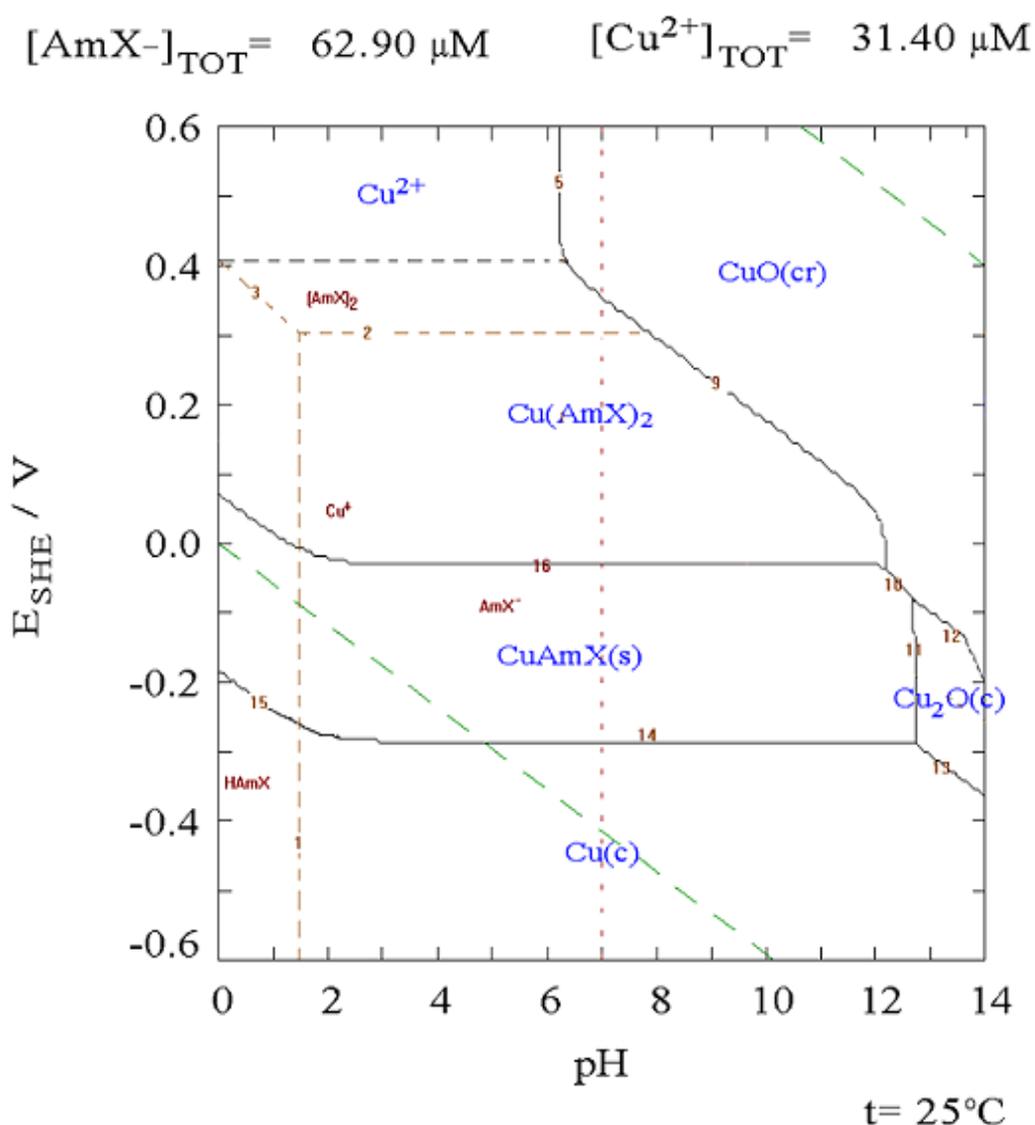


Figura 3.9. Diagrama de estabilidad termodinámica del sistema cobre/agua/amilxantato. Se observa que las zonas de estabilidad de las especies xantogenadas de cobre coexisten prácticamente hasta pH igual a 13 unidades. Tal como se observa las condiciones del

potencial del medio juegan un rol decisivo en el predominio de una de las especies durante el proceso de flotación. En un análisis comparativo de este diagrama y el reportado por Hepel y Pomianowski (1977) para el etilxantato de potasio en iguales condiciones, se verificó la variación en las zonas de estabilidad de los compuestos con amilxantato con respecto al formado con etilxantato, dado fundamentalmente por la reducción del valor de potencial en el cual son estables.

En cuanto al valor de pH no se muestran cambios significativos en las zonas de estabilidad de las diferentes especies. La diferencia de estabilidad del amilxantato, con respecto a xantatos de cadenas más cortas, se sustenta en la velocidad de descomposición, siendo su cinética más lenta (de Donato *et al.*, 1989). Esta característica favorece la utilización del amilxantato con respecto al etilxantato en procesos donde se requiere de mayor estabilidad de sus complejos para la separación de los mismos mediante la flotación.

### 3.2.3. Análisis del estudio cinético de formación del amilxantato de cobre(II)

De acuerdo con la figura 3.10, se observa el incremento de la cinética de formación del complejo amilxantato de cobre(II) con el aumento de la temperatura.

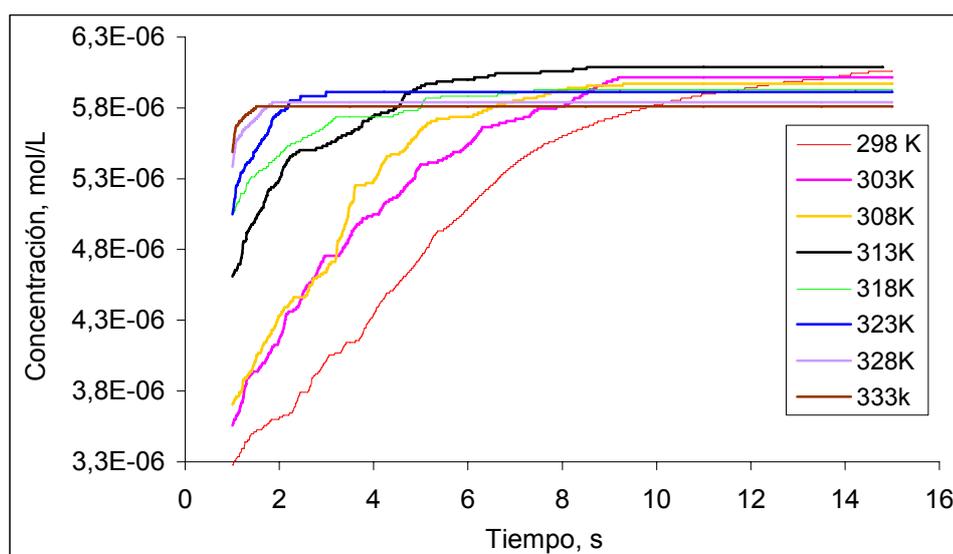


Figura 3.10. Efecto de la temperatura en la cinética de formación del complejo

Se verifica la reducción del tiempo necesario para alcanzar el equilibrio del sistema de reacción, es de 14 segundos a 298 K y de 2 segundos a 333 K. Tal comportamiento indica que la interacción entre los iones amilxantato y cobre(II) es activada térmicamente. Los valores de concentración en el equilibrio del amilxantato de cobre(II) muestran un ascenso desde los 298 hasta los 313 K, como resultado del incremento de la solubilidad de los xantatos con el aumento de la temperatura; condiciones que favorecen el desarrollo de la reacción directa representada por la ecuación de reacción 1.9. A partir de los 313 K se verifica un efecto contrario, se reduce la concentración del complejo, reflejo de la disminución de la concentración de amilxantato producto de su descomposición. Resultado de lo cual y de acuerdo con los datos reportados por Crozier (1984), en la figura 3.11 se observa el aumento de la absorbancia a 206 nm, muestra del incremento de la concentración de disulfuro de carbono con el incremento de la temperatura.

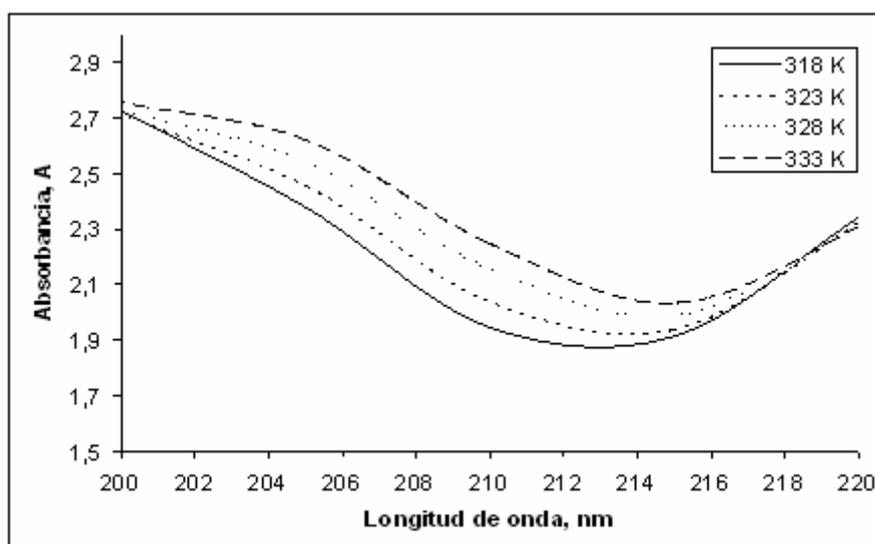


Figura 3.11. Efecto de la temperatura sobre la absorbancia de disulfuro de carbono

### 3.2.3.1. Análisis de los resultados matemático-estadísticos del estudio cinético

En la tabla 3.1 se exponen los resultados promedios de absorbancia de la banda característica del complejo amilxantato de cobre(II), en el equilibrio, para cada condición de experimentación según el diseño.

Tabla 3.1. Valores promedio de absorbancia del complejo amilxantato de cobre(II)

Ensayo	Absorbancia del complejo de cobre(II) para los rangos de temperatura del diseño, A	
	Rango I (298-313 K)	Rango II (313-333 K)
1	0,7563	0,8220
2	0,7322	0,8167
3	0,8688	0,8650
4	0,8543	0,8512
5	0,8209	0,7941
6	0,8169	0,7609
7	0,8649	0,8598
8	0,8497	0,8376

Del análisis matemático-estadístico de los datos experimentales relacionados en la tabla 3 del anexo 2 se infiere la confiabilidad del estudio. Se aprecia, para los dos rangos de temperatura estudiados, la adecuación de los modelos según el criterio de Fisher. Los modelos matemático-estadísticos obtenidos caracterizan la relación de las variables velocidad de agitación ( $Re$ ), relación colector: metal  $R(C:Me)$ , temperatura ( $T$ ) y sus combinaciones con respecto a la absorbancia ( $A$ ) del complejo de cobre(II).

$$A_{298-313} = 0,8205 + 0,0176 \cdot T - 0,0072 \cdot Re + 0,0389 \cdot R(C : Me) + 0,0024 \cdot T \cdot Re - 0,0197 \cdot T \cdot R(C : Me) - 0,0026 \cdot T \cdot Re \cdot R(C : Me) \quad (21)$$

$$A_{313-333} = 0,8256 - 0,0123 \cdot T - 0,0081 \cdot Re + 0,0264 \cdot R(C : Me) - 0,0033 \cdot T \cdot Re - 0,0072 \cdot T \cdot R(C : Me) - 0,0016 \cdot T \cdot Re \cdot R(C : Me) \quad (22)$$

El coeficiente de correlación igual a 0,999 demuestra la exactitud y veracidad en los resultados experimentales. Se puede comprobar estadísticamente que las variables objeto de estudio son significativas a partir del control estadístico de los coeficientes de re-

gresión, tabla 3.1 anexo 2. De acuerdo con los modelos, el efecto de la temperatura en el rango de 298 a 313 K es positivo, dado por el incremento de la solubilidad del amilxantato; en cambio, en el rango de 313 a 333 K es negativo. En el segundo rango disminuye la estabilidad del ión amilxantato y tiene lugar la formación del disulfuro de carbono producto de su descomposición parcial; como consecuencia, se reduce la concentración del complejo amilxantato de cobre(II).

En cuanto a la variable relación colector: metal, su influencia, en ambos modelos, es positiva; se favorece la formación del complejo. En cambio, la velocidad de agitación ejerce un efecto contrario en la recuperación, disminuye la concentración del amilxantato de cobre(II), como consecuencia del incremento de su cinética de reducción en forma de amilxantato de cobre(I), especie cristalina que se ha identificado en los espectros infrarrojos y que coexiste con la anterior en el rango de pH de 4 a 13. La interacción entre ambas variables no es significativa de acuerdo con el análisis del criterio de Student, tabla 3.1 anexo 2, por lo que se excluye de los modelos.

### **3.2.3.2. Energía de activación y modelo cinético**

En el modelo cinético de la formación del complejo amilxantato de cobre(II) se integran aspectos que determinan las regularidades cinéticas que caracterizan este proceso, tales como la energía de activación y el orden de reacción. El valor de la energía de activación se relaciona de forma estrecha con la influencia que ejerce la temperatura sobre el sistema de reacción. Su determinación requiere de la representación gráfica de la variación del  $\log(dA/dt)$  vs  $\log(A)$  para determinar los valores de la constante específica (aparente) de velocidad de reacción  $k$ , a cada valor de temperatura de trabajo, dicha información aparece en la figura 1 del anexo 2. Los datos estimados de  $k$  se presentan en la tabla 3.2. Se incluyen además, datos que corresponden a valores de temperaturas in-

termedias en los rangos de temperatura fijados en el diseño experimental, con el objetivo de obtener un comportamiento detallado del efecto de la temperatura en el sistema.

Tabla 3.2 Ecuaciones de velocidad y de constante de velocidad específica

Temperatura, K	Ecuación de velocidad de reacción	Constante de velocidad específica, k
298	$\log(dA/dt)=-1,5411 \log(A)-14,727$	1,87E-15
303	$\log(dA/dt)=-1,525 \log(A)-14,569$	2,70E-15
308	$\log(dA/dt)=-1,4851 \log(A)-14,247$	5,66E-15
313	$\log(dA/dt)=-1,4035 \log(A)-13,862$	1,37E-14
318	$\log(dA/dt)=-1,3578 \log(A)-13,758$	1,74E-14
323	$\log(dA/dt)=-1,3273 \log(A)-13,100$	7,94E-14
328	$\log(dA/dt)=-1,2533 \log(A)-12,831$	1,47E-13
333	$\log(dA/dt)=-1,2281 \log(A)-12,684$	2,07E-13

El ascenso de los valores de la constante de velocidad específica (k) muestra el efecto positivo del incremento de la temperatura en el desarrollo de la reacción. Los valores de las pendientes de la ecuación de velocidad que se relacionan en la tabla 3.2, indican que la reacción es de segundo orden con respecto al amilxantato de potasio.

A partir de los datos obtenidos se implementa la ecuación de Arrhenius, figura 3.12. El ajuste de la representación gráfica de dichos datos se realizó con un coeficiente de correlación de 96,6 %; a partir del valor de la pendiente se determinó el valor de energía de activación del sistema de reacción. Los resultados indican que en el rango de temperatura estudiado, el valor estimado de la energía de activación es de 121,69 kJ el cual es característico de un proceso cuyo mecanismo revela que la reacción química es el factor que controla la velocidad del proceso (Levine, 2002). No obstante, se determinó este valor para los rangos de temperatura propuestos en las etapas I y II del diseño experimental, 103,06 y 107,06 kJ respectivamente; a pesar de que difieren ligeramente como

consecuencia del efecto de la temperatura sobre el sistema, se corresponden con un sistema donde el mecanismo es controlado por el desarrollo de la reacción química.

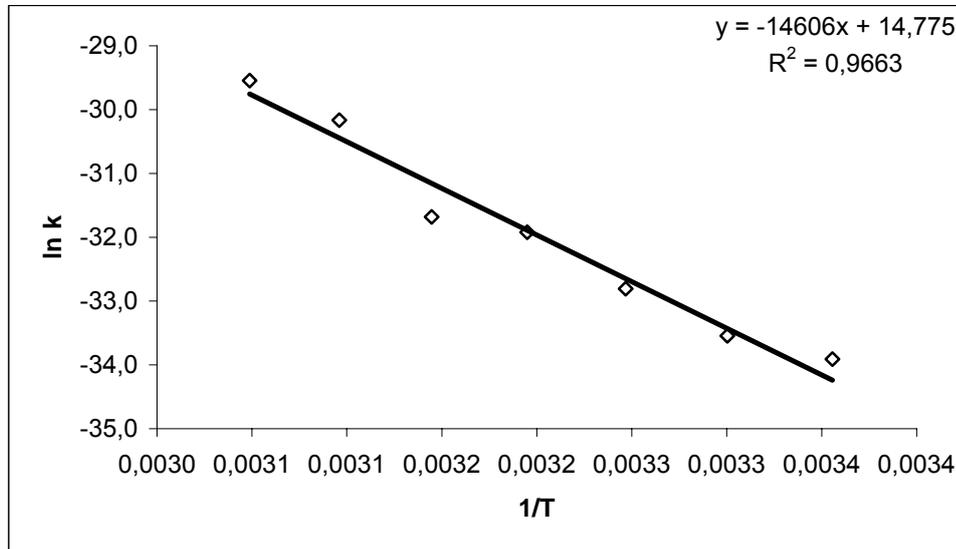


Figura 3.12. Dependencia de la constante cinética (k) con la temperatura

La información aportada por el estudio de la cinética de formación del complejo amilxantato de cobre(II), representado en la ecuación de reacción 1.9, permite establecer la ecuación de velocidad que caracteriza dicho proceso, según la ecuación 23.

$$\frac{dc_{\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OCS}_2)_2}}{dt} = k \cdot c_{(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OCS}_2)}^2 \cdot e^{-\frac{121,69 \cdot \text{kJ}}{R \cdot T}} \quad (23)$$

### 3.3. Flotación de complejos xantogenados de cobre

Los resultados experimentales de las pruebas de flotación en columna permitieron evaluar el efecto del pH en el comportamiento de las especies xantogenadas de cobre(I) y (II), así como identificar las mejores condiciones para el desarrollo del proceso.

#### 3.3.1. Efecto del pH en la flotación de cobre(II)

En la figura 3.13 se observa el comportamiento de la recuperación acumulativa de cobre y para el primer tiempo de muestreo en función del pH del medio. En la curva que representa el primer tiempo de muestreo (10 min) se verifica su incremento conforme aumenta el pH del medio, a pesar de que las condiciones de operación de la columna se

mantiene constantes para todos los experimentos (tiempo de residencia aparente en la zona de colección, velocidad superficial del gas y de líquido, concentración de surfactante, profundidad de la cama de espuma).

