

PSY. T-13/AM

UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE CIENCIAS



Departamento de Ingeniería Química

AGENTES DE SUPERFICIE ANIÓNICOS EN
LA FLOTACIÓN DE CELESTINA Y CALCITA.

TESIS DOCTORAL

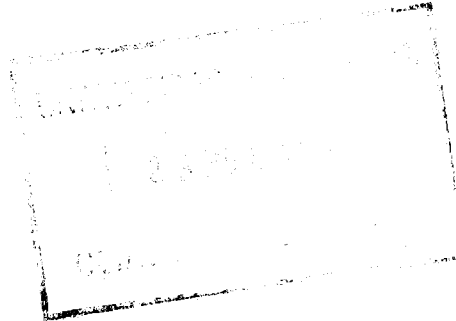
Antonio Gálvez Borrego

Febrero 1993

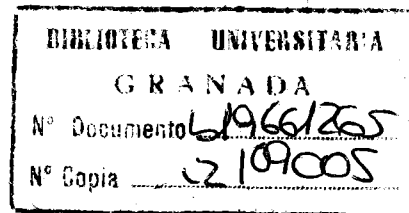
UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha _____
ENTRADA NUM. 2554

T
12
103



AGENTES DE SUPERFICIE ANIÓNICOS EN
LA FLOTACIÓN DE CELESTINA Y CALCITA.



TESIS DOCTORAL

Antonio Gálvez Borrego

Febrero 1993

AGENTES DE SUPERFICIE ANIÓNICOS EN
LA FLOTACIÓN DE CELESTINA Y CALCITA.

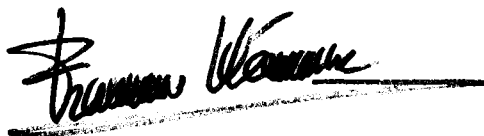
Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor en Ciencias, Sección de Químicas, dentro del Programa de Doctorado del Departamento de Ingeniería Química "Tecnología Bioquímica y Agroalimentaria" (Bienio 1987-89).

Granada, 23 de noviembre de 1993



Fdo.: Antonio Gálvez Borrego

EL DIRECTOR DE LA TESIS



Fdo.: Dr. D. Francisco Hernáinz Bermúdez de Castro
Profesor Titular de Ingeniería Química.

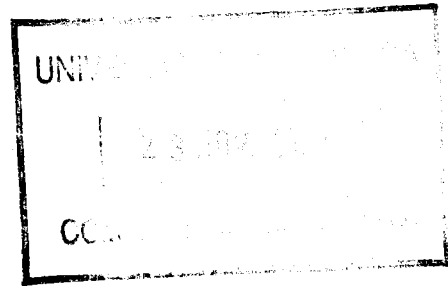
Quiero expresar mi más sincero agradecimiento:

Al profesor Dr. D. Francisco Hernáinz Bermúdez de Castro, bajo cuya dirección se ha efectuado el presente trabajo y que sin su ayuda y estímulo no hubiera sido posible el mismo.

A la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía por la ayuda económica realizada al grupo de investigación *Flotación* que ha posibilitado la creación de la infraestructura básica.

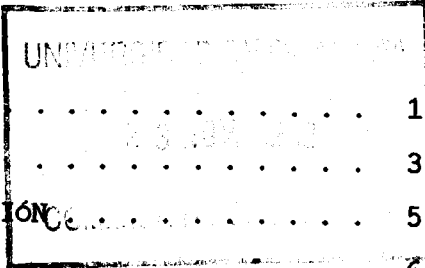
A la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT) por la contribución económica al Proyecto 0413.0 que ha permitido la adquisición del material complementario para realizar esta investigación.

A los compañeros del grupo de investigación y al resto de miembros del Departamento de Ingeniería Química.



**a Milagros
a mis padres**

INDICE



- 1. INTRODUCCIÓN 1
 - 1.1 ANTECEDENTES 3
 - 1.2 CONCENTRACIÓN DE SÓLIDOS POR FLOTACIÓN 5
 - 1.3 ELEMENTOS DE FLOTACIÓN 6
 - 1.3.1 Acondicionamiento 8
 - 1.3.2 Colección 8
 - 1.3.3 Espumación 12
 - 1.3.4 Activación y depresión 13
 - 1.4 MECANISMO DE LA ACCIÓN DEPRESORA 14
 - 1.5 EFECTO DE LAS PRINCIPALES VARIABLES EN LA CONCENTRACIÓN POR FLOTACIÓN 17
 - 1.5.1 Estructura química del colector 18
 - 1.5.2 Concentración de colector 18
 - 1.5.3 Efecto del pH 19
 - 1.5.4 Aireación 21
 - 1.5.5 Tiempo de flotación 22
 - 1.5.6 Temperatura 23
 - 1.5.7 Densidad de pulpa 24
 - 1.5.8 Fuerza iónica 24
 - 1.5.9 Tamaño de las partículas sólidas 25
 - 1.6 AGENTES DE SUPERFICIE 27
 - 1.6.1 Estructura química y comportamiento 27
 - 1.6.2 Clasificación de los agentes de superficie 28
 - 1.7 PROPIEDADES FÍSICAS DEL BAÑO DE FLOTACIÓN 30
 - 1.8 JUSTIFICACIÓN Y PLAN DE TRABAJO 32
- 2. TÉCNICA EXPERIMENTAL 37
 - 2.1 PREPARACIÓN DE LAS DISOLUCIONES 39
 - 2.2 DETERMINACIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL 40
 - 2.2.1 Aparato y técnica 40
 - 2.3 PREPARACIÓN DE LOS MINERALES 41
 - 2.4 DESCRIPCIÓN DE LA INSTALACIÓN DE FLOTACIÓN 42

2.5 MEDIDA DEL CAUDAL DE LA FASE GASEOSA	45
2.6 MÉTODO EXPERIMENTAL	46
3. RESULTADOS EXPERIMENTALES	51
3.1 TENSIÓN SUPERFICIAL DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS	53
3.2 FLOTACIÓN DE MINERALES	63
3.2.1 Recuperación de celestina	63
3.2.2 Recuperación de calcita	98
4. INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS	131
4.1 ESTUDIO DE LA INTERFASE AIRE-DISOLUCIÓN	133
4.1.1 Introducción	133
4.1.2 Tensión superficial de disoluciones acuosas de oleato sódico	135
4.1.2.1 Efecto del pH	135
4.1.2.2 Efecto de la concentración de agente . . .	143
4.1.3 Tensión superficial de disoluciones acuosas de lauril sulfato sódico	147
4.1.3.1 Efecto del pH	147
4.1.3.2 Efecto de la concentración de agente . . .	154
4.1.4 Tensión superficial de disoluciones acuosas de lauril sulfonato sódico	157
4.1.4.1 Efecto del pH	157
4.1.4.2 Efecto de la concentración de agente . . .	164
4.1.5 Isotermas de adsorción	167
4.1.5.1 Oleato sódico	168
4.1.5.2 Lauril sulfato sódico	172
4.1.5.3 Lauril sulfonato sódico	177
4.1.6 Ecuación de estado	184
4.1.7 Energía libre estándar de adsorción	207
4.1.8 Influencia de la temperatura sobre la tensión	

superficial	217
4.2 FLOTACIÓN DE CELESTINA Y CALCITA	228
4.2.1 Introducción	228
4.2.2 Oleato sódico como colector en la flotación de celestina. Influencia de la temperatura, pH y concentración del agente	230
4.2.2.1 Efecto del quebracho como depresor	237
4.2.2.2 Efecto del metasilicato sódico como depresor	247
4.2.3 Oleato sódico como colector en la flotación de calcita. Influencia de la temperatura, pH y concentración del agente	253
4.2.3.1 Efecto del quebracho como depresor	260
4.2.3.2 Efecto del metasilicato sódico como depresor	265
4.2.4 Lauril sulfato sódico como colector en la flota- ción de celestina. Influencia de la temperatura, pH y concentración del agente	270
4.2.4.1 Efecto del quebracho como depresor	276
4.2.4.2 Efecto del metasilicato sódico como depresor	280
4.2.5 Lauril sulfato sódico como colector en la flota- ción de calcita. Influencia de la temperatura, pH y concentración del agente	285
4.2.5.1 Efecto del quebracho como depresor	289
4.2.5.2 Efecto del metasilicato sódico como depresor	294
4.2.6 Lauril sulfonato sódico como colector en la flota- ción de celestina. Influencia de la temperatura, pH y concentración del agente	298
4.2.6.1 Efecto del quebracho como depresor	301
4.2.6.2 Efecto del metasilicato sódico como	

depresor	302
4.2.7 Lauril sulfonato sódico como colector en la flota- ción de calcita. Influencia de la temperatura, pH y concentración del agente	309
4.2.7.1 Efecto del quebracho como depresor	313
4.2.7.2 Efecto del metasilicato sódico como depresor	317
5. CONCLUSIONES	323
6. NOMENCLATURA	331
7. BIBLIOGRAFÍA	335

1. INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES

Los minerales de importancia industrial se encuentran sólo muy raras veces en la naturaleza en los grados de pureza que su utilización práctica exige, pues casi sin excepción forman mezclas físicas con otras sustancias carentes de valor. Por ello es necesario proceder a la separación de estas sustancias desprovistas de valor, por métodos físicos si es posible y, si no, recurriendo a procedimientos químicos.

Dentro de los métodos físicos de concentración de minerales, Taggart (1966), se encuentran: la concentración eléctrica, separación por gravedad, clasificación hidráulica, concentración por líquidos densos, concentración por sacudidas, flotación, etc. De todas ellas, y sin lugar a dudas, la flotación es el más extendido de estos procedimientos ya que actualmente un 80% de los minerales que se concentran son tratados por esta técnica, que puede ser, además, considerada de bajo coste industrial.

El desarrollo de la flotación ha ampliado considerablemente su campo de aplicación a partículas sólidas de muy diversa índole, aparte de su tradicional uso en la concentración de partículas minerales. En este sentido se han logrado muy buenos resultados en la separación y concentración de residuos de tipo inorgánico, precipitados, microorganismos y proteínas, Fuerstenau (1976). Igualmente se investigan nuevos agentes químicos que mejoren la técnica y amplíen su uso a otros sólidos; así mismo ha cobrado interés, en base a criterios económicos, el control por flotación de partículas sólidas extremadamente finas que suelen aparecer en diversos procesos industriales, Somasundaran (1980).

Sin embargo, la separación por flotación de minerales como ce-

lestina (SrSO_4), fluorita (CaF_2), apatito ($\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)$) o scheelita (CaWO_4) de otros semejantes como la calcita es extremadamente compleja debido a la estrecha similitud entre sus propiedades físico-química, Hanna y Somasundaran (1976). Tanto las antes citadas como la calcita (CaCO_3) pertenecen al tipo de minerales considerados como *ligeramente solubles* y su respuesta a la flotación, en condiciones normales, es muy semejante. Ello obliga al uso de agentes químicos denominados *depresores* que actúan generalmente sobre el componente menos valioso, en esta investigación calcita, impidiendo su flotación mediante un mecanismo aún no totalmente esclarecido.

Desde un punto de vista económico la celestina es un mineral de extraordinaria importancia por las diversas aplicaciones de los productos que de ella se derivan. Así cabe destacar su empleo en la industria de vidrios especiales, cerámicas para revestimientos especiales, aditivos en pinturas de alta estabilidad térmica, cristales para la industria electrónica, combustible en cohetes espaciales, etc.

En los últimos años se ha dedicado un gran interés al estudio de las mineralizaciones de celestina y otros minerales de estroncio como estroncianita (SrCO_3), tanto por las interesantes aplicaciones antes aludidas como por la relativa escasez de yacimientos importantes. En España el más importante es el de Montevives situado en Las Gubias (Granada), considerado como el segundo yacimiento de celestina más importante del mundo, después del existente en San Agustín (México). La elevada riqueza de este yacimiento lo hace único en su género, permitiendo en muchos casos, su explotación directa sin ulterior tratamiento.

Sin embargo, existen otros yacimientos como el de Escúzar y el de la Atalaya de la Malahá, ambos en Granada, y otros en la depresión

del Guadalquivir en Jaén en los que la riqueza no es tan elevada, por lo que para ajustarse a las normas metalúrgicas sería necesario un enriquecimiento del mineral (celestina y estroncianita) de la ganga, principalmente calcárea, que le acompaña. En este sentido, y como se desprende de una reciente revisión bibliográfica efectuada, son casi nulas las publicaciones existentes sobre este tema, no sólo a nivel nacional, con la excepción del trabajo realizado por M. Cabrerizo en 1986, sino también a nivel mundial, sobre todo en lo referente a Occidente. Así pues, mientras la mineralogía y mineralogénesis de estos yacimientos están básicamente bien estudiadas, no hay apenas referencias a la concentración de la mena por flotación para su posterior aprovechamiento industrial, a pesar del interés del tema.

Por otra parte, el conocimiento de la variación de las propiedades físicas del baño de flotación, en el que se lleva a cabo la concentración del mineral, por la adición de determinados agentes de superficie, es también de gran importancia, desde el punto de vista de los fenómenos de mojado y estabilidad de espumas.

1.2 CONCENTRACIÓN DE SÓLIDOS POR FLOTACIÓN

La flotación es una Operación Básica que tiene por objeto la separación entre especies de una mezcla de partículas finamente divididas, basándose en la adhesión selectiva de burbujas de gas a una o varias especies, cuando la mezcla está sumergida en agua.

Debido a las distintas propiedades superficiales de los cuerpos sólidos, Sutherland y Wark (1955), unos adsorben con más facilidad la fase acuosa, se mojan perfectamente y se hunden en ella; otros, en

cambio, adsorben preferentemente gas quedando recubiertos total o parcialmente por esta fase. En este caso, la densidad del conjunto sólido-gas es inferior a la del agua, por lo que dicho conjunto flota, formando sobre la superficie del líquido una *espuma mineralizada*.

La fuerza de separación entre partículas se originan, Taggart (1966), en las diferencias de energía interfaciales fluido-sólido. Así mismo, una partícula sólida se liga a una burbuja de gas y flota si el cambio en la entalpía libre favorece la sustitución de una interfase sólido-líquido por una sólido-gas, Morales (1977). Posteriormente, para efectuar los desplazamientos que conducen a la separación final, intervienen la fuerza de la gravedad y la resistencia del fluido que actúan en sentidos opuestos, y que, en algunos casos, se complementan por fuerzas mecánicas cuya dirección es sensiblemente horizontal.

En un sistema de varios componentes, las burbujas de aire dentro del agua, se adhieren únicamente a las partículas hidrófobas. Por tanto, lo característico de la flotación por espuma consiste en producir superficies de tipo hidrófobo en aquellas partículas que no las posean.

Dentro de la flotación por espuma pueden distinguirse dos modos de actuación perfectamente definidos: *flotación colectiva*, que separa las especies valiosas de la ganga, y *flotación diferencial*, que separa minerales metálicos entre sí, una vez eliminada la ganga.

1.3 ELEMENTOS DE FLOTACIÓN

La flotación es el más moderno, eficaz, y de mayor aplicación, aunque también en muchos aspectos el más complejo, de todos los méto-

dos de concentración. Esta complejidad reside en el número de factores que afectan al proceso; pueden citarse entre los más significativos los siguientes, Hernáinz (1976),: clase de sólido, tamaño de partícula, agentes de superficie y su concentración, pH, alteraciones superficiales, tiempos de flotación y acondicionamiento, caudal de aireación, etc. Incluso, cuando se trata de concentrar minerales, existen determinadas influencias, probablemente relacionadas con el origen mineralógico de las especies, que dificultan la operación, pues especies químicas iguales pueden ofrecer respuestas diferentes a este tratamiento.

Además, los distintos mecanismos de origen físico y químico que intervienen en la flotación no son aún lo suficientemente conocidos, Somasundaran y Grieves (1975).

La separación de partículas sólidas por flotación comprende una serie de operaciones que, de forma general, se realizan por este orden:

- 1.- molienda y tamizado del sólido
- 2.- ajuste de la densidad de pulpa
- 3.- adición de reactivos
- 4.- agitación
- 5.- aireación
- 6.- retirada de la espuma mineralizada

Un análisis de la operación pone de manifiesto que la parte fundamental del procedimiento es la adherencia selectiva de burbujas de aire sobre superficies sólidas hidrófobas, ello sin restarle importancia a otra serie de factores. Normalmente, al tratamiento preselección se le denomina *acondicionamiento*; al recubrimiento selectivo se le llama *coleccion*; a la introducción de aire, *aireación*; la adheren-

cia de burbujas, espumación y retirada de espumas mineralizadas se agrupan bajo el término general de *espumación*, Taggart (1966).

Algunos agentes químicos externos pueden actuar de la siguiente manera: unos activan la flotación de un sólido que en ciertas condiciones no respondería al tratamiento; mientras que otros, por el contrario, evitan la acción del colector. El primer caso se denomina *activación*, y el segundo *depresión*.

1.3.1 ACONDICIONAMIENTO

Debido a la importancia de las condiciones superficiales de los sólidos, Sisley (1952), y a la necesidad de que las burbujas de aire mantengan a las espumas, la flotación se realiza con sustancias finamente pulverizadas en tamaños que van desde 40 a 350 mallas, pudiendo llegar, incluso a 600 mallas. Una vez trituradas hasta el tamaño apropiado, las partículas se llevan hasta un depósito provisto de agitación donde se recubren con los reactivos de flotación adecuados. Después de un cierto tiempo de agitación, que oscila entre 1 y 15 minutos, Booth y Freyberger (1962), se consigue que el reactivo forme una película continua sobre el sólido. Una parte de esa película puede formarse durante la trituración, si se agrega en ella una porción de reactivo, Gaudin (1957).

1.3.2 COLECCIÓN

Los minerales, o partículas sólidas en general, no suelen ser hidrófobos, aunque pueden adquirir esta propiedad; solamente en algu-

nos casos, como en el de los sulfuros, tienen hidrofobicidad natural, Fuerstenau y Sabacky (1981).

Cuando se desea conferir hidrofobicidad a un sólido se recurre a la adición de un agente de superficie, denominado *colector*, para que se adsorba en la superficie del mismo mediante unión tipo químico, físico o mixto.

El colector posee una parte polar y otra no polar en su molécula; la porción polar queda sobre la superficie del sólido mientras que la porción no polar se orienta hacia la solución, dando de este modo hidrofobicidad a la partícula.

Existe una gama muy amplia de colectores, así, por ejemplo, se usan los alquilxantatos para los sulfuros; los ácidos grasos de cadenas largas y sus jabones para fosfatos, óxidos de hierro y sulfuros óxidos; las aminas de cadena larga para el cuarzo y feldespato; etc.