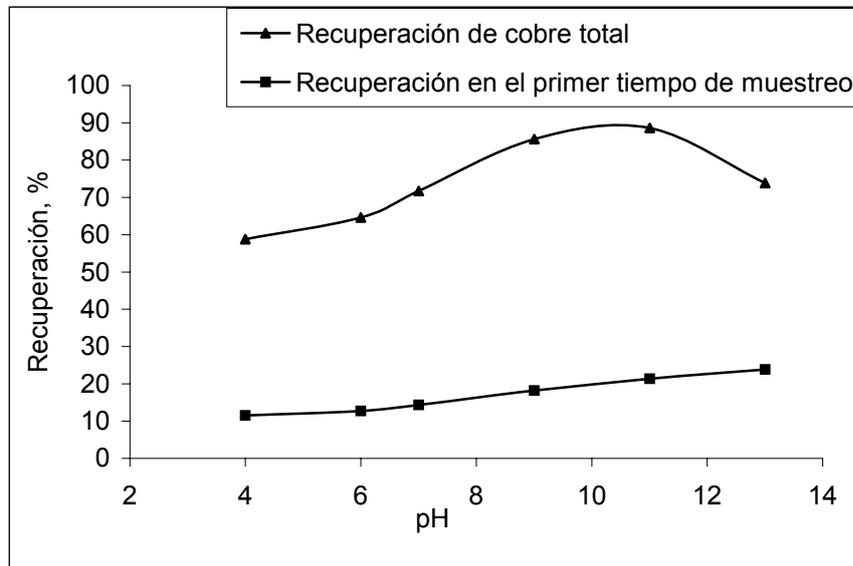


Figura 3.13. Recuperación de cobre por experimento según el pH correspondiente

Esta información sugiere que las características químicas del medio acuoso juegan un rol significativo en la colección de los complejos de cobre por las burbujas de aire, si se considera que la composición del medio está determinada por el pH (Polat y Erdogan, 2007; Santander *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2009). En la tabla 1 del anexo 3 aparecen los datos para diferentes valores de pH que reflejan el incremento gradual de la recuperación de cobre, la máxima recuperación se alcanza en el rango de pH de 9 a 11.

En contraste con el comportamiento en el primer tiempo de muestreo, la recuperación acumulativa de cobre manifiesta una disminución en un 20 % aproximadamente a pH igual a 13, con respecto a los valores alcanzados entre 9 y 11. Resultado que se corresponde con los aspectos tratados en el epígrafe 3.1, que demuestra la descomposición hidrolítica parcial del ión amilxantato a pH superior a 11; en consecuencia con ello disminuye la concentración de dicha especie que es la responsable de la captura e hidrofobización de los iones cobre para su separación de la solución.

Es necesario destacar que los resultados mostrados en la figura 3.13, en la curva de recuperación de cobre total y la correspondiente al primer tiempo de muestreo a pH 13, indican que las características de la dispersión y las condiciones hidrodinámicas del sistema favorecen la recuperación de cobre a pesar de disminuir la concentración del reactivo colector. Resultado que se asocia con la disminución de la relación de los complejos de cobre(II) y (I) según el diagrama de estabilidad termodinámica. De acuerdo con el análisis del sistema para pH igual a 13, la presencia en el sistema de alcohol amílico, producto de la descomposición del amilxantato, el cual manifiesta propiedades espumantes (Crozier, 1992; Bulatovic, 2007) genera una disminución de la tensión superficial con la consecuente reducción del diámetro de la burbuja. Lo cual propicia las condiciones para el incremento de la recuperación dado por el aumento del área superficial de burbujas disponible para el intercambio de masa.

En el caso de las pruebas realizadas a valores de pH inferiores a 9 y superiores a 11 la disminución de la recuperación total de cobre es un reflejo, de las características químicas del sistema de acuerdo con la descomposición parcial del ión amilxantato, expuesto en el epígrafe 3.1. No obstante, es posible llevar a cabo el proceso de flotación de complejos xantogenados de cobre en el rango de pH de 4 a 13, donde se recuperan ambas especies, aunque ellas difieren en cuanto a sus características físicas. En la tabla 2 del anexo 3 se relacionan los datos de recuperación por complejo de cobre, amilxantato de cobre(I) y (II), en función del tiempo a diferentes pH, los cuales confirman el planteamiento anterior.

En la figura 3.14 se exponen los datos que corresponden a la primera muestra. Se aprecia un incremento de la recuperación del complejo amilxantato de cobre(I) para todo el rango de pH estudiado, que indica el predominio de la flotación del precipitado; este comportamiento es reproducible para todo el tiempo de experimentación según los datos

relacionados en la tabla 2 del anexo 3. No obstante, ambas especies aportan a la recuperación de cobre total y describen de forma adecuada el diagrama de estabilidad termodinámico obtenido para el sistema cobre/agua/amilxantato.

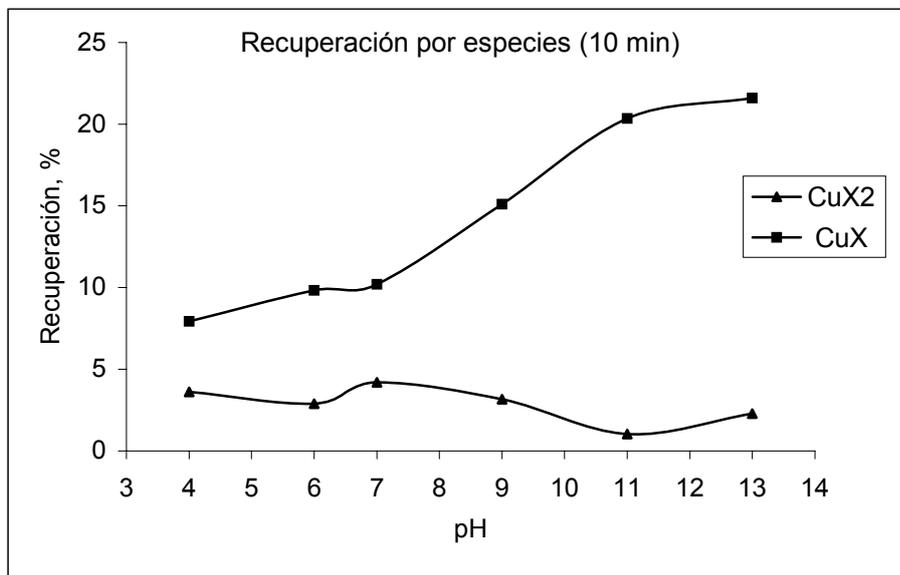


Figura 3.14. Recuperación de cobre por especie en función del pH

El análisis de los espectros ultravioleta visible de las muestras de concentrado, figura 3.15, confirma la presencia del complejo amilxantato de cobre(II) dado por el máximo de absorción a 415 nm, en el rango de pH de 4 a 13. De forma particular, en el intervalo de pH de 4 a 7 se observa mayor intensidad en esta banda, en correspondencia con los valores de absorbancia su concentración disminuye con el incremento de la acidez del medio, lo cual indica la reducción de su colección. A pesar de que los valores de recuperación de cobre total del sistema se incrementan a partir de pH igual a 9, prácticamente desaparece el pico correspondiente a la banda del amilxantato de cobre(II), condiciones donde se recupera de forma predominante el complejo cristalino de amilxantato de cobre(I). Lo anterior indica que la recuperación de cobre se encuentra estrechamente relacionada con el tipo de complejo cobre-amilxantato, predominante para las diferentes condiciones de pH.

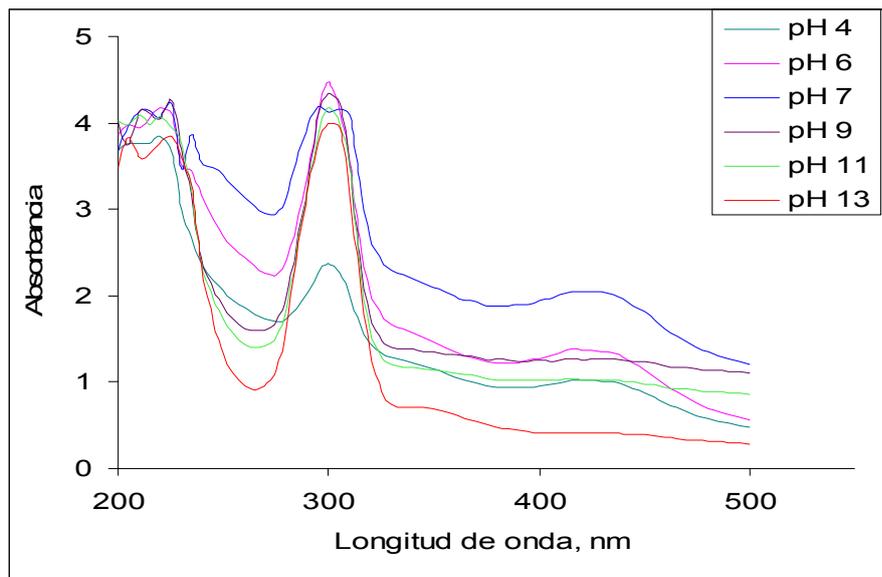


Figura 3.15. Espectros de UV/visible de las muestras de concentrado

En la figura 3.16 se exponen los espectros de IR de las muestras sólidas de concentrado.

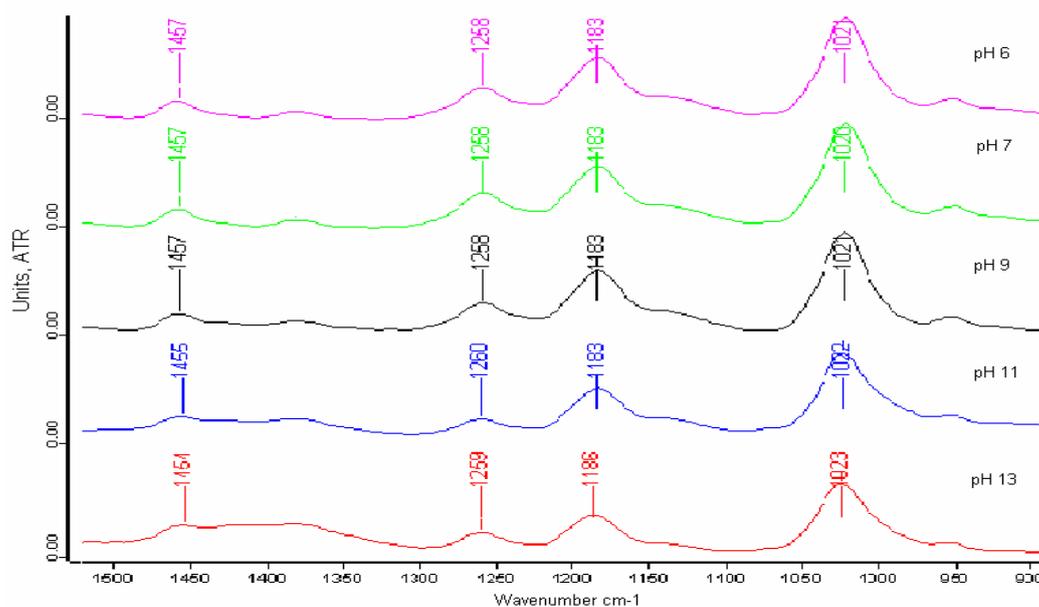


Figura 3.16. Espectros infrarrojos de las muestras de concentrado

A partir de los espectros se confirma la reducción del complejo amilxantato de cobre(II) a complejo amilxantato de cobre(I) y la formación de dixantato (Rao, 1971; Sparrow *et al.*, 1977; Joly *et al.*, 2004), ecuación de reacción 1.10, para todo el rango de pH. Se manifiestan cuatro señales a: 1 457, 1 258, 1 183 y 1 021  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales coinciden en las muestras de concentrado obtenidas para cada pH de experimentación. Varios inves-

tigadores (Winter, 1980; Mielczarski *et al.*, 1996b; Joly *et al.*, 2004) han reportado dichas bandas; el pico a  $1\,457\text{ cm}^{-1}$  es característico de las vibraciones C-H en la cadena carbonada del grupo amilxantato (Joly *et al.*, 2004), la señal a  $1\,183\text{ cm}^{-1}$  es característica del complejo amilxantato de cobre(I) y en el caso de las bandas a  $1\,258$  y  $1\,021\text{ cm}^{-1}$  identifican al amildixantato (Little *et al.*, 1961; Shankaranarayana y Patel, 1961). Si se analizan de manera conjunta las figuras 3.14-3.17, se infiere que las características de la dispersión determinadas en función de las características químicas del sistema, así como de las variables operacionales, no garantizan las condiciones adecuadas para la colección del complejo amilxantato de cobre(II). De acuerdo con Finch (1995b) su comportamiento comoseudolíquido limita su adsorción sobre la superficie de la burbuja.

Los resultados obtenidos en las pruebas de validación de la flotación de iones cobre con amilxantato aparecen en la figura 3.17.

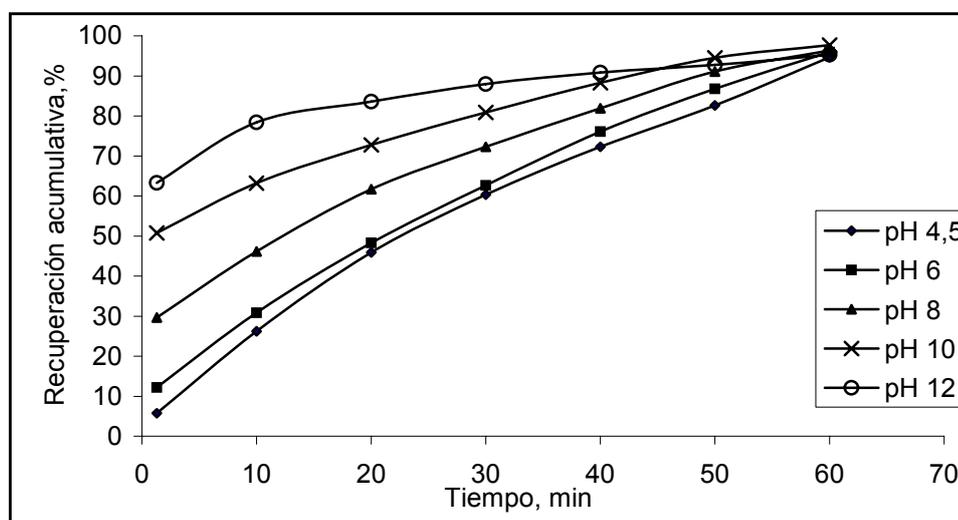


Figura 3.17. Recuperación acumulativa de cobre en función del pH

La similitud de estos resultados con los mostrados anteriormente demuestra su reproducibilidad. En todos los ensayos se alcanzan recuperaciones superiores al 90 %. Sin embargo, a partir del minuto 50 aproximadamente se observa una ligera disminución del valor acumulativo del experimento a pH 12 con respecto a valores de pH inferiores. Lo

cual coincide con el análisis realizado a partir de la figura 3.13. El proceso de flotación del cobre disuelto con el reactivo colector amilxantato de potasio se identifica como un proceso de flotación iónica, donde predomina la recuperación del precipitado amilxantato de cobre(I), producto de la interacción del colector con los iones cobre.

Alcanzar elevados niveles de recuperación a pH igual a 4,5 unidades constituye desde el punto de vista económico un aspecto importante, en el tratamiento por flotación iónica de las aguas residuales de Mina Grande, si se considera que este valor se corresponde con su valor de pH. De acuerdo con la figura 3.17 estos resultados son posibles, lo cual se debe a que independientemente de que se verifica la descomposición parcial del amilxantato a este valor de pH (Ramírez *et al.*, 2006), su tiempo de vida media, según de Donato *et al.* (1989), es superior a 2 horas, si se tiene en cuenta que la formación del complejo de cobre transcurre en 14 segundos (Ramírez *et al.*, 2008) es posible garantizar la disponibilidad de reactivo para la formación de los complejos de cobre y su flotación, aún para este valor de pH relativamente alejado del rango de mayor estabilidad del amilxantato.

### **3.3.2. Incidencia del pH en la relación: condiciones químicas-hidrodinámicas**

El proceso de flotación requiere del estudio de la interrelación que existe entre la composición química del sistema y las condiciones hidrodinámicas en las que se desarrolla. Liu y Doyle (2001a) reportan un resumen de varios trabajos 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 es un parámetro físico que depende de las características químicas del sistema y es inversamente proporcional a la fracción de gas retenido, figuras 3.18 y 3.19.

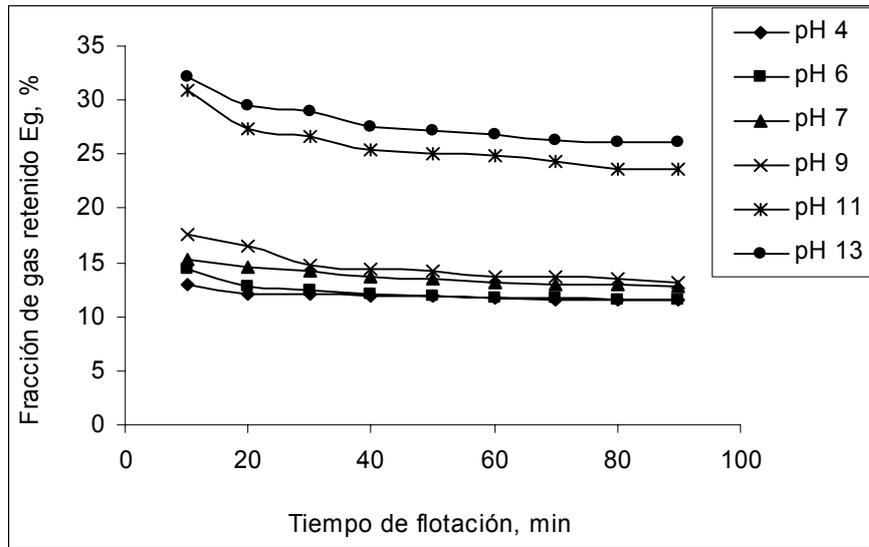


Figura 3.18. Conducta de la fracción de gas retenido en función del pH

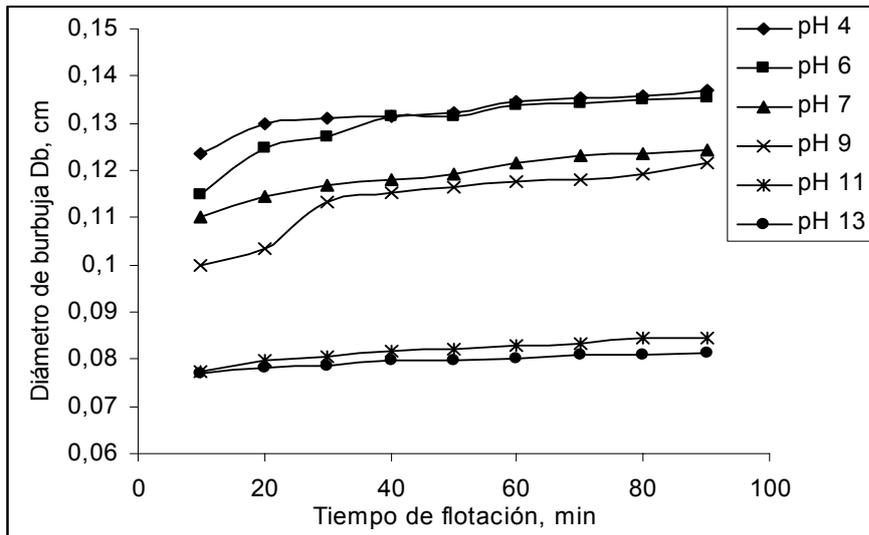


Figura 3.19. Variación del diámetro de burbuja estimado en función del pH

La conducta de ambas variables constituye el reflejo de un proceso de agotamiento. El diámetro de la burbuja tiende a incrementarse con el transcurso del tiempo de experimentación por el aumento de la tensión superficial del sistema, como resultado de la disminución de la concentración de surfactante. Esto trae como consecuencia una mayor velocidad de ascenso de la burbuja y la reducción del tiempo de retención en la zona de colección de la columna de flotación, así como la disminución de la fracción de gas retenido y el área superficial de burbujas disponible para el intercambio de masa (Finch y

Dobby, 1990; Tavera *et al.*, 2000; Reyes *et al.*, 2010). Independientemente de que esta regularidad se obtuvo para todas las condiciones de pH, para 11 y 13 se observó una reducción del diámetro de burbuja y el incremento de la fracción de gas, lo cual se asocia con el incremento de la formación de alcohol amílico.