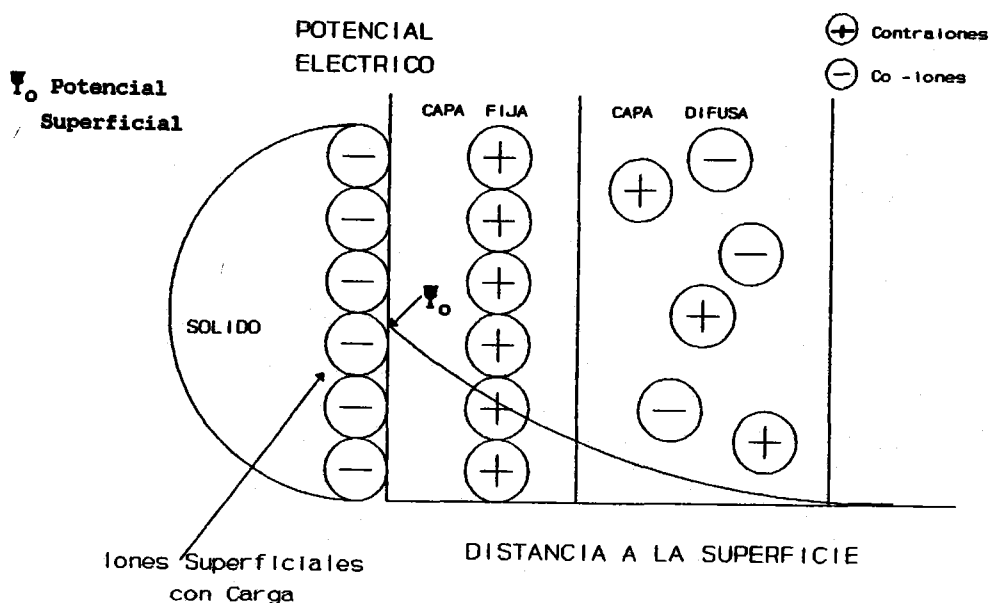
Los xantatos se unen a la superficie de los sulfuros mediante fuerzas de tipo químico, resultantes de la reacción entre el extremo polar del colector y dicha superficie, Gutiérrez (1973). Un mecanismo análogo de enlace con la superficie de la fluorita presenta el dodecilsulfato sódico, encontrándose en este caso la adsorción fuertemente afectada por la presencia de iones calcio e impurezas en la disolución, Mielozarski y col. (1983).

Otros colectores tales como las aminas, sulfatos y sulfonatos son adsorbidos sobre las superficies sólidas debido a fuerzas electrostáticas de atracción que se originan en el extremo polar del colector y la carga superficial del sólido, Fuerstenau y col. (1964).

El conocimiento de la naturaleza eléctrica de la interfase sólido-

do-disolución tiene gran importancia puesto que las fuerzas electrostáticas son la causa básica de la adsorción selectiva de los colectores en un número considerable de casos. Esta naturaleza eléctrica es el resultado de disolución de iones, o bien de la hidrólisis de determinadas especies, seguida de disociación por el efecto del pH, Somasundaran (1975).

El potencial eléctrico de la superficie de una partícula, que para la mayoría de los sólidos en sistemas acuosos es negativo, se denomina *potencial de superficie*. Por ello, debido a la carga superficial son atraídos hacia la superficie de la partícula iones de signo opuesto, llamados *contraiones*. La capa de contraiones se denomina *capa fija o compacta*. De la capa fija hacia fuera se extiende la *capa difusa* formada por contraiones y co-iones (iones del mismo signo que los que determinan el potencial de superficie). Por razones de neutralidad, la carga total de los iones que determinan el potencial debe de ser igual a la carga total de las capas fija y difusa. Estas dos capas, adyacentes a la superficie, comprenden la *doble capa eléctrica*, cuya esquema se representa en la siguiente figura:



Cuando una partícula se mueve en un líquido, tiene lugar un corte en un plano exterior a los iones de la capa fija, es decir, solamente se mueven con la partícula estos iones, con lo que la carga superficial sólo se neutralizará parcialmente. La partícula se desplazará en el líquido con un potencial equivalente al potencial del plano de deslizamiento, que se conoce como *potencial electrocinético* o *potencial zeta*, González (1983).

Se considera que el potencial de la doble capa es cero cuando la carga superficial es cero; a esta condición se le llama punto de carga cero (PZC), punto de carga nula (PCN) o punto isoeléctrico (IEP), y constituye una característica muy importante ya que la adsorción de iones depende de la carga superficial y ésta, a su vez, se encuentra muy influenciada por el pH. El punto de carga cero se afecta de forma apreciable por la presencia de impurezas, Parks (1965), pretratamientos y métodos de almacenamiento, y pH, Kulkarni y Somasundaran (1972).

Para explicar la adsorción del colector sobre el sólido se han propuesto una serie de mecanismos que justifican en mayor o menor grado los resultados que se obtienen en la práctica. En este sentido es de destacar el elevado número de publicaciones sobre este tema, Aplan y Fuerstenau (1984), Prabhakar y Khangaonkar (1982), Kulkarni y Somasundaran (1975), Lin y Somasundaran (1971), Rogers y Schulman (1957), etc.

Para la fluorita, por ejemplo, se ha analizado la adsorción de oleato sódico sobre ella en disoluciones alcalinas y neutras, determinándose que existen enlaces químicos entre el colector y el mineral, Hall y col. (1970) y Lovell y col. (1974); este enlace es lo suficientemente fuerte para vencer las fuerzas de repulsión electrostáticas. En disoluciones ácidas el ácido oleico formado se desprendería debido

a su baja solubilidad.

El oleato se adsorbe físicamente en la superficie del sólido por medio de fuerzas de van der Waals y de tipo culombiano, además de la adsorción química mencionada anteriormente; sin embargo, los minerales que contienen gran cantidad de oleato adsorbido físicamente o no flotan o lo hacen débilmente, mientras que con una alta proporción de oleato quimisorbido se obtiene un mineral muy hidrófobo, fácilmente flotable, Morales (1977).

Sin embargo, como indica Somasundaran (1975), se ha investigado ampliamente la adsorción de colector sobre las partículas sólidas, pero se ha descuidado notablemente el papel de las especies colectoras adsorbidas sobre las burbujas de aire, a pesar de que en algunos casos se ha comprobado que la adsorción de colector en la interfase gas-líquido puede ser, durante algún tiempo, más alta que en la interfase líquido-sólido.

1.3.3 ESPUMACIÓN

Un *espumante* es un agente surfactante no iónico, generalmente de muy baja solubilidad en agua, que se adiciona al baño de flotación para que las espumas formadas por aireación sean estables. La estabilidad de dichas espumas se consigue por la disminución en la tensión superficial, provocada por la presencia del espumante; normalmente se emplean los homólogos del fenol, algunos alcoholes alifáticos, el aceite de pino destilado (terpineol) y los cresoles.

Schulman y Leja (1954) y Leja (1957) han comprobado que los espumantes, independientemente de su acción estabilizante de espumas,

pueden emigrar desde la superficie de la burbuja hacia las partículas sólidas y coadsorberse sobre ellas conjuntamente con el colector. Esta adsorción de espumante puede mejorar la flotación, posiblemente porque las moléculas iónicas de colector, protegen al mismo de repulsiones de otros iones, Fuerstenau y Yamada (1962).

En su forma más simple, la espumación implica introducción de gas, normalmente aire, aunque puede ser cualquier otro gas, en el baño de flotación y reposo de la superficie del mismo, para que las burbujas que se van agrupando sobre ella (espumas mineralizadas) no se rompan por los esfuerzos mecánicos.

1.3.4 ACTIVACIÓN Y DEPRESIÓN

El modificar la superficie de las partículas mediante determinados agentes, mejora la selectividad de la flotación. El término *modificar la superficie* se emplea en su más amplio sentido, pues incluye tanto la adsorción como la interacción iónica de estos agentes en/o cerca de la superficie del sólido. Para que el agente modificador sea efectivo debe adherirse selectivamente a una especie concreta o grupos de especies. El resultado puede entonces ser tanto la *activación* como la *depresión* del sólido cuya superficie se ha modificado, Dow Chemical Company (1970).

Los activadores mejoran la flotación de las partículas por los colectores, hasta el extremo, incluso, de no producirse la flotación si no está presente. El calcio es un activador de la flotación del cuarzo con oleato sódico, a la vez que es un depresor de la pirita cuando se emplean xantatos como colectores. En otros casos los colec-

tores y activadores reaccionan dando productos de baja solubilidad que favorecen la flotación, Fuerstenau (1975).

Con una acción contraria a los activadores los agentes depresores impiden la adsorción del colector por la superficie de los minerales y elevan su humectación.

1.4 MECANISMO DE LA ACCIÓN DEPRESORA

Dudenhov y col. (1980) consideran que el mecanismo de la acción depresora de los diversos agentes en la superficie del mineral puede ser debido a: desplazamiento del ion colector; reducción o impedimento de la adsorción del colector; enlace del depresor con la superficie mineral y con la pulpa; formación con el colector de un compuesto poco soluble; creación en el mineral de recubrimientos que dificultan el contacto con la burbuja de aire; disolución de la superficie mineral y separación de los iones que activan la flotación del mineral, o disolución y eliminación del colector quimiadsorbido.

La primera etapa de interacción de la superficie mineral con los depresores es determinada principalmente por las fuerzas electrostáticas. Para la adherencia de los depresores en la misma superficie son necesarios los enlaces de quimiadsorción.

Existen en el interior del baño de flotación un equilibrio dinámico entre la superficie mineral y la fase líquida. Este equilibrio se perturba por la presencia del depresor. Al excederse el producto de solubilidad se forman compuestos insolubles en la mayoría de los casos en forma de micelas. La interacción con el agua de los iones, moléculas y micelas, formadas al disolverse parcialmente los minerales,

determina la composición de los compuestos superficiales y, como consecuencia, el resultado de la flotación de uno u otro mineral.

Según Eigeles (1957), las interacciones de los depresores con los minerales en un baño de flotación pueden ser atribuidas a los siguientes efectos:

- 1.- Efectos del modificador directamente sobre las propiedades del mineral, como carga superficial y capacidad de adsorción
- 2.- Reducción en la adsorción del colector por el sólido
- 3.- Efecto en la disolución química del sólido en la pulpa
- 4.- Efecto en los procesos de espumación.

Así mismo, existe un elevado número de productos o sustancias que pueden ser consideradas como agentes depresores; en este sentido Hanna y Somasundaran (1976) los clasifican en dos grandes grupos, inorgánicos y orgánicos.

Depresores inorgánicos

Hay numerosos compuestos inorgánicos que pueden ser considerados como depresores de minerales, entre ellos el cianuro sódico, cal, sulfatos, cromatos, permanganatos, fosfatos, polifosfatos, fluoruros, ácidos inorgánicos, etc. Sin embargo, el metasilicato sódico es probablemente el depresor más usado en los minerales de tipo no sulfuro y se emplea para deprimir cuarzo así como calcita, ya que su presencia ocasiona una disminución en la adsorción de colectores, sobre todo de tipo ácido graso, sobre la superficie de la calcita impidiendo su flotación, Klassen y Mokrousov (1963).

El metasilicato sódico a concentraciones relativamente bajas actúa como un activador en la flotación de apatito, cerusita y mala-

quita. Esto se atribuye a la interacción de los silicatos con cationes polivalentes formando compuestos insolubles e impidiendo por tanto su interferencia en la flotación. Sin embargo Belash y Pugina (1946) observan un aumento en la acción depresora del metasilicato en minerales cálcicos como fluorita, calcita, scheelita y apatito.

Depresores orgánicos

Los depresores orgánicos como almidón, tanino, quebracho y dextrina se usan desde hace mucho tiempo para aumentar la selectividad durante la flotación de muy diversos minerales. Todos estos agentes se caracterizan por su alto peso molecular ($10^5 - 10^6$) y la presencia de un elevado número de grupos polares como $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$, $-SO_3H$, $-COH$, etc. Fundamentalmente, se distinguen cuatro grupos de depresores orgánicos, Hanna y Somasundaran (1976):

- * Compuestos aniónicos como almidones y taninos
- * Compuestos catiónicos como poliacrilaminas
- * Compuestos heteropolares como proteínas
- * Compuestos no iónicos como hidratos de carbono.

Los compuestos aniónicos como el almidón, quebracho y taninos son los modificadores que más se emplean en la concentración industrial de muchos minerales pues deprimen con facilidad la ganga silícea y calcárea.

El mecanismo de actuación del almidón en su acción depresora no es aún bien conocido ya que no impide la fijación de colector sobre las partículas sólidas por lo que pudiera ser su peculiar estructura hélica, cuyo interior es hidrofóbico y el exterior hidrofílico por lo que confiere esta última propiedad a los sólidos, Yazan y Schaefer (1966).

Los taninos también favorecen la adsorción de colector, principalmente oleato sódico, sobre las superficies de calcita, fluorita y barita. Por lo que la capa adsorbida tanino-oleato confiere al mineral un carácter hidrofílico que dificulta su concentración por flotación, Hanna (1972).

En contraposición a los efectos de almidón y taninos en la depresión de calcita, Iskra y col. (1973) han comprobado que el quebracho deprime a este mineral porque posibilita una fuerte disminución en la adsorción de oleato sobre el mineral. Así mismo, la fuerte naturaleza hidrofílica de los grupos polifenólicos influyen sobre la acción depresora del quebracho.

1.5 EFECTO DE LAS PRINCIPALES VARIABLES EN LA CONCENTRACIÓN POR FLOTACIÓN

Existen un gran número de variables que afectan, en mayor o menor grado, a las operaciones de concentración de sólidos por flotación. Las diversas variables pueden estar relacionadas con el propio sólido, con los agentes de superficie, con las condiciones operativas, y, en determinadas ocasiones, por el origen mineralógico de las especies. Aunque resulta muy difícil controlar todas las variables que influyen sobre esta operación, el conocimiento del efecto de las más significativas hace aumentar la eficacia del procedimiento en la práctica.

A continuación se analiza el efecto de las variables que son consideradas generalmente como las más importantes y de mayor influencia sobre la concentración de sólidos por flotación.

1.5.1 ESTRUCTURA QUÍMICA DEL COLECTOR

La estructura química del colector tiene en la flotación un papel de gran importancia, no sólo por la variedad de compuestos que ejercen acción colectora sobre determinados sólidos, Hernáinz y Gómez (1984), sino también por la posibilidad de introducir modificaciones dentro de un mismo compuesto. En este sentido, la sustitución de grupos $=\text{CH}_2$ o $-\text{CH}_3$ por grupos $=\text{CF}_2$ o $-\text{CF}_3$ eleva significativamente la flotación de algunos sólidos ya que se incrementa la tolerancia del colector frente al pH del medio, Somasundaran y Kulkarni (1973). No obstante, estas modificaciones en la estructura del colector aumentan considerablemente el costo de los mismos por lo que no se emplean aún a escala industrial.

Otras modificaciones en la estructura química del colector pueden tener efecto negativo sobre la flotación; tal es el caso del cambio en la distribución de grupos metilo en las ramas de una molécula colectora, Somasundaran (1975).

Por otra parte, la longitud de la fracción no polar de la cadena de un colector puede afectar de forma considerable a la adsorción del mismo sobre la interfase sólido-disolución. Normalmente, un incremento en la longitud de dicha cadena mejora la flotación, Fuerstenau y col. (1964). Sin embargo, la longitud de la cadena está frecuentemente limitada por solubilidad del colector, pues esta decrece de forma notable con el incremento de aquella.

1.5.2 CONCENTRACIÓN DEL COLECTOR

Una variable que afecta profundamente a la flotación de partícu-

las sólidas es la concentración de colector empleada, pues en un margen de concentraciones relativamente estrecho puede pasarse de no haber flotación a recuperar el 100% del sólido tratado. Las cantidades de colector que suelen emplearse son muy bajas, la mayoría de los colectores son eficaces en concentraciones de 100 a 200 g/Tm de sólidos a tratar, Taggart (1966).

Un exceso en la concentración de colector puede, en ocasiones, disminuir la flotación de sólidos debido en unos casos, a una reducción del tamaño de las burbujas de aire, y en otros, a la adsorción de una segunda capa de colector con una orientación en las moléculas opuesta a la de la primera, Somasundaran y Kulkarni (1973). De estos dos efectos es más importante el primero, pues es suficiente una pequeña fracción hidrofóbica en la superficie del sólido para que sea posible la flotación del mismo.

Para evitar los efectos aludidos anteriormente, y como norma, la concentración de colector más conveniente en su uso industrial es la más pequeña de las que proporcionan las propiedades deseadas en la espuma.

1.5.3 EFECTO DEL pH

Somasundaran (1975), afirma que el pH es el mejor factor para controlar la flotación de la mayor parte de los minerales, y que la elección de su valor es fundamental para separar unos minerales de otros.

El ajuste del pH de un baño de flotación, por adición de ácidos o bases, tiene efectos sobre, Leja (1982):

* Las superficies de los sólidos, la extensión de su hidratación, el exceso de la densidad de carga, el efecto del potencial zeta y los tipos de iones adsorbidos, y la formación o destrucción de la capa cristalina superficial, están determinadas por la acidez o basicidad del pH del baño de flotación.

* La extensión de ionización o solubilidad de los agentes de superficie, y su participación en la formación de complejos con iones inorgánicos de signo contrario.

* La concentración de iones inorgánicos, acomplejados o no, que quedan en la fase líquida de la pulpa.

* El ajuste del potencial electroquímico y el correspondiente potencial de oxidación-reducción.

El aditivo usado para regular el pH ácido puede ser HCl, H₂SO₄, HNO₃, etc., aunque su elección no se hace solamente en función de criterios económicos, ya que el efecto del ion Cl⁻, SO₄⁼, NO₃⁻, puede tener gran importancia en el comportamiento de determinados sistemas. Para pH alcalino suelen usarse como aditivos el NaOH, Ca(OH)₂ o Na₂CO₃, y en su elección también hay que tener en cuenta su posible influencia sobre el sistema.

El pH determina la extensión de ionización e hidrólisis de los agentes de superficie, Dixit y Biswas (1975). Así, unas veces favorece y otras retarda la adsorción de los agentes a las interfases sólidos-líquidos, contribuyendo a aumentar o disminuir la selectividad de la flotación.

Por otra parte, los iones H⁺ y OH⁻ pueden resultar competitivos con el colector en los fenómenos de adsorción sobre las superficies

sólidas, de tal forma que pudieran desplazarlo totalmente, Pereda y Hernáinz (1979).

Somasundaran y Agar (1967), han estudiado el efecto del pH en la flotación de calcita con colectores de tipo aniónico y catiónico. El punto isoeléctrico de la calcita se encuentra en el rango de pH comprendido entre 8 y 9,5; por ello es evidente que la flotación con colectores aniónicos sólo será posible por debajo de este valor, que es cuando las partículas están cargadas positivamente; mientras que con colectores de tipo catiónico sólo es posible por encima del punto isoeléctrico, cuando las partículas están cargadas negativamente.