En la figura 3.20 se muestran los resultados experimentales del comportamiento de estas variables para el primer tiempo de muestreo y la recuperación acumulativa de cobre. El diámetro de la burbuja disminuye de 1,3 a 0,85 mm. A partir de pH igual a 9 su valor se encuentra en el rango óptimo reportado por Tao (2004) para la flotación de partículas finas y para el tratamiento de soluciones en columnas, según Rubio *et al.* (2002), mientras que la fracción de gas retenido aumenta de 13 a 33 % aproximadamente con el desplazamiento del pH del medio de 4 a 13. Ambos hechos, constituyen evidencias de que las características químicas del sistema, en correspondencia con la composición iónica de la solución, definen el resultado de la flotación.

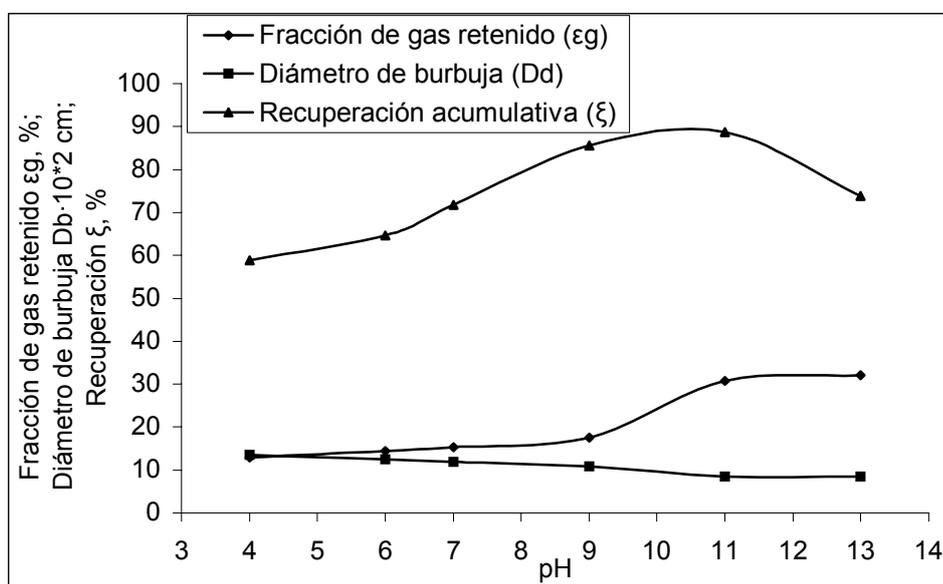


Figura 3.20. Conducta de las variables que caracterizan la dispersión y la recuperación. Cuando el pH del medio es ácido, figura 3.21, las burbujas son relativamente grandes en correspondencia con la tensión superficial del medio; condiciones para las cuales tiene

lugar la reducción del área superficial de burbujas disponible para el intercambio de masa, de acuerdo con Finch y Dobby (1990) y King (1982), condiciones donde se produce mayor turbulencia en el sistema, que afecta de forma negativa la estabilidad del agregado partícula hidrófoba-burbuja, conformada en este caso fundamentalmente por el complejo de cobre(II), especie acuosa que es mucho más sensible a tales perturbaciones lo que provoca recuperaciones de cobre inferiores al 70 %. En cambio, si el pH se desplaza a zonas de mayor basicidad del medio, se observa un efecto contrario, las burbujas son más pequeñas, lo cual propicia un mayor tiempo de retención de las burbujas en la zona de colección y mayor probabilidad de formación del agregado especie hidrófoba de cobre-burbuja que tributa a un incremento de la recuperación.

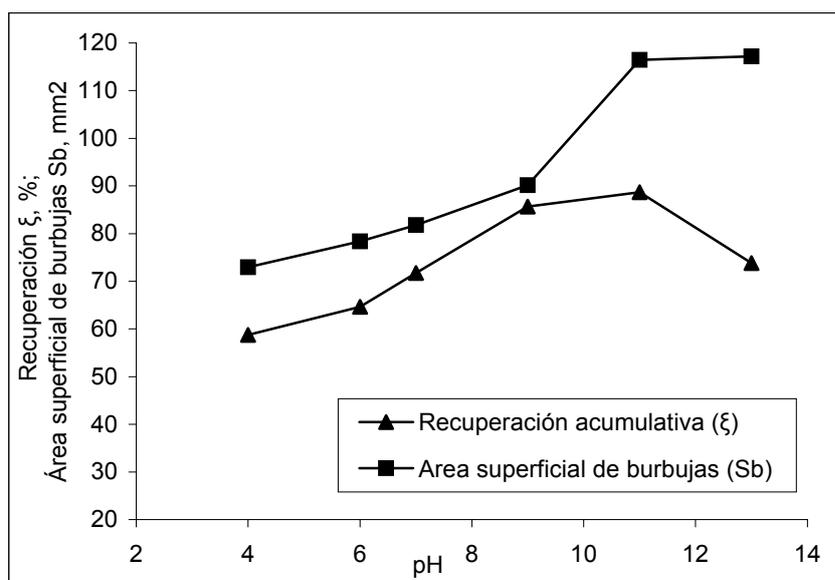


Figura 3.21. Conducta del área superficial de burbujas y la recuperación acumulativa

En la tabla 3 del anexo 3 se relacionan los datos del área superficial de burbujas que reflejan una tendencia similar a la fracción de gas retenido. Para las condiciones de experimentación igual a pH 13, a pesar de mostrar valores máximos de área superficial de burbujas disponible, la recuperación acumulativa disminuye, lo cual se sustenta en las consideraciones realizadas en el análisis de la figura 3.13.

Aunque la recuperación de la especie amilxantato de cobre(I) se presenta en mayor proporción para todo el rango de pH, a valores superiores a 9 se intensifica. En estas condiciones tienen lugar burbujas de aire más pequeñas, inferiores a 1.0 mm, una fracción de gas retenido superior al 17 % y una mayor área de superficie de burbuja disponible para realizar el proceso de colección.

### 3.3.3. Influencia del pH en la cinética de flotación

Por el valor de  $N_d$ , el proceso de mezclado que se verifica es del tipo flujo pistón para el cual la ecuación cinética característica del sistema de flotación se representa a través de la ecuación 2.4. En este caso los valores de constante de velocidad del proceso de flotación de las especies xantogenadas de cobre, en función del pH del medio, se estimaron a partir de los valores de recuperación. De acuerdo con la figura 3.22, se verifica un incremento de la constante con el pH, aunque es más significativo a partir de pH igual a 6 unidades.

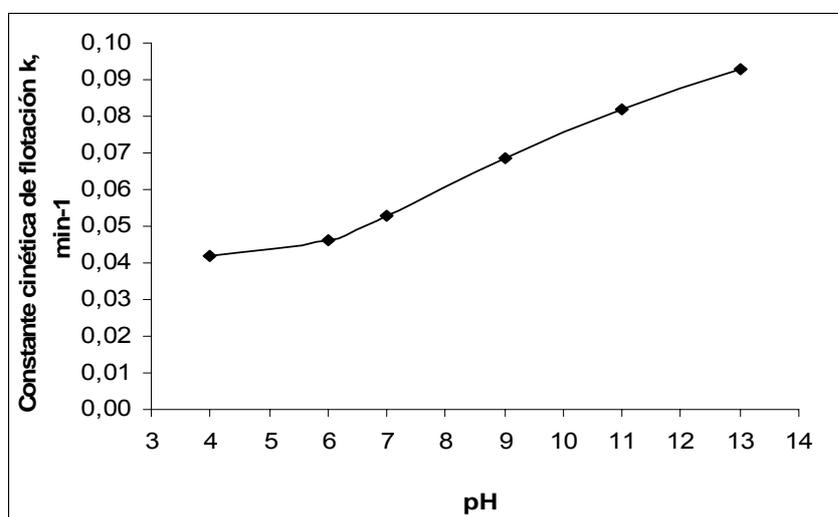


Figura 3.22. Efecto del pH sobre la constante cinética de flotación

El comportamiento que se describe es una expresión de la combinación de las condiciones químicas e hidrodinámicas en el proceso de flotación. La recuperación de cobre se debe a la presencia mayoritaria de la especie sólida amilxantato de cobre(I). En la medi-

da que se incrementa el pH del medio se refleja el aumento de la constante cinética de 0,04 a 0,09  $\text{min}^{-1}$  y se verifica la disminución de la relación  $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OCS}_2)_{2(\text{ac})} / \text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OCS}_2)_{(\text{s})}$  en el concentrado, lo que confirma que la especie de cobre que se precipita flota con mayor facilidad en la columna. En los espectros IR, figura 3.17, la presencia de la especie dixantato, como consecuencia del desarrollo de la ecuación de reacción 1.10 indica, que puede contribuir además con el incremento de la velocidad de remoción de los iones cobre dado por las propiedades colectoras que manifiesta, según lo planteado por King (1982) y Crozier (1992). En correspondencia con las características de las pruebas de agotamiento, los valores de la constante cinética de flotación en función del tiempo disminuyen en las pruebas realizadas a diferentes pH, los datos aparecen en la tabla 3 del anexo 3. La extensión del área superficial de burbuja es un indicativo de la respuesta cinética del proceso de flotación (Gorain *et al.*, 1996; Gorain, 1997). Que es consistente con los resultados experimentales, figura 3.23.

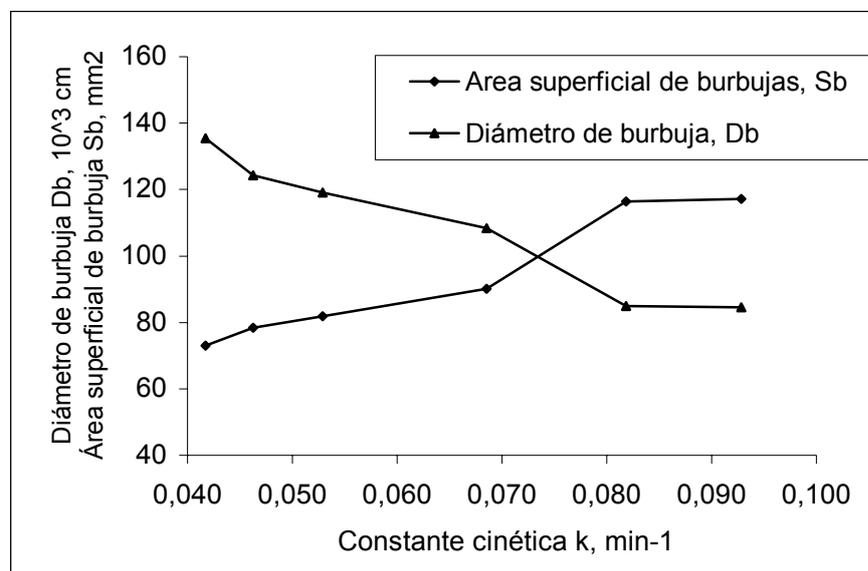


Figura 3.23. Comportamiento del diámetro de burbujas y el área superficial de burbuja. Se puede observar que existe una buena correlación entre la constante cinética de flotación de las especies cobre-amilxantato y el área superficial de burbujas disponible, en contraste, es evidente que el aumento del área superficial de burbujas, de acuerdo con

Reyes *et al.* (2010), es el resultado de la disminución del diámetro de burbuja. En estas condiciones se propicia una mayor superficie para la formación de agregado partícula burbuja, la cual tiene mayor estabilidad con la disminución del diámetro de la burbuja (Finch y Dobby, 1990; Tavera *et al.*, 2000); por consiguiente, se observa un fomento de la constante cinética de flotación y de la recuperación de los complejos de cobre.

### **3.4. Resultados y análisis de la remoción de iones por flotación con amilxantato**

#### **3.4.1. Análisis de la composición de las aguas de Mina Grande y selección de la composición de la solución multicomponentes para la flotación**

En la tabla 3.3 se relacionan los valores de concentración de los elementos que están presentes en las aguas residuales de Mina Grande, las cuales tienen un pH igual a 4,5.

Tabla 3.3. Composición química de las aguas residuales de Mina Grande

Concentración de los iones, mg/L											
Zn	Ni	Fe	Mn	Mg	Pb	Al	Cd	Cu	Cr	Mo	V
3,96	0,057	0,066	26,6	222,7	0,206	7,48	0,051	62,0	0,036	0,093	0,008

Como resultado del análisis comparativo de los valores de concentración de los elementos contenidos en dichas aguas, con relación a los valores referenciados en las normas cubanas 93-02 (1986) y 25 (1999), se comprueba que la concentración de los elementos: cobre, cadmio, plomo, magnesio, manganeso, aluminio y níquel se encuentran por encima de los valores máximos admisibles; el zinc, aunque no supera el valor establecido, excede la concentración máxima deseable. Por tanto, para la preparación de las soluciones multicomponentes se seleccionaron los siguientes elementos: cobre, hierro, cadmio, plomo, manganeso, aluminio y zinc. Aunque los resultados de los análisis químicos realizados no indican que el hierro se encuentra fuera del rango establecido por la norma, se incluye en el estudio al considerar las características de los minerales presentes en la región y los procesos de disolución a los que se encuentran sometidos. Independen-

dientemente de la presencia de otras especies en las aguas de Mina Grande, desde el punto de vista cuantitativo, los elementos seleccionados son los más representativos, el resto de las especies constituyen trazas.

Lo anterior no invalida la aplicación de los resultados obtenidos a partir de soluciones sintéticas a las soluciones de Mina Grande, pues se ha demostrado que los iones tienden a permanecer en solución (Palasantzas, 1997; Yu *et al.*, 2000; Markin y Volkov, 2002), por lo tanto no se afecta la flotación debido a que estos no se adhieren a la interfase como resultado de las interacciones de tipo electrostáticas con el agua y otros iones, las cuales incrementan la tensión superficial (Manciu y Ruckenstein, 2003; Frediani *et al.*, 2004 ; Levin, 2005). Raatikainen (2008) expresa que, en presencia de soluciones electrolíticas la tensión superficial, propiedad que incide de forma significativa en las características de la burbuja en el proceso de flotación, no disminuye, tiende a aumentar o se mantiene constante. Según Quinn *et al.* (2007), una alta concentración de sales en comparación con una pequeña concentración de espumante tiene un efecto similar sobre el comportamiento de las burbujas en el sistema de flotación. Los resultados de Harris (1982) indican que, pocos mg/L de espumantes son suficientes para retardar el fenómeno de coalescencia lo cual aporta mayor estabilidad a la espuma, en correspondencia con la disminución de la tensión superficial, efecto que se logra cuando las concentraciones de sales son altas. El incremento en la concentración de sales inhiben la coalescencia de las burbujas (Marrucci y Nicodemo, 1967; Lessard y Zieminski, 1971; Craig *et al.*, 1993 ; Hofmeier *et al.*, 1995; Laskowski *et al.*, 2003; Craig, 2004) producto del incremento de la estabilidad de la película de solución que recubre las mismas (Lessard y Zieminski, 1971; Craig *et al.*, 1993 ; Zahradnik *et al.*, 1999) por lo que la presencia de sales en las aguas de Mina Grande, aunque no se haya tenido en cuenta para preparar las soluciones sintéticas, no deben afectar el proceso de flotación del cobre, sólo podrán

interferir aquellos iones que sean capaces de formar complejos con el amilxantato que les aporte la hidrofobicidad necesaria para su colección.

La solubilidad de los compuestos xantagenados depende de la longitud de la cadena hidrocarbonada y de las propiedades del metal. Los xantatos de metales alcalinos son más solubles que los metales alcalinotérreos, en tanto que los metales pesados son muy poco solubles (Razumov, 1981), debido a que los elementos del grupo I y II tienden a mantenerse en solución por poseer menor energía de hidratación. Por tanto, las especies pertenecientes a estos grupos presentes en las aguas de Mina Grande tienen menor tendencia a recuperarse por medio de la flotación con amilxantato y no deben interferir en el proceso.

### **3.4.2. Análisis de la remoción de cobre de soluciones monocomponentes**

Los valores porcentuales de remoción de cobre en los ensayos, según el diseño experimental, se relacionan en el anexo 4, tabla 2. A partir del análisis matemático-estadístico se obtiene el modelo que caracteriza la flotación de iones cobre, ecuación 24, el cual indica la relación de remoción de cobre, con las variables velocidad superficial del líquido  $J_l$ , cm/s, velocidad superficial del gas  $J_g$ , cm/s, relación colector: metal  $R(C: Me)$  y sus combinaciones.

$$\xi(Cu) = 68,45 + 6,28 \cdot J_l - 3,66 \cdot J_g - 19,32 \cdot R(C : Me) + 8,88 \cdot J_l \cdot J_g + 2,59 \cdot J_l \cdot R(C : Me) - 2,1 \cdot J_g \cdot R(C : Me) - 0,87 \cdot J_l \cdot J_g \cdot R(C : Me) \quad (24)$$

Según el procedimiento estadístico que se resume en la tabla 3 del anexo 4, todas las variables de forma independiente y la combinación de la velocidad superficial del líquido y velocidad superficial del gas son estadísticamente significativas. El valor de la  $t$  de Student tabulada, 2,09, es superior a los valores de  $t$  estadístico de los coeficientes para dichas variables. Según el valor de probabilidad para el resto de las combinaciones, el

valor de P (probabilidad) es superior a 0,10, lo cual indica que no son estadísticamente significativos para el 90 % de confianza, por lo que se excluyen del modelo.

$$\xi(Cu) = 68,45 + 6,28 \cdot JI - 3,66 \cdot Jg - 19,32 \cdot R(C : Me) + 8,88 \cdot JI \cdot Jg \quad (25)$$

Por el análisis de varianza en la tabla 3.1 del anexo 4, como el valor de probabilidad P es menor que 0,01, el resultado indica que existe una relación estadísticamente significativa entre las variables para el 99 % del nivel de confianza. El valor de R-cuadrado muestra que el modelo reproduce el 89,23 % de las pruebas experimentales realizadas, representadas a través del valor medio de remoción,  $\xi$  medio. En la interpretación de su magnitud se debe tener en cuenta las complejidades del proceso de flotación, donde intervienen variables que se modifican continuamente tales como la composición iónica de la pulpa, la fuerza iónica y la tensión superficial, además se destaca el elevado volumen de solución utilizado.

En cuanto al efecto de las variables del modelo, la velocidad superficial del líquido y su combinación con la velocidad superficial del gas influyen de forma positiva, en cambio las variables velocidad superficial del gas y la relación colector: metal es negativa. Por la magnitud de los coeficientes, la variable de mayor incidencia en los resultados es la relación colector: metal.

La disminución de la remoción con el incremento de la concentración del colector es una consecuencia de la influencia que tiene la fortaleza del enlace colector-metal en la longitud de la cadena carbonada del compuesto. Hamilton y Woods (1986) demostraron que la diferencia en la capacidad de adsorción de los xantatos, comparado con otros colectores como los carboxilatos, sulfonatos y alquilsulfatos, se debe a que estos compuestos retienen el fuerte carácter hidrofílico aún cuando se haya formado enlace con el metal. En el caso de los xantatos, el enlace tiene fuertes características covalentes, por eso, con longitudes de cadenas carbonadas pequeñas es posible disminuir el carácter

hidrofílico del grupo polar y lograr la flotación del compuesto formado. De acuerdo con esto, un incremento de la concentración del colector fortalece el carácter hidrofílico del grupo polar enlazado al metal. Lo anterior, unido a las características propias de los metales de transición de formar acuocomplejos en solución, provoca una disminución de la capacidad de flotación del compuesto formado, debido a la mayor tendencia a mantenerse en solución que a adherirse a la burbuja, es decir, predominan las características hidrofílicas sobre las hidrofóbicas.