Como se ha dicho, el pH tiene una gran influencia en la flotación por su efecto sobre la hidrólisis del colector; un ejemplo característico lo constituye la flotación de cuarzo con acetato de dodecilaonio, Somasundaran y Fuerstenau (1968); el cuarzo se carga negativamente alrededor de $\text{pH}=2$ por lo que flota con colectores catiónicos en este pH, pero, si se aumenta el valor, la flotación cesa en las proximidades de $\text{pH}=12$, debido a que el colector se encuentra en la forma de moléculas neutras que no se adhieren al cuarzo. Sin embargo, en algunos casos las moléculas neutras pueden resultar excelentes colectores cuando se encuentran en presencia de otras especies surfactantes, así Fuerstenau y Yamada (1962) incrementan la flotación de alúmina con lauril sulfato sódico al adicionar lauril alcohol.

1.5.4 AIREACIÓN

En la bibliografía sobre el tema aparecen escasos datos sobre la influencia del caudal de aire en la flotación de sólidos, probablen-

te debido a que en las operaciones industriales la aireación se consigue mediante agitación mecánica por lo que el control del flujo gaseoso es prácticamente imposible, considerándose como suficiente una determinada agitación que mantenga la dispersión de partículas y origine la formación de espumas, Taggart (1966).

Sin embargo, cuando se emplean celdas de flotación con aireación controlada, Fuerstenau y col. (1968), suele hacerse para unas condiciones operatorias determinadas, por lo que, por ello y por la gran cantidad de tipos de celdas de flotación y capacidad de las mismas, el flujo de aire usado suministra escasa información.

No obstante, se ha demostrado que un incremento moderado en la aireación mejora la operación, pero si se sobrepasan determinados límites, el aporte de aire iría acompañado de una cierta cantidad de energía capaz de romper la interfase sólido-líquido-gas por lo que parte del mineral adherido a las espumas vuelve al baño, disminuyendo de este modo la recuperación por flotación, Hernáinz y Pereda (1980).

1.5.5 TIEMPO DE FLOTACIÓN

Los minerales tienen diferentes velocidades de flotación, dependiendo de las especies que los componen y del grado de alteración de sus superficies. Así, para un sulfuro limpio se encuentra que al minuto de comenzar la flotación se recupera más del 80%, y pasados cinco minutos lo hace el total, Taggart (1966).

La mayor parte de los minerales flotan con relativa rapidez, aunque alguno como la blenda requiera un tiempo próximo a los 18 minutos para recuperarse en un 60%, Lewis y Morris (1962). En este sentido

conviene tener en cuenta que si el tiempo de flotación se prolonga excesivamente pudieran desprenderse partículas que se encuentran en las espumas, con lo que disminuye la selectividad de la operación, Maksimov y Khainman (1965) y Pereda y Hernáinz (1980).

1.5.6 TEMPERATURA

En el caso de que la flotación dependa de la adsorción física del colector sobre la superficie del sólido, un incremento, en la temperatura de acondicionamiento disminuye la efectividad de la operación; en el caso de que la flotación dependa de la quimisorción del colector el efecto es el contrario, Bjorne y Keeley (1964), Dorenfeld (1962).

Se ha comprobado que el hecho de calentar la pulpa tiene un efecto positivo en la flotación de fluorita. En este sentido conviene señalar que los primeros ensayos para la flotación de este mineral se realizaron con temperaturas próximas a los 100°C, Richards y Locke (1925), Batty y col. (1947). Sin embargo, parece suficiente una temperatura de 40 a 60°C para flotar dicho mineral, Roche (1973).

El efecto favorable de la temperatura en la flotación de fluorita parece residir en el hecho de que la película hidrófoba de oleato que recubre a las partículas de espato flúor es más estable que frente a otros minerales Blazy y col. (1964).

El aumento de la temperatura acelera e intensifica todas las reacciones químicas que intervienen en el proceso y contribuye a la dispersión de los reactivos oleosos insolubles. Como norma puede considerarse que un aumento de 10°C en la temperatura duplica las veloci-

dades de reacción. Sin embargo, la temperatura no suele controlarse en las plantas de tratamiento de sólidos por flotación por lo que, a la larga, los rendimientos obtenidos son menores en los meses de invierno, Taggart (1966).

1.5.7 DENSIDAD DE PULPA

La densidad de pulpa se expresa, generalmente, como la relación entre el peso de sólidos de una pulpa y el peso total de la misma. Sus efectos sobre la flotación son muy variables, así un aumento de esta densidad implica un incremento en el tiempo de agotamiento de las máquinas, y si se eleva demasiado hay un progresivo deterioro en la aireación y flotación de las partículas sólidas de mayor diámetro. También resulta de gran importancia el diluir las pulpas cuando el contenido en *lomas* (partículas excesivamente finas) es alto.

Por otra parte, la concentración volumétrica de los reactivos debe aumentar con el incremento de la densidad de pulpa, aunque su consumo por unidad de peso permanezca constante.

A escala industrial, la densidad de pulpa usada oscila entre el 15 y el 40% en sólidos, aunque en determinadas ocasiones se puede rebajar hasta el 10%.

1.5.8 FUERZA IÓNICA

La adsorción de colector sobre las partículas sólidas es inicialmente debida a la atracción electrostática. Si se aumenta de forma importante la fuerza iónica puede disminuir la adsorción de colector

por haber una competencia del mismo con otros iones similarmente cargados. Este efecto se ha demostrado en la flotación de cuarzo con agentes de superficie catiónicos, observándose como al agregar nitrato potásico baja de forma considerable la recuperación del mineral, Somasundaran (1974).

También ocurre que un incremento en la fuerza iónica, por adición de KNO_3 , mejora la flotación de hematites con oleato sódico, Somasundaran y Kulkarni (1974), aunque este caso no suele darse con frecuencia. Así mismo, se ha encontrado que la adición de CaCl_2 en la flotación de fluorita con cloruro de dodecilamonio no modifica la misma en un amplio margen de pHs, Morales (1977).

De las tres posibilidades comentadas, las más generalizada es la de disminución de la flotación del mineral por aumento en la fuerza iónica.

1.5.9 TAMAÑO DE LAS PARTÍCULAS SÓLIDAS

El tamaño de las partículas es uno de los factores más importantes que inciden sobre la respuesta de un sólido a la flotación. Las partículas muy finas ($10 \mu\text{m}$) y, particularmente, los materiales coloidales ($1 \mu\text{m}$) presentan muchos problemas, no sólo en la separación selectiva por flotación sino también en maniobras de transporte; por ello es necesario el conocimiento de las características de los finos, Leja (1982).

Normalmente, el tamaño de las partículas sólidas que se someten a flotación puede variar desde décimas de milímetros hasta menos de una micra, aunque la respuesta de las distintas partículas no es la

misma. Numerosos investigadores, Trahar (1981), Bustamante y Warren (1984), Fuerstenau (1980), han encontrado que la flotación de un sólido viene fuertemente influenciada por su tamaño y que, generalmente, al disminuir dicho tamaño se incrementa la flotación. En este sentido se ha comprobado que las partículas comprendidas entre 0,1 y 0,2 mm son, generalmente, las que mejores flotan.

Las partículas grandes flotan mejor en una pulpa relativamente diluida, mientras que las más pequeñas lo hacen mejor en una pulpa densa, en la que hay más posibilidad de colisionar con las burbujas, Glembotskii y col. (1972).

Entre los diversos problemas que pueden presentarse por la presencia de partículas extremadamente finas en la pulpa, pueden citarse los siguientes, Klassen y Mokrousov (1963):

- * contaminación de las espumas por presencia de ciertas cantidades de partículas finas de productos no deseados

- * incremento del consumo de reactivos debido a la gran superficie específica de las lamas

- * reducción de la velocidad de flotación

- * uniones de las partículas con las burbujas de manera inestable, por lo que se pueden romper con cierta facilidad.

Para prevenir las acciones no deseadas de las lamas en la flotación se pueden adoptar una serie de medidas tales como la adición de agentes que impidan la formación de capas de lamas sobre las partículas más gruesas; empleo de pulpas diluidas; fraccionar la adición de colectores sobre las pulpas para impedir un consumo innecesario; clasificación de la pulpa en fracciones granulares y de lamas, con tratamiento independiente, etc.

Por otra parte, el tamaño de las partículas sólidas tiene un límite superior por encima del que no flotan, así los minerales sulfurados lo hacen hasta tamaños de 0,15-0,25 mm, Trahar (1981), los minerales de tipo salino hasta 0,2-0,3 mm, Lay y Bell (1962); y los carbones hasta 0,5-1 mm, Bustamante y Warren (1983).

Una forma de conseguir la flotación de las partículas de mayor tamaño, sería la de trabajar con burbujas de gas más grandes (superiores a 5 mm de diámetro); sin embargo, estas burbujas son muy inestables por lo que suelen romperse dando otras más pequeñas.

Existe un creciente interés en el conocimiento de los mecanismos que rigen la flotación de las partículas extremadamente finas, como lo prueba el gran número de publicaciones aparecidas sobre el tema; de ellas merece citarse, por su profundidad y amplitud la obra "Fine Particles Processing" editada por P. Somasundaran en 1980.

1.6 AGENTES DE SUPERFICIE

Los agentes de superficie tienen gran importancia por estar implicados en un elevado número de procesos biológicos interfaciales, siendo además productos de un extraordinario interés en la industria química por su amplia y versátil aplicación industrial.

1.6.1 ESTRUCTURA QUÍMICA Y COMPORTAMIENTO

Las moléculas de agentes de superficie están constituidas fundamentalmente por una porción hidrocarbonada, lineal o ramificada, no polar y una porción iónica o polar.

El hecho de que la molécula de tensioactivo tenga dos partes estructuralmente diferentes de las que una tiene afinidad por el disolvente y la otra no, constituye lo que se conoce como estructura anfipática o anfifílica de la molécula. Esta naturaleza dual y esencialmente el balance entre la parte hidrofóbica y la parte hidrofílica es responsable de los fenómenos de actividad superficial y agregación de las moléculas de los agentes de superficie.

En disolventes como el agua, las moléculas de tensioactivo se distribuyen de forma que la concentración en la interfase aire-disolución es mayor que en el seno de la disolución; de manera que los grupos polares quedan orientados hacia la fase polar y los grupos no polares alejados de ésta.

Como consecuencia de la estructura del agente de superficie aparece un exceso de éste en la interfase aire-disolución y ésta provoca una disminución de la tensión superficial del disolvente. La actividad superficial depende fundamentalmente de las estructuras del tensioactivo y del disolvente, de la temperatura y del pH.

1.6.2 CLASIFICACIÓN DE LOS AGENTES DE SUPERFICIE

Los tensioactivos se clasifican, de acuerdo con Infante (1989), atendiendo a la naturaleza del grupo hidrofílico, de esta forma se distinguen cuatro grandes grupos: aniónicos, catiónicos, anfóteros o zwitteriónicos y no iónicos.

a.- Aniónicos

Son sustancias en las que un grupo hidrófobo está unido a uno o varios grupos hidrófilos que se disocian en disolución dando lugar a

un anión portador de las propiedades superficiales y a un contraión catiónico.

Las más importantes de este grupo son las sales de ácidos carboxílicos, las sales de ácidos sulfónicos y los ésteres del ácido sulfúrico.

b.- Catiónicos

Están compuestos por una parte hidrofóbica constituida por una o dos cadenas hidrocarbonadas lineales, y una parte hidrofílica, cargada positivamente, formada por uno o varios grupos de sales de aminas terciarias o cuaternarias.

Dentro de este grupo figuran las aminas grasas, las sales de amonio cuaternario y las imidazolinias catiónicas.

c.- Anfóteros o zwitteriónicos

Se caracterizan por tener dos grupos funcionales diferentes, uno con carácter aniónico y otro con carácter catiónico. La función aniónica es generalmente una carboxilato y la catiónica un grupo amino. A su vez se dividen en anfólitos, cuando se comportan como aniónicos o catiónicos en función del pH del medio, y betainas.

d.- No iónicos

A diferencia de los aniónicos y los catiónicos no se disocian en iones hidratados al disolverse en agua. Su solubilidad depende de la relación entre grupos hidrófilos e hidrófobos, aunque aumenta con la presencia de grupos oxidrilos.

Dentro de este grupo figuran los alcoholes y alquilfenoles etoxilados, ésteres de polioles, alcanolamidas grasas, copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno y óxidos de aminas.

1.7 PROPIEDADES FÍSICAS DEL BAÑO DE FLOTACIÓN

Se denomina baño de flotación, Niven (1965), al medio líquido donde se realiza la separación de los componentes de una mezcla sólida.

Como se ha dicho anteriormente, la operación de flotación por espuma requiere el uso de un colector, un espumante, un reactivo para el control del pH, y, en algunos casos, un agente modificador. Estos elementos disueltos o dispersos en el agua forman el baño de flotación, modificando las propiedades de la misma por su presencia. En principio, la actuación de estos agentes modifica principalmente la tensión superficial de la fase líquida donde se va a efectuar la operación de separación, Fernández Rus (1972), aunque también podrían intervenir de una forma menor sobre otras propiedades físicas de dicha fase tales como viscosidad y densidad.

La modificación de la tensión superficial de un baño de flotación por la presencia de agentes de superficie, ha sido estudiada en los últimos años de una forma más sistemática, ya que sólo se encontraban de manera aislada algunos datos en la bibliografía. Así Matijevic y Pethica (1958), Bruyn y Agar (1962) y Cooke (1950) realizaron algunos estudios generales sobre la disminución de la tensión superficial y la estabilidad de las espumas por la presencia de tensioactivos.

Con posterioridad, se han realizado estudios sobre la influencia de agentes de superficie, tanto aniónicos como catiónicos, sobre esta propiedad física del baño de flotación. En este sentido Rodakiewicz (1980) ensaya agentes catiónicos como el bromuro de tetradeciltrimetilamonio, Tsutsui y col. (1980) estudian los alquilsulfatos sódicos,

Loznetsova y col. (1980) investigan sobre la presencia del lauril sulfato sódico y Rodakiewicz (1981) efectúa un estudio bastante completo sobre agentes aniónicos y catiónicos.

Así mismo Perea (1981) analiza la evolución de la tensión superficial de disoluciones acuosas de cloruros de alquilamonio y alquil-sulfonatos sódicos frente a la temperatura, y Ferretti y col. (1985) investigan sobre la influencia simultánea del pH y concentración de agentes sobre la tensión superficial de un baño de flotación.

Por otra parte, de acuerdo con Centellas (1989), el comportamiento de los agentes de superficie en disoluciones acuosas diluidas responde a tres tipos diferentes:

* Solutos de *Tipo I*, que dan lugar a un ligero aumento de la tensión superficial al aumentar la concentración. Este aumento puede justificarse microscópicamente indicando que las interacciones entre iones o moléculas muy polares suponen una mayor estabilización del sistema en el seno de la disolución que en su superficie.

* Solutos de *Tipo II*, que originan una disminución lenta pero progresiva de la tensión superficial al aumentar su concentración, debiéndose este hecho a una acumulación preferencial en la superficie.

* Solutos de *Tipo III*, que, a diferencia del caso anterior, dan lugar a un descenso drástico en la tensión superficial, lo que supone una situación muy preferencial en la superficie para este tipo de compuesto. La naturaleza anfipática (afinidad tanto hacia las fases polares como para las apolares) sería la causante de su acción.

En muchas ocasiones presentan un mínimo en σ de difícil justificación atendiendo a la isoterma de Gibbs, pero que suele relacionarse

con la pureza del agente, así solutos de elevada pureza no presenta dicho mínimo.

Con respecto a las otras propiedades físicas del baño, aunque su variación por la presencia de agentes de superficie no sea considerable, no se han encontrado datos en la bibliografía para las condiciones de operación llevada a cabo en esta investigación.

En cualquier caso, la modificación de alguna de las propiedades físicas del baño puede afectar, por una parte, a los fenómenos de mojado de superficies sólidas, de importancia capital en el proceso de adherencia de burbujas de aire sobre sólidos, y/o por otra parte, a las resistencias mecánicas en la dispersión de sólidos y burbujas gaseosas.

1.8 JUSTIFICACIÓN Y PLAN DE TRABAJO

El presente trabajo forma parte de un programa de investigación que, sobre las operaciones de concentración de minerales por flotación, se viene desarrollando en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, con la finalidad de contribuir a un mayor aprovechamiento de los minerales de la Comunidad andaluza. En este sentido, nuestro grupo de investigación ha adquirido una amplia experiencia en la recuperación de minerales como fluorita, sulfuros complejos, calcita o celestina.

La importancia de los yacimientos de celestina en la provincia de Granada y la potencialidad que tienen para generar riqueza en una zona tan deprimida, ha justificado que en los últimos años el grupo de investigación centre su atención en este mineral así como en la espe-

cie que generalmente lo acompaña, calcita, que, aunque es importante por sí misma, constituye la parte menos valiosa del conjunto que es preciso separar.

Por otra parte, aunque es de sobra sabido que la operación de flotación implica la coexistencia de las interfases sólido/disolución y aire/disolución, generalmente se le ha prestado mayor atención al estudio de la correlación entre flotación y adsorción de los agentes de superficie en la primera de las interfases, no destacándose suficientemente la importancia de la adsorción en la interfase aire/disolución.

Con respecto a los agentes de superficie que suelen usarse con más frecuencia en la flotación de celestina y de los otros minerales de su mismo grupo, la revisión bibliográfica efectuada indica que el oleato sódico y el ácido oleico son los colectores más empleados, aunque presentan el problema de su baja selectividad, por lo que se requiere la ayuda de depresores. Así mismo, recientemente se están empleando ciertos agentes de superficies que, aunque menos efectivos que los ácidos grasos o sus sales, pueden ser más selectivos en los procesos de separación. Así, se vienen usando colectores catiónicos como las alquilaminas y colectores aniónicos del tipo alquilsulfatos y alquilsulfonatos.

Por todo ello, en este trabajo se ha abordado el estudio de la interfase aire-disolución usando como agentes de superficie oleato sódico, lauril sulfato sódico y lauril sulfonato sódico, para posteriormente, estudiar el comportamiento de celestina y calcita en su flotación con estos colectores en ausencia y presencia de agentes depresores, seleccionándose para este fin quebracho (depresor de tipo orgánico) y metasilicato sódico (depresor de tipo inorgánico).

Dentro de las variables que se han controlado, se ha prestado especial importancia a la temperatura, tanto en el estudio de la interfase como en la flotación, puesto que, aunque apenas ni existen datos de su efecto en la bibliografía, generalmente se le atribuye gran importancia, sobre todo en lo relacionado con los procesos de adsorción de los tensioactivos sobre las interfases.