La figura 3.24 ilustra el comportamiento anterior, las muestras clasificadas como M22 se corresponden con una relación colector metal 1:1 y 2:1 la M20. La coloración amarilla de los complejos xantogenados de cobre constituye un indicio de la eficiencia del proceso de flotación dado por el grado de transparencia de las muestras en la descarga. Las muestras de concentrado M22C0, que se tomaron en el momento inicial del proceso y M22C6 al finalizar, constituyen un reflejo de ello. La primera tiene fuerte tonalidad amarilla y en la parte superior se observa parte del sólido que flota, en cambio la segunda tiende a ser más transparente con una capa muy delgada de sólido.

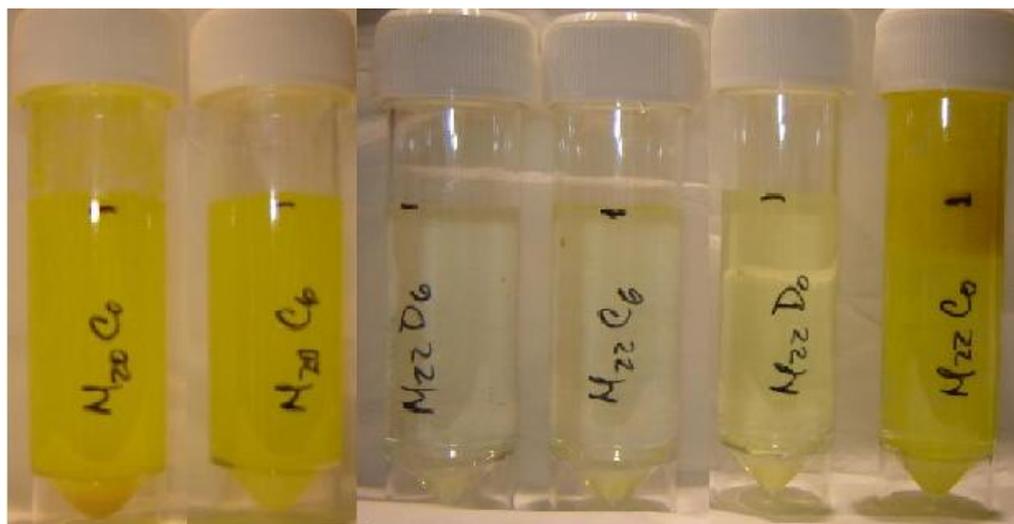


Figura 3.24. Muestras de concentrado y cola para diferentes relaciones colector: metal Sin embargo, las muestras de concentrado M20C0 y M20C6 de la relación 2:1, tienen una intensidad similar en su coloración y no se distingue la concentración de sólido en

la parte superior. La comparación de la muestra inicial de concentrado M22C0 y la final de colas M22D6, indica la eficiencia del proceso para la relación molar 1:1.

En cuanto a la velocidad superficial del líquido, un incremento de su valor tiene una incidencia positiva en la variable respuesta. Este hecho es un reflejo del incremento del número de etapas en correspondencia con el tiempo de experimentación, figura 3.25.

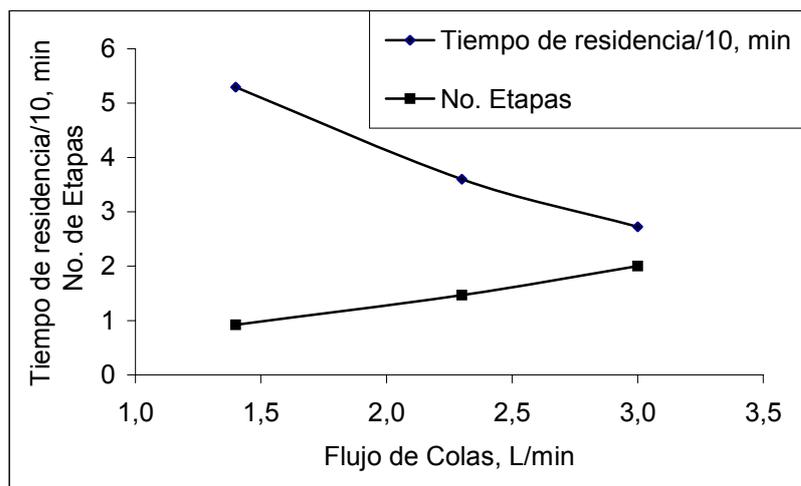


Figura 3.25. Variación del tiempo de residencia y número de etapas con el flujo de colas

De acuerdo con Finch y Dobby (1990), la velocidad superficial del líquido es directamente proporcional al flujo de colas, que a su vez, es inversamente proporcional al tiempo de residencia; lo cual implica que para igual tiempo de experimentación, 1 hora, el número de etapas aumenta para el procesamiento de los 90 L de solución de acuerdo con el tiempo de residencia, el que disminuye en función del flujo de colas. A pesar de la disminución del tiempo de retención en la columna, por etapa independiente para igual tiempo de experimentación, se incrementa el número de etapas y se favorece la posibilidad de formación del agregado, especie hidrófoba-burbuja, para la colección.

El efecto negativo de la variable velocidad superficial del gas, independientemente de que un aumento de ella pudiera dar lugar al incremento del área superficial disponible para el intercambio de masa de acuerdo con la reducción del tamaño de burbuja para una concentración de espumante determinada, a juzgar por los resultados, la reducción

de la remoción se debe al incremento de la turbulencia del sistema que conduce a la ruptura del agregado especie hidrófoba–burbuja.

Se concluye, a partir de los resultados experimentales expuestos en la tabla 2, anexo 4 y el análisis del modelo matemático-estadístico, que las mejores condiciones para el tratamiento de soluciones contaminadas con cobre a pH igual a 4,5 se corresponde para la relación colector: metal de 1:1, la velocidad superficial del gas y del líquido en 0,8 cm/s. En tales condiciones es posible la remoción de prácticamente todo el cobre presente en la solución, la concentración de cobre en la solución tratada es de 0,5 mg/L, cuyo valor se encuentra por debajo de la concentración máxima admisible, 1 mg/L, establecido por la norma cubana 93-02 (1986).

### 3.4.3. Análisis de la remoción de iones de soluciones multicomponentes

En las pruebas de flotación de iones cobre con amilxantato de potasio, a partir de soluciones sintéticas multicomponentes, se garantizó la similitud de concentración por especies con respecto a las aguas de Mina Grande, tabla 3.4.

Tabla 3.4. Rango de variación de concentración con respecto al agua de la mina

	Concentración de los iones, mg/L			
Elementos	Cu	Cd	Pb	Fe
Agua de Mina	62,0	0,051	0,206	0,066
Solución sintética	60,83 - 64,33	0,049 - 0,054	0,196 - 0,210	0,062 - 0,068
tcal	-2,04 a 2,04	-1,57 a 2,017	-1,967 a 1,68	1,929 a 1,852
	Zn	Mn	Al	
	4,0	26,6	7,48	
	3,979 - 4,094	25,59 - 27,03	7,446 - 7,532	
	-2,067 a 1,91	-2,07 a 2,07	-1,736 a 2,061	

De acuerdo con los valores de la t de Student, calculado para cada rango de variación por elemento en dichas soluciones y el t tabulada igual a 2,09, se demuestra que no hay diferencias significativas con respecto a la muestra patrón.

Los valores de remoción de los diferentes elementos presentes en la solución para cada uno de los ensayos, según el diseño de experimentos, se encuentran en la tabla 4 del anexo 4. El por ciento de remoción de cobre es superior al resto de los elementos en todos los ensayos, lo cual indica la eficiencia del proceso con respecto al cobre.

En el anexo 4, las tablas de la 5 a la 11.1 contienen datos relacionados con el procesamiento matemático-estadístico de los resultados experimentales de la remoción de cada uno de los elementos presentes en la solución. Como resultado del análisis se definen los modelos que establecen la relación de las variables relación colector: metal  $R(C:Me)$ , velocidad superficial del líquido  $Jg$  y la concentración de espumante  $c(Esp)$ , así como sus combinaciones con la remoción de los diferentes elementos en la flotación. A continuación se relacionan dichos modelos, en ellos se excluyen las interacciones de las variables que, de acuerdo con el control estadístico de los valores de los coeficientes según la t de Student y una probabilidad del 90 %, no son significativos:

$$\xi(Cu) = 80,74 + 12,59 \cdot R(C : Me) - 2,07 \cdot Jg + 1,54 \cdot c(Esp) \quad (26)$$

$$\xi(Pb) = 43,62 + 4,45 \cdot R(C : Me) - 2,15 \cdot Jg + 2,24 \cdot c(Esp) + 2,97 \cdot R(C : Me) \cdot c(Esp) \quad (27)$$

$$\xi(Cd) = 60,54 + 2,88 \cdot R(C : Me) - 3,53 \cdot Jg + 2,4 \cdot c(Esp) \quad (28)$$

$$\xi(Mn) = 27,97 + 4,27 \cdot R(C : Me) - 0,96 \cdot Jg + 1,00 \cdot c(Esp) + 0,88 \cdot R(C : Me) \cdot Jg + 1,37 \cdot R(C : Me) \cdot c(Esp) - 1,10 \cdot Jg \cdot c(Esp) - 1,55 \cdot R(C : Me) \cdot Jg \cdot c(Esp) \quad (29)$$

$$\xi(Zn) = 26,87 + 4,82 \cdot R(C : Me) - 1,10 \cdot Jg + 1,08 \cdot c(Esp) \quad (30)$$

$$\xi(Al) = 40,39 + 4,76 \cdot R(C : Me) - 2,01 \cdot Jg + 4,84 \cdot c(Esp) + 3,31 \cdot R(C : Me) \cdot c(Esp) + 1,89 \cdot Jg \cdot c(Esp) + 0,66 \cdot R(C : Me) \cdot Jg \cdot c(Esp) \quad (31)$$

$$\xi(Fe) = 58,05 + 5,21 \cdot R(C : Me) - 1,70 \cdot Jg + 1,60 \cdot c(Esp) - 4,37 \cdot R(C : Me) \cdot Jg - 2,59 \cdot Jg \cdot c(Esp) + 2,79 \cdot R(C : Me) \cdot Jg \cdot c(Esp) \quad (32)$$

Los modelos describen más del 80 % de los resultados experimentales, según los coeficientes de correlación que se obtienen en cada caso, el grado de dispersión de la remoción por elemento se aprecia en los gráficos del anexo 4 que relacionan los valores observados y esperados. En cuanto al grado de influencia de las variables estudiadas se destaca la relación colector: metal, el incremento de la concentración de amilxantato incide favorablemente en la remoción. Es necesario resaltar que el nivel máximo de esta variable en el diseño se corresponde con el valor del nivel mínimo que se reporta en el epígrafe anterior, igual a 1:1. De forma similar, la concentración de espumante tiene un efecto positivo, lo cual indica que el incremento del agente surfactante reduce la tensión superficial y con ello el diámetro de la burbuja. En estas condiciones se incrementa el área superficial disponible para el intercambio de masa y con ello la remoción.

Los niveles de la variable velocidad superficial del gas coinciden en ambos diseños, para soluciones monocomponentes y multicomponentes. Los resultados indican un comportamiento similar, su incremento incide de forma negativa en la colección, a consecuencia del aumento de la turbulencia del sistema que atenta contra la estabilidad del agregado especie hidrófoba-burbuja. Dada la magnitud del coeficiente en los modelos que corresponden a las soluciones multicomponentes, se registra una ligera disminución de su valor, lo cual se asocia con el incremento de la concentración de espumante.

Por los resultados experimentales del tratamiento por flotación, a pH igual a 4,5 unidades, de soluciones contaminadas con cobre y metales acompañantes, según la serie en las aguas residuales de Mina Grande, expuestos en la tabla 4, anexo 4, y el análisis de los modelos matemático- estadísticos, las condiciones para las que se alcanzan los mejores resultados, valores máximos de remoción, son: relación colector: metal de 1:1, velo-

cidad superficial del gas de 0,8 cm/s y concentración de espumante de 25 mg/L. En la tabla 3.5 se relacionan los resultados alcanzados para dichas condiciones.

Tabla 3.5. Resultados por elementos para las mejores condiciones de flotación

Elementos	Cu	Fe	Cd	Pb	Al	Mn	Zn
Conc inicial, mg/L	62,0	0,066	0,051	0,206	7,48	26,6	3,96
Remoción, %	94,68	72,71	67,18	58,29	54,29	38,5	36,92
Conc residual, mg/L	3,29	0,018	0,017	0,086	3,42	16,36	2,49
Relación de concentración	18,84	3,67	3,00	2,39	2,19	1,62	1,59
Norma 27-99	< 5,0		< 0,3	1,0	< 10,0		5,0

La relación de concentración, determinada a partir de la relación entre su valor inicial y el residual en la solución tratada, indica que el grado de concentración de cobre es muy superior con respecto a los demás elementos presentes, lo cual está de acuerdo con la serie de flotabilidad propuesta por Chambers y Holliday (1975) para la flotación de los sulfuros de metales, donde se plantea que flotarán mejor aquellos cuyos complejos xantogenados son menos solubles, lo cual favorece la flotación de cobre.

Los valores de concentración residual por elementos para dichas condiciones experimentales están para todos los elementos por debajo de los establecidos por la norma cubana 27 (1999), donde se regulan las especificaciones para el vertimiento de aguas residuales a las aguas terrestres y al alcantarillado. Si se comparan con los valores de concentración máximos admisibles según la norma cubana 93-02 (1986) y la norma de la organización mundial del salud (1995) donde se estipulan los estándares de calidad para el agua potable, se aprecia que si bien sólo para el hierro y el zinc se encuentran por debajo de estos límites, en el caso del cadmio y plomo aunque no se alcanzan los niveles para el agua potable sí cumplen con la norma cubana 251 (2007) que regula las especificaciones para el vertimiento de aguas residuales a la zona costera y aguas mari-

nas; en el caso del cobre, aunque su valor está cercano al límite, 2 mg/L, el ajuste de variables operacionales que conducen a un incremento en el tiempo de contacto entre las fases durante la flotación pudiera garantizar el incremento de su remoción y así cumplir con lo establecido en la citada norma, independientemente de que cumple con la norma cubana 27 (1999).

### 3.4.3.1. Estimación del coste capital de una instalación de flotación

En aras de realizar una propuesta para la solución de la problemática ambiental causada por el almacenaje de las aguas de Mina Grande se toma como referencia el esquema de la instalación que se propone en la figura 2.2 b para el desarrollo de la estimación de una instalación de flotación para el procesamiento de 100 m<sup>3</sup>/día de solución.

En la tabla 3.6 se relacionan los datos de coste de los equipos y su ajuste según el índice de coste MS (mining-milling), que para el 2009 es de 1 548,1 ([www.che.com](http://www.che.com)).

Tabla 3.6. Datos de coste de equipos principales

Equipo	Cant	Parámetro X	Precio, USD	Ajuste MS
Columna de flotación	1	Volumen, m <sup>3</sup>	16 986,27	87 654,81
Bombas	2	Capacidad, L/min	16 417,76	84 721,11
Compresor	1	Capacidad, m <sup>3</sup> /min	4 395,00	22 678,20
Tanque de acondicionamiento	1	Volumen, m <sup>3</sup>	2 964,66	12 339,47
Mecanismo de agitación	1	Volumen, m <sup>3</sup>	6 939,17	35 806,12
Flujómetro de gas	1	Flujo, m <sup>3</sup> /min		240,00
Flujómetro de líquido	1	Flujo, L/min		140,00
Total				243 579,71

Según Mular y Bhappu (1982), de acuerdo con el American Association of Cost Engineers, la selección de la técnica para la estimación de los costes depende de la informa-

ción a priori que se tiene del proyecto y del error de estimación requerido. Durante la evaluación de la viabilidad del proyecto se puede utilizar la estimación del orden de la magnitud de la inversión y la estimación basada en costes de capital de los equipos principales, ambas técnicas tienen un error de estimación de  $\pm 30\%$ . A partir de la disponibilidad de datos fue seleccionada la segunda técnica, en el anexo 5 se describe el procedimiento.

En la tabla 3.7 se desglosa, según el método de ratio de coste de los componentes de la planta, la estimación del coste preliminar de capital fijo de la planta, el cual indica que se requiere de un costo de capital fijo de 662 536,80 USD.

Tabla 3.7. Método de ratio de coste de componentes de planta

Nº	Índice	Coste, USD
1	Coste de equipos adquiridos	243 579,71
2	Instalación de equipos (0,24 veces Item 1)	58 459,13
3	Tuberías (0,16 veces Item 1)	38 972,75
4	Electricidad (0,19 veces Item 1)	46 280,14
5	Instrumentación (0,08 veces Item 1)	19 486,38
6	Edificios de proceso (0,38 veces Item 1)	92 560,29
7	Edificios auxiliares (0,12 veces Item 1)	29 229,56
8	Servicios de planta (0,10 veces Item 1)	24 357,97
9	Mejoras de emplazamiento (0,03 veces Item 1)	7 307,39
10	Gastos del yacimiento (0,10 veces Item 1)	24 357,97
11	Dirección del proyecto, incluyendo ingeniería y construcción (0,32 veces Item 1)	77 945,51
12	Coste de capital fijo 1+2+3+4+5+6+7+8+9+10+11	662 536,80

### 3.5. Conclusiones parciales

1. Se registró la presencia del ión amilxantato en el medio acuoso de pH 4 a 13, aunque en los rangos de pH de 4 a 6 y mayores a 11 ocurre su descomposición de forma parcial; en condiciones ácidas, por la formación del ácido xántico y en medio básico, por el efecto del incremento de la concentración de grupos hidroxilo, que favorece la formación de alcohol y tritioarbonato.
2. El análisis del sistema cobre/agua/amilxantato, de acuerdo con el diagrama Eh-pH, permite establecer que en el rango de pH de 4 a 13 coexisten las especies amilxantato de cobre(II) y (I) y su relación disminuye con el incremento del pH.
3. Los modelos matemático-estadísticos que caracterizan la formación del complejo amilxantato de cobre(II) indican que la temperatura ejerce un efecto positivo hasta los 313 K, valor a partir del cual su influencia es negativa producto de la descomposición del ión amilxantato. El valor estimado de la energía de activación establece que la reacción química es el factor que controla el mecanismo de reacción y se establece la ecuación de velocidad que caracteriza dicho proceso.
4. El incremento de la concentración inicial de cobre de 20 a 62 mg/L y la presencia de otros iones no afecta la remoción de los iones cobre. Los modelos matemático-estadísticos que caracterizan la remoción de cobre y metales acompañantes indican que la variable de mayor efecto es la relación colector: metal. Se comprueba una fuerte dependencia de las características químicas del sistema y operacionales de la columna de flotación en la remoción y su cinética.
5. El coste capital estimado para una instalación de flotación para el tratamiento de 100 m<sup>3</sup>/día de solución en un turno de 8h es de 662636, 80 USD.

# **CONCLUSIONES**

## CONCLUSIONES

1. Se establece el diagrama de estabilidad termodinámica para el sistema cobre/agua/amilxantato. Las especies xantogenadas de cobre(I) y (II) coexisten en el rango de pH de 4 a 13. La relación  $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OCS}_2)_2(\text{ac}) / \text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OCS}_2)(\text{s})]$  incide en la cinética de coacción. El incremento del pH potencia la flotación del precipitado amilxantato de cobre(I).
2. A diferencia de la flotación con etilxantato, los resultados experimentales demuestran que la remoción de cobre por flotación iónica con amilxantato de potasio es técnicamente factible en el rango de pH de 4 a 13. De 9 a 11 se alcanzan los mejores resultados, la concentración residual promedio es de 1,41 mg/L.
3. Se establece el comportamiento y los niveles más adecuados de las variables para llevar a cabo la remoción de iones de cobre y metales acompañantes de soluciones con la serie característica del drenaje ácido de Mina Grande; relación colector: metal de 1:1, velocidad superficial del líquido y del gas 0,8 cm/s y una concentración de espumante de 25 mg/L para pH igual a 4,5. Se alcanza una remoción de cobre de más del 94 % fundamentado en la lenta cinética de descomposición del amilxantato.