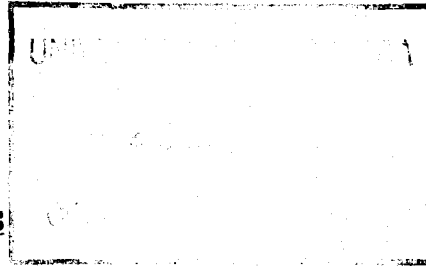
El esquema de trabajo que se ha seguido ha sido el siguiente:

- * Completar y actualizar la bibliografía sobre el tema.
- * Montaje y puesta a punto de una instalación que permita la modificación de la temperatura en la determinación de la tensión superficial de las disoluciones de los agentes de superficie.
- * Estudio de la influencia de la temperatura, pH y concentración de agente de superficie sobre la tensión superficial de las disoluciones acuosas de los tensioactivos oleato sódico, lauril sulfato sódico y lauril sulfonato sódico.
- * Caracterización de la estructura y propiedades de la interfase aire-disolución mediante el cálculo de las magnitudes termodinámicas asociadas a la adsorción de los agentes de superficie.
- * Montaje y puesta a punto de una instalación de flotación a escala de laboratorio adecuada, dotada de los accesorios necesarios para controlar las variables que inciden sobre la operación, con especial atención a la temperatura.
- * Determinar la influencia de la concentración de tensioactivo, pH y temperatura en la flotación de celestina y calcita, puras

y por separado, con el colector oleato sódico, muy usado en la concentración de los minerales de este tipo, así como los colectores lauril sulfato sódico y lauril sulfonato sódico, poco empleados para este fin.

- * Estudio del efecto de la presencia de los depresores quebracho y metasilicato sódico en los diversos sistemas colector/mineral establecidos en este trabajo.
- * Correlacionar los resultados obtenidos en el estudio de la interfase aire-disolución con los encontrados en la flotación de celestina y de calcita en las mismas condiciones experimentales.

2. TÉCNICA EXPERIMENTAL



2.1 PREPARACIÓN DE LAS DISOLUCIONES

A continuación se describen los productos químicos, utilizados en esta investigación.

Agentes de superficie; los agentes de superficie que se han empleado son los siguientes:

- Oleato sódico, suministrado por Seelze Hannover, con una pureza determinada espectrofotométricamente del 93%.
- Lauril sulfato sódico, pureza 99%, Merck.
- Lauril sulfonato sódico, proporcionado por Merck, pureza 99%.

Las disoluciones se prepararon disolviéndolos en agua destilada; el soluto se pesó en una balanza de precisión SARTORIUS 2442, obteniéndose el volumen de disolución deseado por sucesivas diluciones, puesto que las concentraciones empleadas de los agentes son muy pequeñas. En todos los casos, la preparación de las disoluciones se realizó poco antes de efectuar las experiencias para evitar las posibles alteraciones con el tiempo de los agentes de superficie, con las consiguientes variaciones en sus propiedades.

Agentes modificadores; los agentes modificadores que se han utilizado son los siguientes:

- Quebracho, tanino vegetal suministrado por el Lavadero de minerales de órgiva (Granada).
- Metasilicato sódico pentahidratado de Fluka AG.
- Hidróxido sódico, Merck.
- Ácido clorhídrico de Probus.

En cuanto al primero de los reactivos, el quebracho, es un tani-

no vegetal procedente de la madera del árbol de su mismo nombre. De las diversas variedades del quebracho la más apreciada es la procedente de la especie vegetal *Quebrachia lorentzii*, denominada quebracho colorado que contiene un 20-23% de taninos extraíbles. Su composición es variable, aunque la siguiente podría ser considerada como representativa, Kirk y Othmer (1963-72): celulosa 36,78%; extracto acuoso 27,21%; resinas 1,12% y no celulosas 34,89%, de la que el extracto acuoso, que es la fracción de uso, tiene la siguiente composición aproximada: sólidos totales 28,63%; sólidos solubles 23,77%; taninos 20,65%; resto 7,98%. Este agente y el metasilicato sódico son totalmente solubles y se procedió a su disolución en agua destilada poco antes de comenzar los experimentos. Los dos restantes, NaOH y HCl, fueron empleados como agentes modificadores del pH, preparándose una concentración 4 N en ambos casos, con objeto de conseguir con facilidad el pH deseado, las medidas del pH se efectuaron con un peachímetro CRISON 2001.

2.2 DETERMINACIÓN DE LA TENSION SUPERFICIAL

2.2.1 APARATO Y TÉCNICA

En esta investigación, las medidas de la tensión superficial, σ , se han realizado empleando el método de Wilhelmy (método estático), Wilhelmy (1863), considerado como uno de los más adecuados, ya que otros métodos, como el de la gota (método dinámico), ofrece menor precisión, en especial a concentraciones bajas de soluto, pudiendo incluso conducir a valores incorrectos debido a que en los tiempos relativamente cortos de formación de la gota no se obtiene el valor de equilibrio sino el máximo, Salcedo (1981).

Las medidas de la tensión superficial se han realizado con un tensiómetro ROSANO BIOLAR, que en esencia consiste en una balanza de precisión con una carga máxima de 500 mg y una sensibilidad de 0,2 mg. La lámina utilizada es de platino y sus dimensiones son 20x10x0,1 mm.

La disolución cuya tensión superficial se va a medir, se coloca en un vaso debidamente termostataado a la temperatura de ensayo, empleándose para ello un termostato ULTRATERM de Selecta que permite regular la temperatura entre 0-99,9 °C, con una constancia de $\pm 0,1$ °C y un caudal de la bomba de 2 L/min.

El valor del parámetro σ , en mN/m, se calcula mediante la expresión

$$\sigma = \frac{0,980 F}{2 L} \quad [2.1]$$

donde F es la lectura de la balanza, en miligramos, y L la longitud de la lámina, en centímetros, que para la lámina utilizada es dos, resultando

$$\sigma = 0,245 F \quad [2.2]$$

En todos los casos se han efectuado once determinaciones de la tensión superficial, tomándose el valor medio de las diez últimas.

2.3 PREPARACIÓN DE LOS MINERALES

Se han utilizado en esta investigación los minerales celestina, SrSO_4 , y calcita, CaCO_3 , procedentes de dos minas distintas:

- El mineral celestina proporcionado por las minas del cerro de Montevives, situado en Las Gabias a 12 km al suroeste de Granada capital. El mineral se seleccionó y troceó y volvió a seleccionarse a mano con objeto de recoger sólo el más puro, garantizándose una riqueza superior al 97%, como demostró un análisis del mineral por lixiviación ácida.

- Calcita procede de un yacimiento situado en las inmediaciones de Torredonjimeno (Jaén), con una riqueza en CaCO_3 superior al 99,6%.

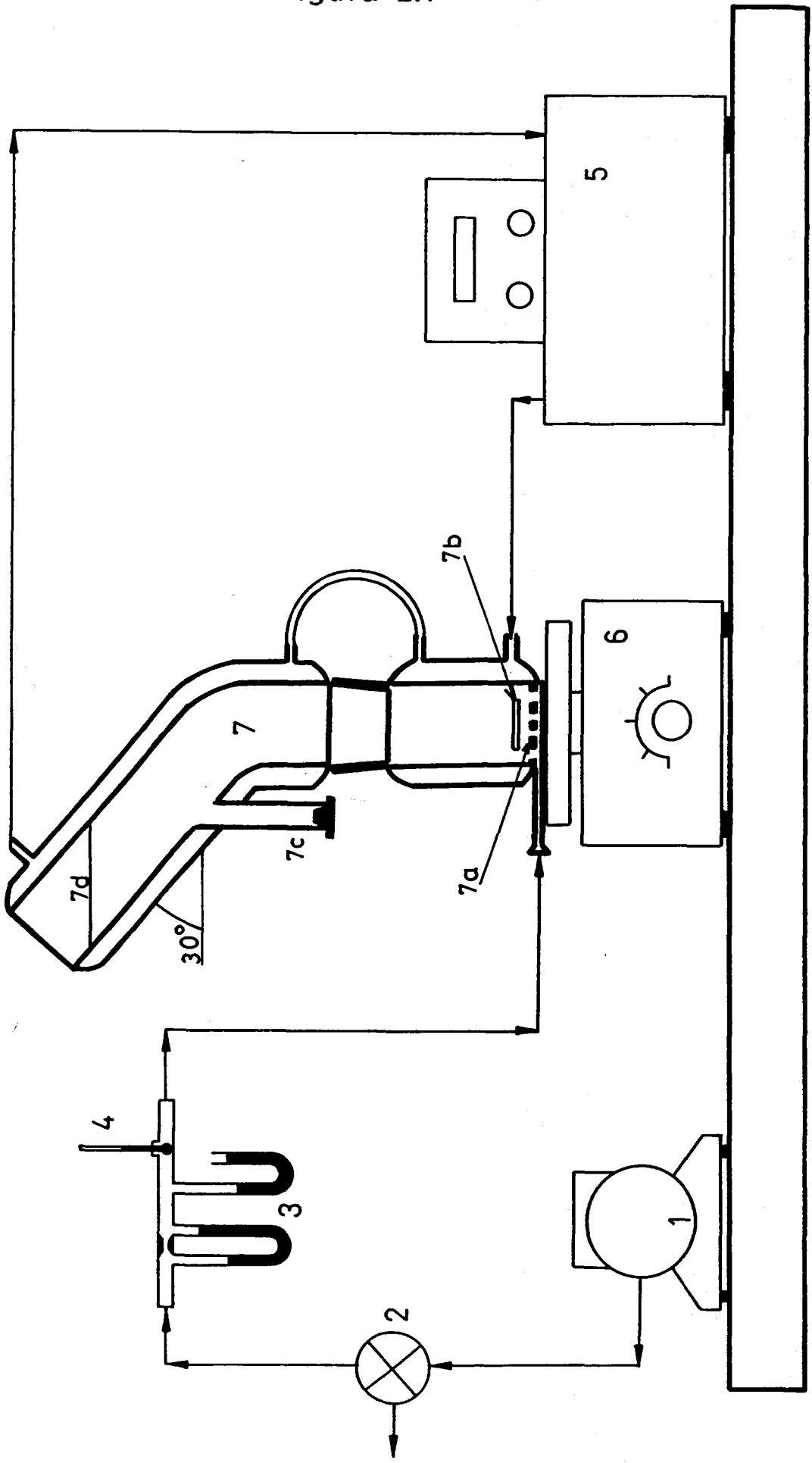
Una vez seleccionados y troceados, los minerales se sometieron a una trituración, con objeto de obtener el tamaño adecuado, utilizándose para ello dos molinos diferentes. La primera molienda se ha realizado en un molino de dieciséis martillos flotantes, recubiertos en su totalidad de manganeso, para evitar que el mineral se impurifique con hierro, por las limaduras procedentes del desgaste por rozamiento. La segunda trituración se llevó a cabo en un micromolino CULATTI de tres martillos flotantes.