# **RECOMENDACIONES**

## **RECOMENDACIONES**

1. Desarrollar investigaciones a una mayor escala para precisar los estudios de factibilidad e ingeniería de detalle con el uso de las aguas a tratar para realizar los ajustes correspondientes.
2. Evaluar la aplicabilidad de los resultados a otros cuerpos de aguas contaminados con cobre.
3. Estudiar la redisolución de los precipitados para la obtención de sales de cobre y otros metales.

## **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdel-Khalek, N. A., A. M. A. Omar, *et al.* (1999). "Relationship of structure to properties of some anionic surfactants as collectors in the flotation process. 1. Effect of chain length". Journal of Chemical and Engineering Data **44**: 133- 137.
- Abramov, A. A. y K. S. E. Forssberg (2005). "Chemistry and optimal conditions for copper minerals flotation: theory and practice". Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review **26**: 77- 143.
- AGPS (1995). Sodium ethyl xanthate. Canberra, Australia, Australian Government Publishing Service. **5**: 1-64.
- Alpizar, J. (1990). Introducción a la elaboración matemática de los resultados experimentales, Pueblo y Educación, La Habana.150
- Álvarez, D. J. (1987). Enfermedades profesionales en Cuba, Editora científico-técnica, La Habana
- Arrhenius, S. (1889). "Über die reaktionsgeschwindigkeit bei der inversion von rohrzucker durch säuren". Zeitschrift fuer Physikalische Chemie (Munich)(4): 226-48
- Arrhenius, S. (1899). "Zur theorie der chemischen reaktionsgeschwindigkeiten". Zeitschrift fuer Physikalische Chemie (Munich)(28): 7-35.
- Ashworth, J. (1980). "Gravimetric determination of mean temperature by xanthate hydrolysis". Journal of Applied Ecology **17**: 227- 233.
- Azareño, A., P. A. Núñez, *et al.* (2003). "Avances en flotación columnar". Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica **6**(11): 82-90.
- Banisi, S. y J. A. Finch (1994). "Reconciliation of bubble size estimation methods using drift flux analysis". Minerals Engineering **7**(12): 1555- 1559.
- Barakat, M. A. (2010). "New trends in removing heavy metals from industrial wastewater". Arabian Journal of Chemistry: 1-17.
- Basilio, C., M. D. Pritzker, *et al.* (1985). Thermodynamics, electrochemistry and flotation of de calcocite-potassium ethyl xanthate system. 114th AIME Annu. New York. **85-86**.
- Beneventi, D., F. Almeida, *et al.* (2009). "Hydrodynamics and recovered papers deinking in an ozone flotation column". Chemical Engineering and Processing **48**: 1517-1526.
- Bennett, M. A., S. P. Luke, *et al.* (1999). Analysis and flow regime Identification of bubble column dynamics. 1st World Congress on Industrial Process Tomography. Buxton, Greater Manchester, 54-61.
- Blais, J. F., Z. Djedidi, *et al.* (2008). "Metals precipitation from effluents: review". Practice Periodical of Hazardous, Toxic, And Radioactive Waste Management: 135-149.
- Boonyasuwat, S., S. Chavadej, *et al.* (2005). "Surfactant recovery from water using a multistage foam fractionator: Part I. Effects of air flow rate, foam height, feed flow rate and number of stages". Separation Science and Technology(40): 1835-1853.

- Bulatovic, S. M. (2007). Handbook of flotation reagents. Chemistry, theory and practice: Flotation of sulfide ores, Elsevier Science & Technology Books.443
- Camarasa, E., C. Vial, *et al.* (1999). "Influence of coalescence behaviour of the liquid and of gas sparging on hydrodynamics and bubble characteristics in a bubble column". Chemical Engineering and Processing **38**: 329-344.
- Carissimi, E., J. Rubio, *et al.* (2007). "Flotation in water and wastewater treatment and reuse: Recent trends in Brazil". International Journal of Environmental and Pollution **30**,(2): 193-208.
- Çilek, E. C. y B. Z. Yılmaz (2003). "Effects of hydrodynamic parameters on entrainment and flotation performance". Minerals Engineering **16**: 745-756.
- Cochran, W. y M. Grelinde (1965). Diseño experimental, México. SA, Mexico.348
- Cook, M. y J. C. Nixon (1950). "Theory of water-repellent films on solids formed by adsorption from aqueous solutions of heteropolar compounds". Journal of Physical Chemistry: 445- 459.
- Craig, V. S. J. (2004). "Bubble coalescence and specific-ion effects". Current Opinion in Colloid & Interface Science **9**: 178–184.
- Craig, V. S. J., B. W. Ninham, *et al.* (1993 ). "The effect of electrolytes on bubble coalescence in water. " Journal of Physical Chemistry **97** 10192–10197.
- Crozier, R. D. (1984). "Changing patterns in the supply of flotation reagents". Mixing Magt: 201.
- Crozier, R. D. (1992). Flotation: theory, reagents and ore testing, Pergamon Press plc, 1, Great Britain.1-343
- Cundeva, K., T. Stafilov, *et al.* (2002). "Application of coprecipitate flotation as a method for selective separation of traces of Co, Cu, Ni and Pb in dolomite and gypsum and their determination by etaas". Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia **21**(1): 43- 52.
- Chambers, C. y A. K. Holliday (1975). Modern inorganic chemistry, Butterworths, London.459
- Chang, Y.-K., J.-E. Chang, *et al.* (2002). "Integrated copper-containing wastewater treatment using xanthate process". Journal of Hazardous Materials **B**(94): 89-99.
- Chang, Y. K., J. E. Chang, *et al.* (2003). "Leaching behavior and chemical stability of copper butyl xanthate complex under acidic conditions". Chemosphere **52**: 1089-1094.
- Chapman, D. L. (1913). "A contribution to the theory of electrocapillarity". Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter: Structural, Electronic, Optical and Magnetic Properties **25**(6): 475-481.
- Charewicz, W. A., J. Graboswka, *et al.* (2001). "Flotation of  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$  and  $\text{Cs}^{+1}$  cations with proton ionizable lariat ethers". Separation science and Technology **36**(7): 1479- 1494.
- Charewicz, W. A., B. A. Holowiecka, *et al.* (1999). "Selective flotation of zinc(II) and silver(I) ions from dilute aqueous solutions". Separation Science and Technology **34**(12): 2447- 2460.
- Chaudhari, S. y V. Tare (1999). Heavy metal soluble starch xanthate interactions in aqueous environments. Journal of Applied Polymer Science **71**: 1325-1332.
- Chen, R. C., J. Reese, *et al.* (1994). "Flow structure in a three-dimensional bubble column and three-phase fluidized bed". AIChE Journal **40**: 1093-1104.
- Cheng-Shlun, L. y H. Shang-Da (1994). "Removal of Cu(II) from aqueous solution with high ionic strength by adsorbing colloid flotation". Environmental Science and Technology **28**: 474-478.

- Da Rosa, J. J., M. Santander, *et al.* (2002). "Flotación como proceso de remoción de contaminantes: Nuevas técnicas y equipos". Minerales **57**(243): 29-38.
- de Donato, P., J. M. Cases, *et al.* (1989). "Stability of the amyloxanthate ion as a function of pH: modelling and comparison with the ethylxanthate ion". International Journal of Mineral Processing **25**: 1-16.
- Deckwer, W. D. y A. Schumpe (1993). "Improved tools for bubble column reactor design and scale-up". Chemical Engineering Science **48**: 889-911.
- Doyle, F. M. (2003). "Ion flotation—its potential for hydrometallurgical operations". International Journal of Mineral Processing **72**: 387 -399.
- Doyle, F. M. y Z. Liu (2003). "The effect of triethylenetetraamine (Trien) on the ion flotation of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$ ". Journal of Colloid and Interface Science **258**: 396–403.
- Dudenkov, S., L. Shubov, *et al.* (1980). Fundamentos de la teoría y la práctica de empleo de reactivos de flotación.
- Duyvesteyn, S. y F. M. Doyle (1994). The effect of frothers and ionic strength on metal removal using ion flotation. Extraction and Processing for the treatment and minimization of wastes: 85-97.
- Eccles, H. (1999). "Treatment of metal-contaminated wastes: why select a biological process?" Trends Biotechnol **17**: 462-465.
- Escudero, R. (1998). Characterization of rigid porous spargers by permeability and its relevance to scaling-up. Canada, McGill University. **Ph. D.**
- Escudero, R. y F. J. Tavera (2002). "Predicting gas hold-up in flotation columns from the physical characteristics of rigid spargers". Trans. Instn Min. Metall. Sec C: Mineral Process. Extr. Metall. **111/Proc**: 143-148.
- Filippov, L. O., R. Houot, *et al.* (1997). "Physicochemical mechanisms and ion flotation possibilities using columns for  $\text{Cr}^{6+}$  recovery from sulphuric solutions". International Journal of Mineral Processing **51**: 229- 239.
- Finch, J. A. (1995a). "Column flotation: a selected review: novel flotation devices". Minerals Engineering **8**(6): 587-602.
- Finch, J. A. (1995b). "Professional development seminar on mineral processing".
- Finch, J. A. y G. S. Dobby (1990). Column flotation, Pergamon Press, 1st, Oxford.1-179
- Frediani, L., B. Mennucci, *et al.* (2004 ). "Quantum-mechanical continuum solvation study of the polarizability of halides at the water/air interface ". Journal of Physical Chemistry B **108**(36): 13796.
- Fredriksson, A. y A. Holmgren (2008). "An in situ ATR-FTIR investigation of adsorption and orientation of heptyl xanthate at the lead sulphide/aqueous solution interface". Minerals Engineering **21**: 1000-1004.
- Fuerstenau, D. W. (1999). Advances in flotation technology, SME: Littleton.3-21
- Fuerstenau, M. C. y K. N. Han (2002). "Metal-surfactant precipitation and adsorption in froth flotation". Journal of Colloid and Interface Science **256**: 175-182.
- Gaudin, A. M. y R. Schuhmann (1935). "The action of potassium n-amyl xanthate on chalcocite". Journal of Physical Chemistry: 257-275.
- González, A., A. Marañón, *et al.* (2009). "Influencia del cierre de la Mina Grande en la calidad de las aguas del río Cobre de la provincia Santiago de Cuba". Revista Cubana de Química **XXI**(2): 37-44.
- Gorain, B. K. (1997). The effect of bubble surface area flux on the kinetics of flotation and its relevance to scale-up. Queensland, University of Queensland.

- Gorain, B. K., E. V. Manlapig, *et al.* (1996). The effect of gas dispersion properties on the kinetics of flotation. International Symposium on Column Flotation, The Met. Soc. of the Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, pp. 299- 313
- Gouy, G. (1910). "Sur la constitution de la charge électrique a la surface d'un électrolyte". J. Phys. Theor. Appl. **9**(4): 457-467.
- Grahame, D. C. (1947). "The electrical double layer and the theory of electrocapillarity". Chemical Review **41**(3): 441-501.
- Grieves, R. B., K. E. Burton, *et al.* (1987). "Experimental foam fractionation selectivity coefficients for the alkali (Group IA) metals". Separation Science and Technology **22**(6): 1597- 1608.
- Grieves, R. B. y R. N. Kyle (1982). "Models for interactions between ionic surfactants and nonsurfaceactive ions in foam fractionation processes". Separation Science and Technology **17**(3): 465- 483.
- Hamilton, I. C. y R. Woods (1986). "Surfactant properties of alkyl xanthates ". International Journal of Mineral Processing **17**: 113-120.
- Han, Q. F., X. J. Yang, *et al.* (2004). "Structures and spectral properties of (O-sec.-butyldithiocarbonatio-S,S') bis(triphenylphosphine) copper(I) and silver(I) complexe". Polish Journal of Chemistry **78**: 27-33.
- Harris, P. J. (1982). Frothing phenomena and frothers. Principles of Flotation. R. P. King. Sudafrica, African Institute of Mining and Metallurgy: 237-250.
- Harris, P. J. (1988). Reagents in mineral technology, Marcel Dekker, New York
- Harris, P. J. y N. P. Filkenstein (1975). " Interactions between sulphide minerals and xanthates, I. The formation of monothiocarbonate at galena and pyrite surfaces". International Journal of Mineral Processing **2**: 77.
- Hepel, T. y A. Pomianowski (1977). "Diagrams of electrochemical equilibria of the system copper-potassium ethylxanthate-water at 25°C". International Journal of Mineral Processing **4**: 245- 361.
- Hobo, T., K. Yamada, *et al.* (1986). "Concentration of trace heavy metal ions in water by ion flotation using 1,10-phenantroline". Analytical Sciences **2**: 361- 364.
- Hofmeier, U., V. V. Yaminsky, *et al.* (1995). "Observations of solute effects on bubble formation ". Journal of Colloid and Interface Science **174**: 199-210.
- Houot, R., I. O. Filippov, *et al.* (1996). Application of columns to ion flotation: case of U-Mo sulphuric acid solutions. International Symposium on Column Flotation, The Met. Soc. of the Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, pp. 183- 193
- <http://www.lenntech.es>.
- Huang, R. C. H. y F. D. Talbot (1973). "The removal of copper, cadmium and lead ions from dilute aqueous solutions using foam fractionation". Canadian Journal of Chemical Engineering **51**: 709- 713.
- Ignatkina, V. A., V. Samygin, D., *et al.* (2009). "Influence of sulfhydryl collectors on formation of copper-ion-bearing precipitates in aqueous solutions". Journal of Mining Science **45**(1): 75-79.
- Iwasaki, I. y S. R. B. Cooke (1958). "The decomposition of xanthate in acid solution". Journal of the American Chemical Society **80**: 285-288.
- Iwasaki, I. y S. R. B. Cooke (1959). "Dissociation constant of xanthic acid as determined by spectrophotometric method". Journal of Physical Chemistry **63**: 1321-1322.

- Iwasaki, I. y S. R. B. Cooke (1964). "Decomposition mechanism of xanthate in acid solution as determined by spectrophotometric method". Journal of Physical Chemistry **68**(7): 2031.
- Jawed, M. y V. Tare (1991). "Application of starch xanthates for cadmium removal: a comparative evaluation ". Journal of Applied Polymer Science **42**: 317-324.
- Joly, H. A., R. Majerus, *et al.* (2004). "The effect of diethylenetriamine on the formation of Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Fe<sup>3+</sup> amyl xanthate ion complexes". Minerals Engineering **17**: 1023-1036.
- Jones, M. H. y J. T. Woodcock (1973). Ultraviolet spectrometry of flotation reagents with special reference to the determination of xanthate in flotation liquors, Chameleon Press Ltd, London.1- 10
- Jones, M. H. y J. T. Woodcock (1986). "Dixanthogen determination in flotation liquors by solvent extraction and ultraviolet spectrometry". Analytical Chemistry **58**: 588-591.
- Jorne, J. y E. Rubin (1969). "Ion fractionation by foam". Separation Science **4**(4): 313-324.
- Kakovsky, I. (1957). Physicochemical properties of some flotation reagent and their salts with ions of heave iron-ferrous metals. 2nd International Conference on Surface Activity., Butterworths, London, pp. 225-237
- Kannamba, B., R. K. K. Laxma, *et al.* (2010). "Removal of Cu(II) from aqueous solutions using chemically modified chitosan". Journal of Hazardous Materials **175**: 939-948.
- Keyser, P. M., J. D. McKay, *et al.* (1996). Application of column flotation for the removal of organic material from aqueous streams. Column'96, The Metallurgical Society of CIM, pp. 209-216
- Khelifa, A., A. Moulay, *et al.* (2005). "Treatment of metal finishing effluents by the electroflotation technique". Desalination **181**: 27-33.
- King, C. V. y E. Dublon (1932). "The rate of decomposition of xanthic acid". Journal of The American Chemical Society **54**: 2177- 2186.
- King, R. P. (1982). Principles of flotation, South African Institute of Mining and Metallurgy, 1, Johannesburg. .1-268
- Klauditz, W. (1939). "The ripening of viscose". Tech - Wise TI: 251- 259.
- Klein, E., J. K. Bosarge, *et al.* (1960). "Spectrophotometric determination of fast xanthate decomposition kinetics". Journal of Physical Chemistry **64**: 1666 -1670.
- Krishna, R., J. M. van Baten, *et al.* (2001). "Scale effects on the hydrodynamics of bubble columns operating in the homogeneous flow regime". Chemical Engineering Technology **24**: 451-458.
- Kumar, A. M., N. N. Rao, *et al.* (2000). "Alkali-treated straw and insoluble straw xanthate as low cost adsorbents for heavy metal removal—preparation, characterization and application. " Bioresource Technology **71**(2): 133-142.
- Kurniawan, T. A., Y. S. Gilbert, *et al.* (2006). "Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals". Chemical Engineering Journal **118**: 83-98.
- Laajalehto, K. (1991). "Structure of the adsorbed ethyl xanthate monolayer on copper ". Surface and Interface Analysis **17**: 660-662.
- Lascelles, D. y J. A. Finch (2005). "A technique for quantification of adsorbed collectors: xanthate". Minerals Engineering **18**: 257-262.

- Laskowski, J. S., Y. S. Cho, *et al.* (2003). "Effect of frothers on bubble size and foam stability in potash ore flotation systems ". Canadian Journal of Chemical Engineering **81**: 63–69.
- Lazaridis, N. K., K. A. Matis, *et al.* (1992). "Dissolved-air flotation of metal ions". Separation Science and Technology **27**(13): 743 - 1758.
- Lazaridis, N. K., E. N. Peleka, *et al.* (2004). "Copper removal from effluents by various separation techniques". Hydrometallurgy **74**: 149-156.
- Leja, J. (1982). Surface Chemistry of froth flotation, Plenum, New York. 1-228
- Lessard, R. D. y S. A. Zieminski (1971). "Bubble coalescence and gas transfer in aqueous electrolytic solutions ". Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals **10** 260–289.
- Levenspiel, O. (1978). Ingeniería de las reacciones químicas, Reverte S.A, Madrid. 539
- Levin, Y. (2005). "Where do ions solvate? " Pramana **64**(6): 957.
- Levine, I. N. (2002). Physical chemistry,
- Little, L. H., G. W. Poling, *et al.* (1961). "Infrared spectra of xanthate compounds III. Organic solvent effect en the C=S frequency". Canadian Journal Chemistry **39**: 1783-1786.
- Liu, Z. y F. M. Doyle (2000). "A thermodynamic approach to ion flotation. II. Metal ion selectivity in the SDS–Cu–Ca and SDS–Cu–Pb systems". Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **178**: 93-103.
- Liu, Z. y F. M. Doyle (2001a). "Modeling metal ion removal in alkylsulfate ion flotation systems". Minerals and Metallurgical Processing **18**(3): 167 -171.
- Liu, Z. y F. M. Doyle (2001b). "A thermodynamic approach to ion flotation. I. Kinetics of cupric ion flotation with alkylsulfates". Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **178**: 79-92.
- Lu, S. y S. W. Gibb (2008). "Copper removal from wastewater using spent-grain as biosorbent". Bioresource Technology **99**: 1509-1517.
- Mahiroglu, A., E. Tarlan-Yel, *et al.* (2009). "Treatment of combined acid mine drainage (AMD)—Flotation circuit effluents from copper mine via Fenton’s process". Journal of Hazardous Materials **166** 782-787.
- Maldonado, M., A. Desbiens, *et al.* (2009). "Potential use of model predictive control for optimizing the column flotation process". International Journal of Mineral Processing **93**: 26-33.
- Malik, A. K., K. N. Kaul, *et al.* (2001). "Spectrophotometric determination of cobalt, nickel palladium, copper, ruthenium and molybdenum using sodium isoamylxanthate in presence of surfactants". Turk Journal Chemistry **25**: 99-105.
- Manciu, M. y E. A. Ruckenstein (2003). "Specific ion effects via ion hydration: I. Surface tension". Colloid Interface Science **105**(1-3): 63.
- Marañón, A., N. Pérez, *et al.* (2009). " Evaluación del impacto ambiental producido por los residuales de la Mina Grande en el río Cobre". Revista Cubana de Química **XXI**(2): 59-65.
- Markin, V. S. y A. G. J. Volkov (2002). "Quantitative theory of surface tension and surface potential of aqueous solutions of electrolytes". Physical Chemistry B **106**(45): 11810.
- Marrucci, G. y L. Nicodemo (1967). "Coalescence of gas bubbles in aqueous solutions of inorganic electrolytes ". Chemical Engineering Science **22**: 1257-1265.
- Martínez, A. L. (2003). Tratamiento de un efluente del proceso de cianuración mediante flotación: remoción de cobre y zinc. 2º Encuentro regional de metalurgia. Monclova, Coahuila, México.

- Massinaei, M., M. Kolahdoozan, *et al.* (2009). "Froth zone characterization of an industrial flotation column in rougher circuit". Minerals Engineering **22**: 272-278.
- Matis, K. A., N. K. Lazaridis, *et al.* (2005). "A hybrid flotation—microfiltration process for metal ions recovery". Journal of Membrane Science **247**: 29-35.
- Matis, K. A. y P. Mavros (1991). "Recovery of metals by ion flotation from dilute aqueous solutions". Separation and Purification Methods **20**: 1- 48.
- Matis, K. A. y A. I. Zouboulis (2001). "Flotation techniques in water technology for metals recovery: The impact o speciation". Separation and Purification Methods **36**(16): 3777-3800.
- Mielczarski, J. y E. Suoninen (1984). "XPS study of ethyl xanthate adsorbed onto cuprous sulphide ". Surface and Interface Analysis **6**(1): 34-39.
- Mielczarski, J. A. (1997). "Reply to comment on “In situ and ex situ infrared studies of nature and structure of thiol monolayers adsorbed on cuprous sulfide at controlled potential. Simulation and experimental results”". Langmuir **13**: 878-880.
- Mielczarski, J. A., J. M. Cases, *et al.* (1996a). "XPS characterization of chalcopyrite, tetrahedrite, and tennantite surface products after different conditioning. 2. Amyl xanthate solution at pH 10". Langmuir **12**: 2531-2543.
- Mielczarski, J. A., E. Mielczarski, *et al.* (1996b). "Interaction of amyl xanthate with chalcopyrite, tetrahedrite, and tennantite at controlled potentials. Simulation and spectroelectrochemical results for two-component adsorption layers". Langmuir **12**: 6521-6529.
- Mielczarski, J. A., E. Mielczarski, *et al.* (1995). "In situ and ex situ infrared studies of nature and structure of thiol monolayers adsorbed on cuprous sulfide at controlled potential. Simulation and experimental results". Langmuir **11**: 2787- 2799.
- Mika, P. y H. Pipsa (2002). "Theoretical studies on the interaction of anionic collectors with  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ions". Theoretical Chemistry Accounts **107**: 200-205.
- Mizuike, A. y M. Hiraide (1982). "Separation and preconcentration of trace substances -III. Flotation as a preconcentration technique". Pure & Applied Chemistry **54**(8): 1555- 1563.
- Morgan, J. D., D. H. Napper, *et al.* (1995). "Thermodynamics of ion exchange selectivity at interfaces". Journal of Physical Chemistry **99**: 9458- 9465.
- Morgan, J. D., D. H. Napper, *et al.* (1994). "Measurement of the selective adsorption of ions at air/surfactant solution interfaces". Langmuir **10**: 797-801.
- Morgan, J. D., D. H. Napper, *et al.* (1992). "Kinetics of recovery of hexadecyltrimethylammonium bromide by flotation". Langmuir **8**: 2124-2129.
- Morrison, I. D. y S. Ross (2002). "Colloidal dispersions. Suspensions, emulsions and foams".
- Mular, A. L. y R. B. Bhappu (1982). Diseño de plantas de proceso de minerales, Editorial Rocas y Minerales, 2da, Madrid.396
- Mustafa, S., A. Hamid, *et al.* (2004). "Temperature effect on xanthate sorption by chalcopyrite". Journal of Colloid and Interface science **275**: 368-375.
- NC-25 (1999). Evaluación de los objetos hídricos de uso pesquero. Especificaciones. La Habana.
- NC-27 (1999). Vertimiento de aguas residuales a las aguas terrestres y al alcantarillado. Especificaciones, La Habana.
- NC-93-02 (1986). Agua potable. Requisitos sanitarios y muestreo La Habana.
- NC-251 (2007). Vertimiento de aguas residuales a la zona costera y aguas marinas. Especificaciones, La Habana.

- Nenov, V., N. K. Lazaridis, *et al.* (2008). "Metal recovery from a copper mine effluent by a hybrid process". Chemical Engineering and Processing **47**: 596-602.
- Obregón, H. (1990). Xantatos en sistemas de flotación. Reacciones fenómenos y mecanismos. Morelia, Michoacán: 5.
- Okuda, H. (1987). "The adsorption of cetyltrimethylammonium bromide on aqueous surface of sodium bromide solutions". Colloids and Surfaces **27**: 187- 200.
- Okuda, H. y S. Ikeda (1989). "Preferential adsorption of ions on aqueous surface of NaCl solutions of dodecyldimethylammonium bromide". Journal of Colloid and Interface Science **131**(2).
- Oliveira, C. R. y J. Rubio (2009). "Isopropylxanthate ions uptake by modified natural zeolite and removal by dissolved air flotation". International Journal of Mineral Processing **90**: 21-26.
- OMS (1995). Estándares de calidad de agua potable, Organización Mundial de Salud.
- Ounpuu, M. y R. Tremblay (1991). Investigation into the effect of column height on the 1200 mm diameter column at Matagami. Column '91, MITEC, CIM, CIM(CMP), pp. 303-316
- Pacheco, A. C. C. y M. L. Torem (2002). "Influence of ionic strength on the removal of As<sup>5+</sup> by adsorbing colloid flotation". Separation Science and Technology **37**(15): 3599- 3610.
- Palasantzas, G. (1997). "Roughness effects on the electrostatic-image potential near a dielectric interface ". Journal of Applied Physics **82** (1 ): 351.
- Pérez, N., A. Marañón, *et al.* (2002). "Contaminación de las aguas del río Cobre en la zona de la mina grande del Cobre". Revista Cubana de Química **XIV**(2): 24-33.
- Pinfold, T. A. (1972). "Ion flotation. Adsorptive bubble separation techniques".
- Polat, H. y D. Erdogan (2007). "Heavy metal removal from waste waters by ion flotation". Journal of Hazardous Materials **148**: 267-273.
- Poling, G. W. (1976). Flotation-A. M. Gaudin Memorial, New York, SME/AIME, pp. 334
- Pomianowsky, A. y J. Leja (1963). "Spectrophotometric study of xanthate and dixanthogen solutions". Canadian Journal Chemistry **41**: 2219- 2230.
- Puigdomenech, I. (2004). Software equilibrio químico. Gran Bretaña, Departamento de química inorgánica. Royal Institute of Technology.
- Quinn, J. J., W. Kracht, *et al.* (2007). "Comparing the effect of salts and frother (MIBC) on gas dispersion and froth properties". Minerals Engineering(20): 1296-1302.
- Raatikainen, T., A. Laaksonen, *et al.* (2008). "Surface tensions of multicomponent aqueous electrolyte solutions: predictive models based on binary limits". Journal of Physical Chemistry C **112**: 10428-10434.
- Ramírez, B., R. Escudero, *et al.* (2006). Decomposition and characterization of xanthate. Sohn International Symposium "Advanced processing of metals and materials", San Diego, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society, pp. 547
- Ramírez, B., J. Tavera, *et al.* (2008). "Comportamiento del complejo amilxantato de cobre (II) en función del pH: estudio cinético de su formación". Minería y Geología **24**(2): 1-21.
- Rao, S. R. (1971). Xanthates and related compounds, Marcell Dekker, 1, New York. 1-504
- Razumov, K. A., Ed. (1981). Enriquecimiento de minerales por flotación. Moscú, Edit Vneshtorgizdat.
- Rengaraj, S., K. H. Yeon, *et al.* (2001). "Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins". Journal of Hazardous Materials **B87**: 273-287.

- Rey, A. (2010). Caracterización de las interacciones del reactivo colector amilxantato de potasio con iones metálicos Departamento de Metalurgia. Moa, Instituto Superior Minero Metalúrgico. **Ingeniero**.
- Reyes, M., F. Patiño, *et al.* (2009). "Kinetics and recovery of xanthate-copper compounds by Ion flotation techniques". Journal Mexico Chemical Society **1**(53): 15-22.
- Reyes, M., F. J. Tavera, *et al.* (2010). "Cinética de separación de Cu (II) por técnicas de flotación iónica, en celdas con dispersores flexibles(•)". Revista de Metalurgia **46**(2): 109-120.
- Rubinstein, J. B. (1995). Column flotation processes, desings and practices, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam.1-296
- Rubio, J., M. L. Souza, *et al.* (2002). "Overview of flotation as a wastewater treatment technique". Minerals Engineering **15**: 139-155.
- Rubio, J. y F. Tessele (1997). "Removal of heavy metal ions by adsortive particulate flotation". Minerals Engineering **10**(7): 671-679.
- Rujirawanich, V., S. Chavadej, *et al.* (2010). "Removal of trace Cd<sup>2+</sup> using continuous multistage ion foam fractionation: Part I—The effect of feed SDS/Cd molar ratio". Journal of Hazardous Materials **182**: 812-819.
- Santander, M., P. Tapia, *et al.* (2009). "Remoción de partículas adsorbentes de iones cobre por flotación Jet". Revista de Metalurgia **5**(45): 365-374.
- Sarioglu, M., U. A. A. Güler, *et al.* (2009). "Removal of copper from aqueous solutions using biosolids". Desalination **239**: 167-174.
- Schulz, J. C. y G. G. Warr (1998a). "Selective adsorption of metal cations onto AOT and dodedylsulfate films at the air/ solution interface". Journal of Chemical Society. Faraday Trans **94**: 253.
- Schulz, J. C. y G. G. Warr (1998b). "Selective flotation of ions by macrocyclic complexation". Industrial & Engineering Chemistry Research **37**: 2807-2811.
- Sebba, F. (1959). "Concentration by ion flotation". Nature **184**: 1062- 1063.
- Sebba, F. (1962). Ion flotation, Elsevier, New York.154
- Shang-Da, H., H. Holly, *et al.* (1995). "Adsorbing colloid flotation of heavy metal ions from aqueous solutions at large ionic strength". Environmental Science and Technology **29**: 1802-1807.
- Shankaranarayana, M. L. y C. C. Patel (1961). "Infrared spectra and structures of xanthates and dixanthogens ". Canadian Journal Chemistry **39**: 1633-1637.
- Shaw, D. J. (2003). Colloid & Surface chemistry, Antony Rowe Ltd, 4ta. Transferred to digital printing 2003, Oxford Gran Bretaña.298
- Shirsat, S., A. Mandal, *et al.* (2003). "Hydrodynamic studies on gas-liquid downflow bubble column with non-newtonian liquids". International Journal of Chemical Reactor Engineering **84**: 38-43.
- Silva, R. y J. Rubio (2009). "Treatment of acid mine drainage (AMD) from coal mines in south Brazil". International Journal of Coal Preparation and Utilization **29**: 192-202.
- Silveira, A. N., R. Silva, *et al.* (2009). "Treatment of acid mine drainage (AMD) in South Brazil. Comparative active process and water reuse". International Journal of Mineral Processing **93**: 103 - 109.
- Somasundaran, P. y B. Moudgil (1988). "Reagents in minerals technology".
- Souto, R. M., M. M. Laz, *et al.* (1997). "X-ray photoelectron spectroscopy and electrochemical studies on the interaction of potassium ethyl xanthate with metallic copper". Journal of Physical Chemistry B **101**: 508-511.

- Sparrow, G., A. Pomianowski, *et al.* (1977). "Soluble copper xanthate complexes". Separation Science and Technology **12**(1): 87 - 102.
- Sreenivasarao, K. (1996). Removal of toxic metals from dilute synthetic solutions by ion and precipitate flotation. Berkeley, University of California. **Ph.D.**
- Stalidis, G. A., K. A. Matis, *et al.* (1989). "Selective separation of Cu, Zn, and As from solution by flotation techniques". Separation Science and Technology **24**(1): 97 - 109.
- Stoica, L. y G. C. Oproiu (2004). "Cu(II) recovery from aqueous systems by flotation". Separation Science and Technology **39**(4): 893-909.
- Strel'tsov, K. A. y D. V. Abryutin (2010). "Investigation of regularities of ion flotation of copper with the use of sodium diethyldithiocarbamate". Russian Journal of Non-Ferrous Metals **51**(2): 85-88.
- Sun, Z. y W. Forsling (1997). "The degradation kinetics of ethyl-xanthate as a function of pH in aqueous solution". Minerals Engineering **10**(4): 389-400.
- Swanson, C. L., R. E. Wing, *et al.* (1973). "Mercury removal from waste water with starch xanthate-cationic polymer complex". **7**: 614 - 619.
- Tao, D. (2004). "Role of bubble size in flotation of coarse and fine particles—A review". Separation Science and Technology **39**(4): 741-760.
- Tare, V., S. Chaudhari, *et al.* (1992). "Comparative evaluation of soluble and insoluble xanthate process for heavy metal removal from wastewaters". Water Science and Technology **26**(1-2): 237-246.
- Tavera, F. J. y R. Escudero (2003). "Dealing of industrial water using column flotation." Afinidad.
- Tavera, F. J., R. Escudero, *et al.* (2000). "Ni-DETA flotation in aqueous media: application of flotation columns". AFINIDAD LVII(490): 415- 423.
- Theander, K. y R. J. Pugh (2004). "Surface chemicals concepts of flotation de-inking". Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **240**: 111-130.
- Tipman, R. N. y J. Leja (1975). "Reactivity of xanthate and dixanthogen in aqueous solution of different pH". Colloid and Polymer Science **253**: 4- 10.
- Tiravanti, G., D. Petruzzelli, *et al.* (1996). "Low and non waste technologies for metals recovery by reactive polymers". Waste Management **16**(7): 597-605.
- Torem, M. L. y R. d. G. Casqueira (2003). "Flotação aplicada á remoção de metais pesados". Série Tecnologia Ambiental **28**: 6- 79.
- Tossell, J. A. y D. J. Vaughan (1993). "Theoretical studies of xanthate, dixanthogen, metal xanthates, and related compounds". Journal of Colloid and Interface Science **155**: 98-107.
- Ulewicz, M. y W. Walkowiak (2003). "Separation of zinc and cadmium ions from sulfate solutions by ion flotation and transport through liquid membranes". Physicochemical Problems of Mineral Processing **37**: 77- 86.
- Ulewicz, M., W. Walkowiak, *et al.* (2003). "Ion flotation of cadmium(II) and zinc(II) in the presence of proton-ionizable lariat ethers". Analytical Chemistry **75**: 2276 - 2279.
- Ulewicz, M., W. Walkowiak, *et al.* (2001). "Selective flotation of zinc(II) and cadmium(II) ions from dilute aqueous solutions in the presences of halides". Physicochemical Problems of Mineral Processing **35**: 21- 29.
- Ullmann's (2002). Xanthates. Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, WILEY-VCH. **A28 Water of zirconium**: 423.

- Uribe S, A., D. Vazquez V, *et al.* (1999). "A statistical model for the concentrate water in flotation columns". Minerals Engineering **12**(8): 937-948.
- Vigneswaran, S., H. H. Ngo, *et al.* (2004). Physico-chemical treatment processes for water reuse. Physicochemical Treatment Processes. L. K. Wang, Y. T. Hung y N. K. Shamma. New Jersey, Humana Press. **3**: 635-676.
- Walkowiak, W. (1991). "Mechanism of selective ion flotation. 1. Selective flotation of transitional metal cations". Separation Science and Technology **26**(4): 559- 568.
- Walkowiak, W. y M. Ulewicz (1999). "Kinetics studies of ions flotation". Physico-chemical Problems of Mineral Processing **33**.
- Walling, C., E. E. Ruff , *et al.* (1957). "The adsorption of cations by anionic foams". Journal of Physical Chemistry **61**(4): 486-489.
- Watson, J. A., *et al* (1966). Deinking recycled paper using column flotation. Column'96, The Metallurgical Society of CIM: 195- 209.
- Wheeler, D. A. (1985). Column flotation - the original column, in froth flotation. Proc.2nd Latin American Congress on Froth Flotation, Chile, Elsevier, pp. 17-40
- Wild, G., S. Poncin, *et al.* (2003). "Some aspects of the hydrodynamics of bubble columns". International Journal of Chemical Reactor Engineering **1**: 1-36.
- Wing, R. E., W. M. Doane, *et al.* (1975). "Insoluble starch xanthate: use in heavy metal removal". Journal of Applied Polymer Science **19**(3): 847-854.
- Wing, R. E., C. L. Swanson, *et al.* (1974). "Heavy metal removal with starch xanthate cartionic polymer complex". Journal of Water Pollution Control Federation **46**(8): 2043-2047.
- Winter, G. (1980). Inorganic Chemistry.253
- Winter, G. y R. Woods (1973). "The relation of collector redox potential to flotation efficiency: monothiocarbonates". Separation Science **8**(2): 261.
- Woods, R., C. A. Young, *et al.* (1990). "Ethyl xanthate chemisorption isotherms and Eh-pH diagrams for the copper/water/xanthate and chalcocite/water/xanthate systems". International Journal of Mineral Processing **30**: 17-33.
- [www.che.com](http://www.che.com).
- Yahyaie, M., S. Banisi, *et al.* (2006). "Replacing mechanical flotation cells by a flotation column at the pilot plant of the Sarcheshmeh Copper Mine". Separation Science and Technology(41): 3609-3617.
- Young, C. A. (1987). Non stoichiometry of chalcocite en water-xanthate systems. Department of mining and minerals engineering, Virginia Polytechnic Institute and State University. **M. S**: 296.
- Yu, K. W., H. Sun, *et al.* (2000). "Image potential near corrugated interfaces". Physica B : Condensed Matter **279** (1-3): 78.
- Yuan, X. Z., Y. T. Meng, *et al.* (2008). "Evaluation of tea-derived biosurfactant on removing heavy metal ions from dilute wastewater by ion flotation". Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **317**: 256-261.
- Zahradnik, J., M. Fialová , *et al.* (1999). "The effect of surface additives on bubble coalescence in aqueous media". Chemical Engineering Science **54**: 4757- 4766.
- Zamboulis, D., S. I. Pataroudi, *et al.* (2004). "The application of sorptive flotation for the removal of metal ions". Desalination **162**: 159-168.
- Zhang, J., Y. Jing, *et al.* (2009). "Removal of trace Cu<sup>2+</sup> from aqueous solution by foam fractionation". Desalination **249**: 503-506.
- Zohir, N., B. Mustapha, *et al.* (2009). "Synthesis and structural characterization of xanthate (KEX) in sight of their utilization in the processes of sulphides flotation ". Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering **8**(6): 469-477.

- Zoubolis, A. I., K. A. Matis, *et al.* (2001). "Removal of metallic ions from simulated wastewater by sccharomyces yeast biomass:combining biosorption and flotation process". Separation Science and Technology **36**(3): 349- 365.
- Zouboulis, A. I. y K. A. Matis (2009). "Biosorptive flotation for metal ions removal: the influence of surface tension". Desalination **248**: 740-752.
- Zouboulis, A. I., E. N. Peleka, *et al.* (2005). "Application of flotation for the separation of metal-loaded resins". Separation Science and Technology(40 ): 861-876.

## PRODUCCIÓN CIENTÍFICA DEL AUTOR

Ramírez, B., R. Escudero, *et al.* (2006). Decomposition and Characterization of Xanthate. Sohn International Symposium “Advanced processing of metals and materials”, San Diego. Thermo and Physicochemical principles Special Materials and Aqueous and Electrochemical Processing. Vol 3 Edit TMS (The Minerals, Metals & Materials Society).

Ramírez, B., J. Tavera, *et al.* (2008). "Comportamiento del complejo amilxantato de cobre (II) en función del pH: estudio cinético de su formación." Minería y Geología **24**(2): 1-21.

Ramírez, B., R. Escudero, *et al.* (2009). "Flotación en columnas de complejos cobre-amilxantato en función del pH." Minería y Geología **25**(1): 1.

## RELACIÓN DE EVENTOS DONDE SE HA PRESENTADO EL TEMA

XVI Congreso Internacional de metalurgia extractiva "Dr. Manuel Méndez Nonell, in memoriam", 2006, Coahuila, México. Ramírez B, Escudero R, Tavera F.J. Descomposición del ión xantato y su caracterización mediante la técnica de espectrofotometría ultravioleta de luz visible. ISBN 968-6628-54-1.

Sohn International Symposium “Advanced processing of metals and materials”, San Diego, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society). 2006. Ramírez B, Escudero R, Tavera F.J and Ruiz G. Decomposition and Characterization of Xanthate.

2º Congreso Internacional de Ciencia, Tecnología, Artes y Humanidades, 2007. México. Ramírez, B, Tavera, F and Escudero R. Interactions between Cu(II) and potassium amylxanthate and their relevance in ion flotation and ion precipitates flotation.

19 Conferencia Internacional de Química, 2008. Ramírez S, B, Escudero G, R y Tavera M, F.J Comportamiento de las especies cobre-xantato en la flotación en columnas en función del pH.

Conferencia Internacional de Aprovechamiento de los Recursos Minerales CINAREM'09, 2009. Ramírez S, B, Tavera M, F.J and Escudero G, R. Efecto del pH en la formación y recuperación de complejos cobre-amilxantato mediante la flotación.

Conferencia Internacional de Aprovechamiento de los Recursos Minerales CINAREM'11, 2011. Ramírez S, B; Coello V, A y Menéndez A, J.A. Descontaminación de las aguas de Mina Grande del Cobre por flotación iónica en columna

Geociencias Santiago 2011, 2011. Ramírez S, B; Coello V, A y Menéndez A, J.A. Remoción por flotación iónica de iones cobre con amilxantato de potasio.

4ª Jornada técnico-científica de Medio Ambiente Minero y Sostenibilidad. 2011. Red Iberoamericana Medio Ambiente subterráneo y Sostenibilidad MASYS 2010-1013. Ramírez, B; Coello, A.L.; Menéndez, J.M. Tratamiento por flotación del drenaje ácido de Mina Grande del Cobre.

20 Conferencia Internacional de Química, 2011. Otero, A; Ramírez S, B. Estudios por DFT de la interacción entre los iones  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  con amilxantato de potasio.

# **ANEXOS**

## ANEXOS

### Anexo 1. Reacciones químicas y ecuaciones del potencial de reducción

Nº	Reacciones del sistema Cu/H <sub>2</sub> O/C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OCS <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Ecuaciones del potencial de reducción y pH
1	$\text{HAmX}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{AmX}^-(\text{ac}) + \text{H}^+(\text{ac})$	$\text{pH} = 1,72 + \log \left( \frac{\text{AmX}^-}{\text{HAmX}} \right)$
2	$(\text{AmX})_2(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{AmX}^-(\text{ac})$	$E = -0,077 - 0,059 \log (\text{AmX}^-)$
3	$1/2(\text{AmX})_2(\text{ac}) + \text{e}^- + \text{H}^+(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{HAmX}(\text{ac})$	$E = 0,179 - 0,059 \text{ pH}$
4	$\text{Cu}^{+2}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuO}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{ac})$	$\text{pH} = 3,83 - \log (\text{Cu}^{2+})$
5	$\text{Cu}^{+2}(\text{ac}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+(\text{ac})$	$E = 0,168 - 0,059 \log \left( \frac{\text{Cu}^+}{\text{Cu}^{+2}} \right)$
6	$\text{CuO}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$	$E = 0,564 - 0,059 \text{ pH}$
7	$\text{CuAmX}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) + \text{AmX}^-(\text{ac})$	$E = -0,538 - 0,059 \log (\text{AmX}^-)$
8	$\text{CuAmX}(\text{s}) + \text{e}^- + \text{H}^+(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) + \text{HAmX}(\text{ac})$	$E = -0,189 - 0,059 \text{ pH}$
9	$1/2\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) + 1/2\text{H}_2\text{O}$	$E = 0,46 - 0,059 \text{ pH}$
10	$1/2\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + \text{AmX}^-(\text{ac}) + \text{H}^+(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{CuAmX}(\text{s}) + 1/2\text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 16,88 + \log (\text{AmX}^-)$
11	$1/2\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + 1/2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuO}(\text{s}) + \text{H}^+(\text{ac}) + \text{e}^-$	$E = 0,66 - 0,059 \text{ pH}$
12	$\text{Cu}(\text{AmX})_2(\text{ac}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CuAmX}(\text{s}) + \text{AmX}^-(\text{ac})$	$E = -0,027 - 0,059 \log (\text{AmX}^-)$
13	$(\text{AmX})_2(\text{ac}) + \text{Cu}^{+2}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{AmX})_2(\text{ac})$	$E = 0,543 - \frac{0,059}{2} \log \left( \frac{\text{Cu}(\text{AmX})_2}{(\text{Cu}^{+2})(\text{AmX})_2} \right)$
14	$\text{Cu}(\text{AmX})_2(\text{ac}) + \text{e}^- + \text{H}^+(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{CuAmX}(\text{ac}) + \text{HAmX}(\text{ac})$	$E = 0,075 - 0,059 \log \left( \frac{\text{HAmX}}{\text{Cu}(\text{AmX})_2} \right) - 0,059 \text{ pH}$
15	$\text{CuO}(\text{s}) + \text{AmX}^-(\text{ac}) + \text{e}^- + 2\text{H}^+(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{CuAmX}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$	$E = 1,66 - 0,059 \log (\text{AmX}^-) - 0,059 \text{ pH}$
16	$\text{CuO}(\text{s}) + 1/2(\text{AmX})_2(\text{ac}) + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{CuAmX}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$	$E = 0,795 + \frac{0,059}{2} \log (\text{AmX})_2 - 0,059 \text{ pH}$
17	$\text{CuO}(\text{s}) + (\text{AmX})_2(\text{ac}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{AmX})_2(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}$	$E = 0,77 - \frac{0,059}{2} \log \left( \frac{\text{Cu}(\text{AmX})_2}{\text{AmX}_2} \right) - 0,059 \text{ pH}$
18	$\text{Cu}^+(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuO}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) + \text{e}^-$	$E = 0,88 - 0,118 \text{ pH}$

AmX - amilxantato(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OCS<sub>2</sub>)<sup>-</sup>

(AmX)<sub>2</sub> - amildixantato(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OCS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

Anexo 2. Estudio cinético de formación del complejo amilxantato de cobre(II)

Tabla 1. Matriz codificada del diseño de experimentos para el estudio cinético

Exp	Temperatura, K	Agitación $\eta$ , rpm (número de Re)	Relación Colector: metal
1	-	-	-
2	-	+	-
3	-	-	+
4	-	+	+
5	+	-	-
6	+	+	-
7	+	-	+
8	+	+	+

Tabla 2. Matriz decodificada del diseño de experimentos para el estudio cinético

Matriz decodificada del diseño factorial				
N° de Prueba	Temperatura, K		Número de Reynolds, Re	Relación colector: metal
	Etapa I	Etapa II		
1	298	313	215	1:1
2	298	313	375	1:1
3	298	313	215	2:1
4	298	313	375	2:1
5	313	333	215	1:1
6	313	333	375	1:1
7	313	333	215	2:1
8	313	333	375	2:1

El desarrollo del diseño se realiza en dos etapas, donde el rango de temperatura se divide de 298 a 313 K y de 313 a 333 K

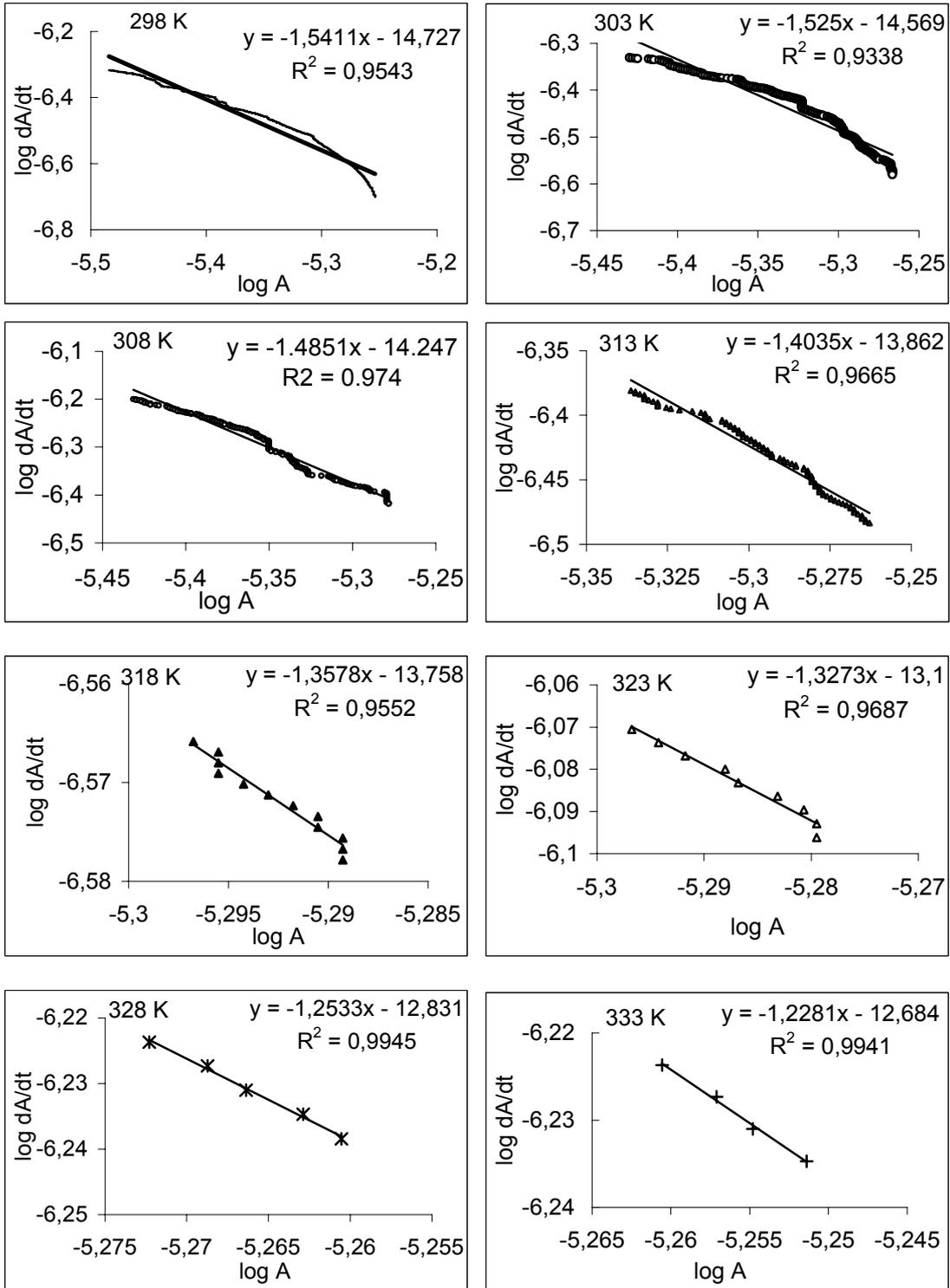
Tabla 3. Resultados estadísticos de las etapas del diseño de experimentos para el estudio de la cinética de formación del complejo amilxantato de cobre(II)

	Etapas según el rango de temperatura	
	(298 – 313 K)	(213 – 333 K)
Dispersión de reproducibilidad, $Sy^2$	1,39E-05	1,29E-05
Error de reproducibilidad, Sy	3,73E-03	3,60E-03
Comprobación con t de <u>Student</u>		
t calc	3,73E-03	3,60E-03
t tab	1,7459	
Error de la prueba, Sp	7,62E-04	7,34E-04
Dispersión de adecuación Sadec <sup>2</sup>	1,11E-31	1,02E-31
Fisher de adecuación		
F calc	7,9682E-27	7,86E-27
F tab	2,74	

Tabla 3.1. Criterio de Student, para el control estadístico del significado de los coeficientes de la ecuación de regresión

Coeficientes	t cal <sub>(bi)</sub>	t cal <sub>(bi)</sub>	t tab <sub>(bi)</sub>
	(298 – 313 K)	(213 – 333 K)	
Constante	1077,26	1124,88	1,7459
T	23,11	-16,70	
Re	-9,48	-10,98	
R (C:Me)	51,11	35,96	
T·Re	3,18	-4,45	
T·R (C:Me)	-25,9	9,81	
Re·R (C:Me)	-0,27	-1,61	
T·Re·R (C:Me)	-3,43	2,22	

Figura1: Representación gráfica de la variación del  $\log(dA/dt)$  vs  $\log(A)$



### Anexo 3

Tabla 1. Recuperación acumulativa de cobre en el concentrado

Tiempo de muestreo, min	Recuperación acumulativa de cobre total, %					
	pH 4	pH 6	pH 7	pH 9	pH 11	pH 13
10	11,55	22,55	14,40	18,25	23,90	23,89
20	20,07	21,39	25,67	32,69	39,72	35,60
30	27,10	29,28	34,67	43,59	52,76	46,73
40	33,82	36,21	43,08	54,13	61,57	56,81
50	40,18	42,91	50,10	61,86	70,26	64,15
60	45,20	48,99	56,57	69,79	77,44	69,47
70	50,14	54,47	61,89	76,02	84,64	71,97
80	54,90	59,61	67,05	82,03	87,57	73,41
90	58,78	64,61	71,71	85,64	88,65	73,85

Tabla 2. Distribución de la recuperación por especie (CuX y CuX<sub>2</sub>) de acuerdo con la cinética de flotación, en función del pH

t, min	Recuperación, %											
	pH 4		pH 6		pH 7		pH 9		pH 11		pH 13	
	CuX <sub>2</sub>	CuX	CuX <sub>2</sub>	CuX	CuX <sub>2</sub>	CuX	CuX <sub>2</sub>	CuX	CuX <sub>2</sub>	CuX	CuX <sub>2</sub>	CuX
10	3,62	7,93	2,89	9,83	4,20	10,20	3,16	15,09	3,55	20,35	2,29	21,6
20	3,14	5,38	2,77	5,90	3,59	7,68	3,76	10,68	3,11	12,71	2,00	9,71
30	3,18	3,85	2,66	5,23	3,28	5,72	3,75	7,15	3,01	10,03	1,95	9,18
40	2,66	4,06	2,75	4,18	3,36	5,05	3,35	7,19	1,82	6,99	2,00	8,08
50	2,24	4,12	2,63	4,07	2,97	4,05	2,92	4,81	1,38	7,31	1,53	5,81
60	2,08	2,94	2,48	3,60	3,07	3,40	2,31	5,62	1,04	6,14	1,31	4,01
70	1,96	2,98	2,45	3,03	2,61	2,71	2,12	4,11	0,70	6,50	1,13	1,37

80	1,92	2,84	2,38	2,87	2,51	2,65	1,93	4,08	0,14	2,79	0,53	0,91
90	1,55	2,32	2,23	2,66	1,98	2,68	0,73	2,88	0,08	1,00	0,04	0,40
total	22,35	36,42	23,24	41,37	28,27	43,44	40,52	45,12	24,2	64,45	13,58	60,27

CuX- amilxantato de cobre(I)

CuX<sub>2</sub>-amilxantato de cobre(II)

Tabla 3. Datos del área superficial de burbuja Sb, mm y la constante cinética de flotación

t, min	pH 4		pH 6		pH 7		pH 9		pH 11		pH 13	
	Sb	k·10 <sup>-2</sup>	Sb	k·10 <sup>-2</sup>	Sb	k·10 <sup>-2</sup>						
10	72,93	4,17	78,40	4,62	81,82	5,29	90,18	6,85	116,43	8,19	117,19	9,28
20	69,34	3,03	72,06	3,08	78,74	4,06	86,87	5,30	112,92	5,16	115,09	4,24
30	68,65	2,48	70,70	2,80	77,12	3,21	79,58	4,69	111,80	4,29	114,65	4,01
40	68,39	2,37	68,55	2,44	76,21	2,98	78,06	4,55	109,89	3,79	112,92	3,29
50	68,13	2,24	68,44	2,36	75,44	2,48	77,39	2,37	109,36	3,70	112,26	2,77
60	66,91	1,75	67,21	2,13	74,14	2,28	76,40	2,33	108,83	3,30	112,08	1,93
70	66,47	1,72	66,96	1,91	73,11	1,86	76,21	1,90	108,17	2,54	111,39	0,92
80	66,23	1,66	66,67	1,79	72,82	1,80	75,44	1,79	106,76	1,01	110,97	0,49
90	65,79	1,34	66,52	1,74	72,29	1,62	74,01	1,25	106,51	0,37	110,84	0,15

Anexo 4.

Tabla 1. Matriz experimental codificada de los diseños experimentales de flotación

Matriz experimental codificada				
Nº	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	
1	-1	-1	-1	Para la flotación a partir de soluciones monocomponentes X <sub>1</sub> - J <sub>l</sub> , cm/s X <sub>2</sub> - J <sub>g</sub> , cm/s X <sub>3</sub> - Relación (Colector: Me)
2	-1	-1	0	
3	-1	-1	1	
4	-1	0	-1	
5	-1	0	0	Para la flotación a partir de soluciones multicomponentes X <sub>1</sub> - Relación (Colector: Me) X <sub>2</sub> - J <sub>g</sub> , cm/s X <sub>3</sub> - Concentración de espumante, mg/L
6	-1	0	1	
7	-1	1	-1	
8	-1	1	0	
9	-1	1	1	
10	0	-1	-1	
11	0	-1	0	
12	0	-1	1	
13	0	0	-1	
14	0	0	0	
15	0	0	1	
16	0	1	-1	
17	0	1	0	
18	0	1	1	
19	1	-1	-1	
20	1	-1	0	
21	1	-1	1	
22	1	0	-1	
23	1	0	0	
24	1	0	1	
25	1	1	-1	
26	1	1	0	
27	1	1	1	

Tabla 2. Remoción de cobre durante la flotación a partir de soluciones sintéticas monocomponentes

Nº	Remoción, $\xi$ %				Concentración residual de cobre, mg/L
	$\xi$ 1	$\xi$ 2	$\xi$ 3	$\xi$ medio	
1	95,45	97,43	96,78	96,55	2,137
2	80,42	79,68	80,30	80,13	12,317
3	59,93	60,63	59,54	60,03	24,779
4	88,07	88,74	91,25	89,35	6,601
5	55,11	55,17	55,28	55,19	27,784
6	34,48	34,18	34,27	34,31	40,728
7	70,65	70,15	70,46	70,42	18,340
8	47,51	47,71	46,55	47,26	32,701
9	36,44	36,40	36,91	36,58	39,318
10	85,19	85,49	85,26	85,31	9,106
11	61,69	62,71	62,34	62,25	23,407
12	51,35	49,67	49,31	50,11	30,932
13	90,12	90,14	89,92	90,06	6,163
14	60,15	60,52	60,47	60,38	24,564
15	57,41	56,99	55,54	56,65	26,879
16	94,95	94,92	94,86	94,91	3,156
17	58,38	60,39	58,67	59,15	25,329
18	36,17	36,31	35,74	36,08	39,635
19	99,90	98,87	98,80	99,19	0,502
20	65,16	66,38	65,28	65,61	21,324
21	59,87	60,32	64,67	61,62	23,796
22	98,99	99,13	98,92	99,02	0,612
23	66,01	66,23	66,74	66,33	20,877
24	62,91	62,29	63,44	62,88	23,014
25	88,58	88,08	88,61	88,42	7,178
26	71,56	72,70	73,20	72,49	17,058
27	67,56	67,65	68,25	67,82	19,952

Tabla 3. Resumen del análisis de regresión múltiple

Variable dependiente: Remoción , $\xi$ (Cu)				
	Estimado	Error <u>Standard</u>	T Estadístico	Valor P
Constante	68,4474	1,43463	47,7108	0,0000
Jl	6,27889	1,75706	3,57352	0,0020
Jg	-3,65833	1,75706	-2,08208	0,0511
R(C:Me)	-19,3161	1,75706	-10,9934	0,0000
Jl·Jg	8,88167	2,15195	4,12727	0,0006
Jl·R(C:Me)	2,58917	2,15195	1,20317	0,2437
Jg·R(C:Me)	-2,10333	2,15195	-0,977409	0,3406
Jl·Jg·R(C:Me)	-0,87125	2,63559	-0,330571	0,7446

Tabla 3.1. Análisis de varianza

	Suma de cuadrados	Df	Media de cuadrados	F-Ratio	P-Valor
Modelo	8752,77	7	1250,4	22,50	00000
Residual	1055,84	19	55,5706		
Total (Corr.)	9808,61	26			

$R^2$ - 89,24 %

$R^2$  (ajustado para d.f.) = 85,27 %

Error estándar de estimación = 7,45

Error medio absoluto = 5,74

Tabla 4. Resultados experimentales del diseño para el tratamiento por flotación de soluciones sintéticas multicomponentes.

N°	Remoción, $\xi$ %						
	Cu	Pb	Cd	Mn	Zn	Al	Fe
1	67,48	38,67	60,79	27,31	27,12	38,49	42,82
2	69,40	44,96	62,91	24,38	24,84	31,76	47,06
3	68,72	42,76	64,59	26,61	23,14	40,83	57,83
4	67,22	36,03	50,95	25,28	20,89	38,64	50,00
5	65,15	40,36	53,41	24,07	23,38	33,86	52,33
6	67,84	35,58	58,76	22,92	24,14	36,43	58,55
7	59,10	39,64	51,41	22,79	20,64	31,54	60,50
8	66,38	41,66	55,48	21,04	22,11	34,56	57,30
9	68,51	34,08	55,26	23,00	21,78	38,68	51,79
10	84,77	46,61	59,02	27,05	23,56	35,49	60,47
11	85,78	42,52	64,73	27,47	26,33	40,36	61,41
12	90,09	48,79	71,82	30,43	26,58	47,31	62,42
13	82,84	38,51	59,94	24,43	22,81	38,75	54,36
14	83,58	44,80	61,38	26,59	24,07	42,85	59,72
15	84,24	42,25	63,11	27,53	26,71	40,20	56,36
16	82,35	41,38	54,75	25,70	23,40	27,13	57,13
17	78,50	41,50	56,31	27,97	23,88	36,62	52,16
18	81,63	43,93	64,55	26,51	25,19	46,67	53,16
19	90,40	45,91	65,40	27,72	30,66	39,90	63,16
20	93,57	50,08	65,91	30,17	32,76	49,40	70,75
21	94,68	58,29	67,18	38,50	36,92	54,29	72,71
22	90,76	45,12	62,52	32,89	31,84	43,47	65,02
23	92,43	46,10	62,14	33,08	33,64	45,28	63,04
24	93,44	50,57	61,28	36,42	33,95	51,61	61,25
25	88,57	38,57	57,56	31,07	30,66	29,00	55,26
26	90,40	44,70	60,15	33,99	31,91	43,98	57,40
27	92,13	54,46	63,31	30,37	32,51	53,49	63,39

Tabla 5. Resumen del análisis de regresión múltiple de la remoción de cobre

Variable dependiente: Remoción, $\xi$				
	Estimado	Error Standard	T Estadístico	Valor P
Constante	80,7389	0,5899	136,8730	0,0000
R(C:Me)	12,5872	0,7225	17,4228	0,0000
Jg	-2,0733	0,7225	-2,8698	0,0098
C(Espumante)	1,5444	0,7225	2,1378	0,0457
R(C:Me)·Jg	0,3383	0,8848	0,3824	0,7064
R(C:Me)·C(Espumante)	-0,0617	0,8848	-0,0697	0,9452
Jg·C(Espumante)	0,1175	0,8848	0,1328	0,8958
R(C:Me)·Jg·C(Espumante)	-1,1113	1,0837	-1,0254	0,3180

Tabla 5.1. Análisis de varianza

	Suma de cuadrados	Df	Media de cuadrados	F-Ratio	P-Valor
Modelo	2 983,66	7	426,24	45,37	0,0000
Residual	178,504	19	9,39		
Total (Corr.)	3 162,17	26			

$R^2$ - 94,36 %

$R^2$  (ajustado para d.f.) = 92,28 %

Error estándar de estimación = 3,07

Error medio absoluto = 2,12

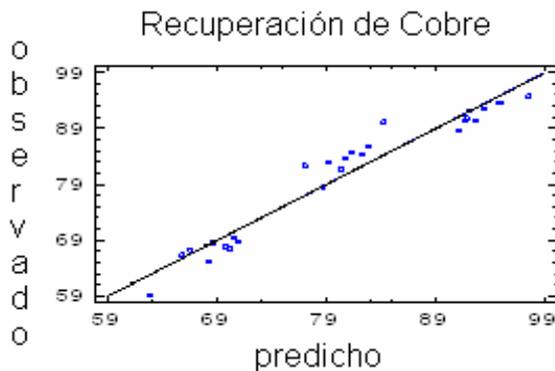


Tabla 6. Resumen del análisis de regresión múltiple

Variable dependiente: Remoción $\xi$ (Pb)				
	Estimado	Error Standard	T Estadístico	Valor P
Constante	43,6233	0,5361	81,3684	0,0000
R(C:Me)	4,4478	0,6566	6,77383	0,0000
Jg	-2,1483	0,6566	-3,2719	0,0040
C(Espumante)	2,2372	0,6566	3,4072	0,0030
R(C:Me)·Jg	-0,4617	0,8042	-0,5741	0,5726
R(C:Me)·C(Espumante)	2,9700	0,8042	3,6932	0,0015
Jg·C(Espumante)	-0,4808	0,8042	-0,5979	0,5570
R(C:Me)·Jg·C(Espumante)	1,6450	0,9849	1,6702	0,1113

Tabla 6.1. Análisis de varianza

	Suma de cuadrados	Df	Media de cuadrados	F-Ratio	P-Valor
Modelo	662,089	7	94,5842	12,19	0,0000
Residual	147,45	19	7,7605		
Total (Corr.)	809,539	26			

$R^2$ - 81,79 %

$R^2$  (ajustado para d.f.) = 75,08 %

Error estándar de estimación = 2,79

Error medio absoluto = 1,91

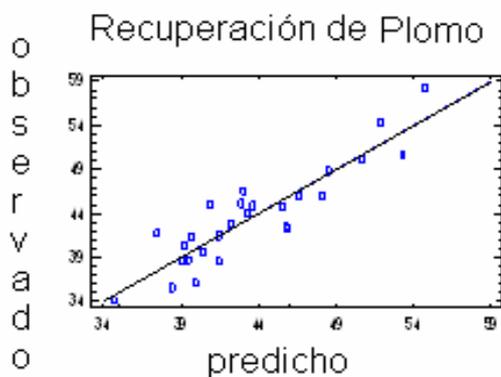


Tabla 7. Resumen del análisis de regresión múltiple

Variable dependiente: Remoción ,ξ (Cd)				
	Estimado	Error Standard	T Estadístico	Valor P
Constante	60,5417	0,5084	119,0850	0,0000
R(C:Me)	2,8840	0,6226	4,6318	0,0002
Jg	-3,5317	0,6226	-5,6721	0,0000
C(Espumante)	2,6404	0,6226	4,2406	0,0004
R(C:Me)·Jg	0,7215	0,7626	0,9461	0,3560
R(C:Me)·C(Espumante)	-0,7650	0,7626	-1,0031	0,3284
Jg·C(Espumante)	0,0856	0,7626	0,1122	0,9118
R(C:Me)·Jg·C(Espumante)	0,4889	0,9340	0,5234	0,6067

Tabla 7.1. Análisis de varianza

	Suma de cuadrados	Df	Media de cuadrados	F-Ratio	P-Valor
Modelo	514,99	7	73,57	10,54	0,0000
Residual	132,59	19	6,98		
Total (Corr.)	647,58	26			

$R^2$ - 79,53 %

$R^2$  (ajustado para d.f.) = 71,98 %

Error estándar de estimación = 2,64

Error medio absoluto = 1,66

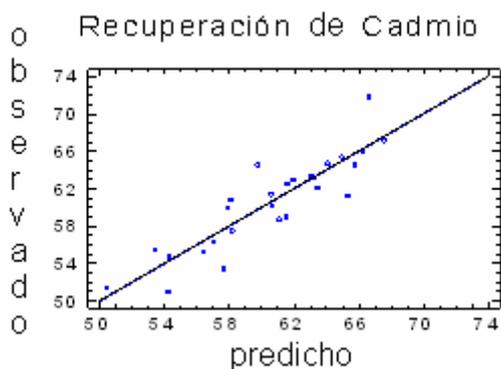


Tabla 8. Resumen del análisis de regresión múltiple

Variable dependiente: Remoción $\xi$ (Mn)				
	Estimado	Error Standard	T Estadístico	Valor P
Constante	27,9739	0,3220	86,8720	0,0000
R(C:Me)	4,2668	0,3944	10,8188	0,0000
Jg	-0,9556	0,3944	-2,4229	0,0256
C(Espumante)	1,0043	0,3944	2,5465	0,0197
R(C:Me)·Jg	0,8763	0,4830	1,8141	0,0855
R(C:Me)·C(Espumante)	1,3712	0,4830	2,8387	0,0105
Jg·C(Espumante)	-1,0953	0,4830	-2,2675	0,0352
R(C:Me)·Jg·C(Espumante)	-1,5473	0,5916	-2,6155	0,0170

Tabla 8.1. Análisis de varianza

	Suma de cuadrados	Df	Media de cuadrados	F-Ratio	P-Valor
Modelo	427,61	7	61,09	21,82	0,0000
Residual	53,19	19	2,80		
Total (Corr.)	480,80	26			

$R^2$ - 88,94 %

$R^2$  (ajustado para d.f.) = 84,86 %

Error estándar de estimación = 1,67

Error medio absoluto = 1,24

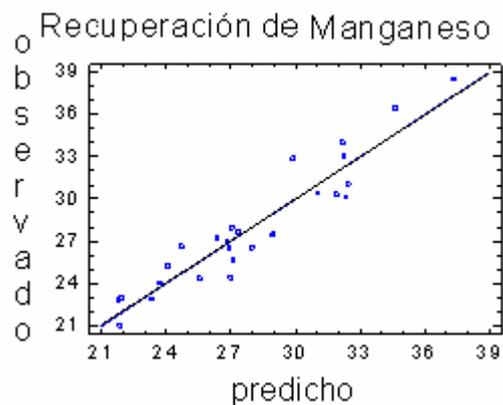


Tabla 9. Resumen del análisis de regresión múltiple

Variable dependiente: Remoción, $\xi$ (Zn)				
	Estimado	Error Standard	T Estadístico	Valor P
Constante	26,8676	0,3940	68,1889	0,0000
R(C:Me)	4,8234	0,4826	9,9952	0,0000
Jg	-1,1023	0,4826	-2,2843	0,0340
C(Espumante)	1,0750	0,4826	2,2277	0,0382
R(C:Me)·Jg	0,4412	0,5910	0,7464	0,4645
R(C:Me)·C(Espumante)	0,8173	0,5910	1,3829	0,1827
Jg·C(Espumante)	-0,0439	0,5910	-0,0743	0,9415
R(C:Me)·Jg·C(Espumante)	-1,1898	0,7239	-1,6436	0,1167

Tabla 9.1. Análisis de varianza

	Suma de cuadrados	Df	Media de cuadrados	F-Ratio	P-Valor
Modelo	483,14	7	69,02	16,47	0,0000
Residual	79,64	19	4,19		
Total (Corr.)	562,79	26			

$R^2$ - 85,85 %

$R^2$  (ajustado para d.f.) = 80,63 %

Error estándar de estimación = 2,05

Error medio absoluto = 1,50

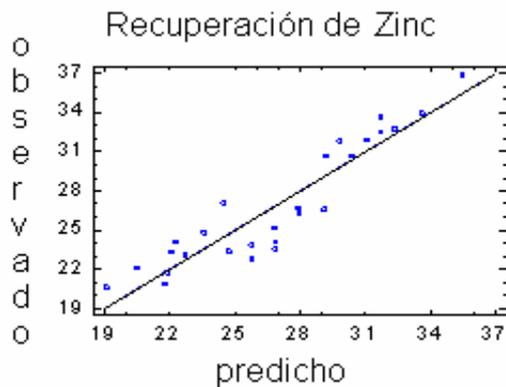


Tabla 10. Resumen del análisis de regresión múltiple

Variable dependiente: Remoción , $\xi$ (Al)				
	Estimado	Error Standard	T Estadístico	Valor P
Constante	40,3922	0,6610	61,1059	0,0000
R(C:Me)	4,7572	0,8096	5,8762	0,0000
Jg	-2,0089	0,8096	-2,4814	0,0226
C(Espumante)	4,8389	0,8096	5,9770	0,0000
R(C:Me)·Jg	-0,9017	0,9915	-0,9094	0,3745
R(C:Me)·C(Espumante)	3,3125	0,9915	3,3408	0,0034
Jg·C(Espumante)	1,8850	0,9915	1,9011	0,0726
R(C:Me)·Jg·C(Espumante)	0,6625	1,2144	0,5456	0,5917

Tabla 10.1. Análisis de varianza

	Suma de cuadrados	Df	Media de cuadrados	F-Ratio	P-Valor
Modelo	1 089,05	7	155,58	13,19	0,0000
Residual	224,15	19	11,80		
Total (Corr.)	1 313,20	26			

$R^2 = 82,93 \%$

$R^2$  (ajustado para d.f.) = 76,642 %

Error estándar de estimación = 3,43

Error medio absoluto = 2,36

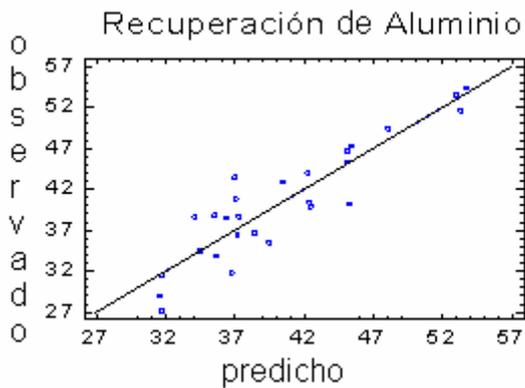


Tabla 11. Resumen del análisis de regresión múltiple

Variable dependiente: Remoción $\xi$ (Fe)				
	Estimado	Error Standard	T Estadístico	Valor P
Constante	58,0500	0,5851	99,2100	0,0000
R(C:Me)	5,2111	0,7166	7,2717	0,0000
Jg	-1,6967	0,7166	-2,3676	0,0287
C(Espumante)	1,5967	0,7166	2,2280	0,0382
R(C:Me)·Jg	-4,3708	0,8777	-4,9800	0,0001
R(C:Me)·C(Espumante)	-0,0783	0,8777	-0,0893	0,9298
Jg·C(Espumante)	-2,5883	0,8777	-2,9491	0,0082
R(C:Me)·Jg·C(Espumante)	2,7875	1,0749	2,5932	0,0178

Tabla 11.1. Análisis de varianza

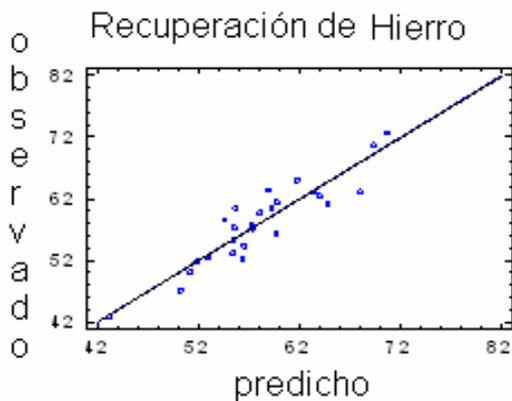
	Suma de cuadrados	Df	Media de cuadrados	F-Ratio	P-Valor
Modelo	958,39	7	136,91	14,81	0,0000
Residual	175,64	19	9,24		
Total (Corr.)	1 134,02	26			

$R^2$ - 84,51 %

$R^2$  (ajustado para d.f.) = 78,81 %

Error estándar de estimación = 3,04

Error medio absoluto = 2,03



## Anexo 5

### Procedimiento para la estimación del coste capital de una instalación basada en costes de capital de los equipos principales.

La técnica se basa en el cálculo de coste a partir de la selección de la característica constructiva principal del equipo, X.

$$\text{Coste} = a(X)^b \quad (1)$$

Los coeficientes a y b son constantes para un rango de X determinado.

Se determina el coste de la nueva instalación por medio de la regla de los seis décimos si se conoce la capacidad y coste de una instalación determinada y la capacidad requerida por la nueva instalación, según la ecuación 2.

$$\left( \frac{\text{Coste 1}}{\text{Coste 2}} \right) = \left( \frac{\text{Capacidad 1}}{\text{Capacidad 2}} \right)^{0,6} \quad (2)$$

El mismo se actualiza mediante los índices de coste, ecuación 3.

$$\text{Coste actual} = \text{Coste antiguo} \left( \frac{\text{Índice de coste actual}}{\text{Índice de coste antiguo}} \right) \quad (3)$$

Existen varios tipos de índices de coste para determinar la actualización de los costes entre los que se encuentran el índice de construcción de refinería Wilson, el índice de coste de construcción de planta Chemical Engineering, el índice de construcción Engineering News-Record (ENR) y el índice de coste Marshall & Swift (para la minería y procesamiento). La selección del tipo de índice se realiza en correspondencia con el proceso que se lleva a cabo, en este caso se escoge el último.

El índice de coste MS (mining-milling) para el último trimestre del 2009 es de 1 548,1 ([www.che.com](http://www.che.com)). La estimación del coste preliminar de capital fijo de la planta se realiza a través del método de ratio de coste de los componentes de la planta, el cual parte del coste total de los equipos principales.