A continuación el mineral triturado es clasificado por tamaños en una máquina de alta vibración MECÁNICA-CIENTÍFICA, dotada de tamices A.S.T.M. de la serie fina y tamiz ciego, seleccionándose únicamente el tamaño 80/100 mallas A.S.T.M., equivalente a 177/149 μm .

2.4 DESCRIPCIÓN DE LA INSTALACIÓN DE FLOTACIÓN

Como aparato de flotación se ha usado el tubo de Hallimond, Figura 2.1, concebido inicialmente por Hallimond (1944), modificado por Fuerstenau, Metzger y Seele (1957) y posteriormente por el grupo de Flotación del Departamento de Ingeniería Química con objeto de

Figura 2.1



1. Compresor de aire SAGOLA 779
2. Válvula de regulación
3. Diafragma con manómetro de agua
4. Termómetro
5. Termostato ULTRATERM
6. Agitador magnético
7. Tubo de Hallimond termostatado
- 7a. Placa porosa, poro 4
- 7b. Barra imantada revestida de teflón
- 7c. Colector de partículas flotadas
- 7d. Nivel del líquido

obtener un nuevo diseño termostatado que permita trabajar a diversas temperaturas.

El tubo de Hallimond permite tratar cantidades muy pequeñas de mineral (de 1 a 3 g), controlar con precisión el modo operatorio y mantener constantes la concentración de reactivos y el volumen del líquido, Hernáinz y Gómez (1984). Aunque las condiciones adoptadas en el laboratorio no son totalmente extrapolables a celdas de flotación industriales, al tratarse de un método rápido y económico, el tubo de Hallimond es ampliamente usado para la búsqueda de las condiciones óptimas de flotación.

La suspensión sólido-disolución se introduce en el tubo de Hallimond termostatado (7), de capacidad próxima a 400 cm^3 , y a continuación se le hace pasar una corriente de aire procedente de un compresor (1), ajustándose su caudal por una válvula de regulación (2) y se midiéndose mediante un diafragma con manómetro de agua (3). Una vez formadas las burbujas de aire y dispersas las partículas sólidas mediante la acción de un agitador magnético (7b), el mineral flotado se recoge sobre el colector (7c).

2.5 MEDIDA DEL CAUDAL DE FASE GASEOSA

Para la medida del caudal de aire se ha utilizado un diafragma de vidrio conectado a un manómetro diferencial de agua intercalado en la conducción. A la salida del diafragma hay una rama manométrica de mercurio abierta a la atmosfera que permite medir la presión postdiafragma, P_d , y un termómetro que indica la temperatura del gas circulante, T_d .

El diafragma se calibró con aire, utilizando para ello un medidor de burbujas. Los resultados obtenidos en este calibrado se recogen en la Tabla 2.1 en la que ΔH representa la diferencia de altura manométrica de agua y Q_G el caudal volumétrico de aire en condiciones post-diafragma.

De acuerdo con el teorema de Bernouilli, al representarse en papel doble logarítmico $Q_G \sqrt{P_d/T_d}$ frente a ΔH se obtiene una línea recta. En la Figura 2.2 se representa la recta obtenida a partir de los datos experimentales. Por regresión lineal se encontró la siguiente expresión con un valor para el coeficiente de correlación $r^2=0,995$.

$$\log Q_G \sqrt{P_d/T_d} = -0,6632 + 0,6054 \log \Delta H \quad [2.3]$$

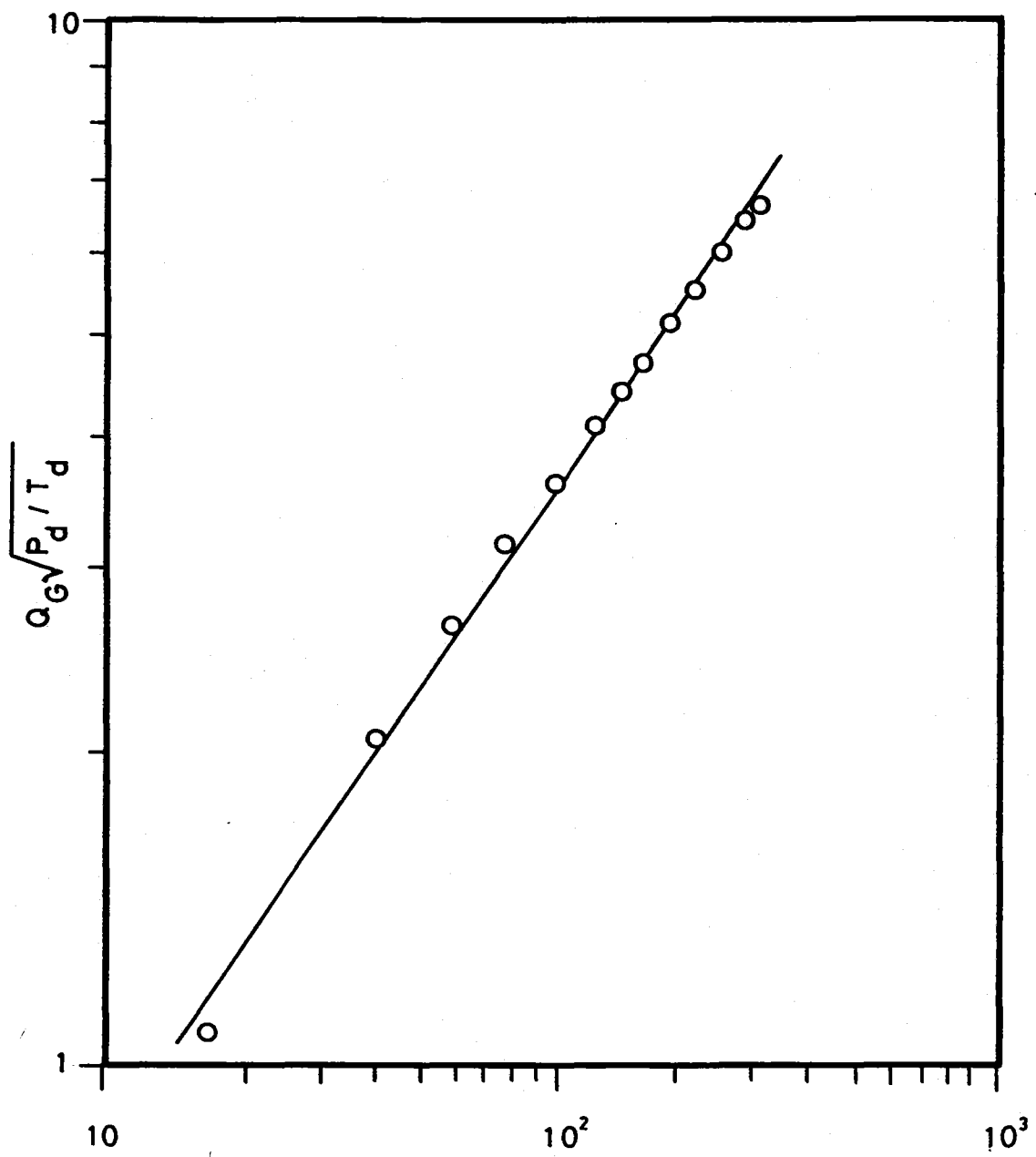
2.6 MÉTODO EXPERIMENTAL

Se introducen en el tubo de Hallimond termostatado dos gramos de mineral, celestina o calcita, de tamaño conocido, acondicionados en una estufa de secado a la temperatura de ensayo, y se le adicionan la disolución de los agentes a emplear en cada caso, con la concentración deseada, a la que previamente se le ajusta el pH con HCl o NaOH a la temperatura de trabajo. El conjunto se agita magnéticamente durante tres minutos (tiempo de acondicionamiento) para que se adhiera el colector sobre la superficie de las partículas sólidas.

A continuación, se regula el flujo de aire y se introduce por la placa porosa situada en el fondo del tubo. El caudal de aire empleado se redujo al máximo con objeto de evitar, en lo posible, arrastre de

Tabla 2.1
Calibrado del diafragma de la fase gaseosa

ΔH , mm H ₂ O	P_d , mm Hg	T_d , K	Q_G , cm ³ /s	$Q_G \sqrt{P_d/T_d}$
16	705	292,5	0,691	1,0728
39	705	292,5	1,325	2,0571
58	705	292,5	1,705	2,6470
77	705	292,5	2,035	3,1593
100	705	292,5	2,331	3,6189
124	705	292,5	2,643	4,1033
143	705	292,5	2,843	4,4138
162	705	292,5	3,027	4,6994
187	705	292,5	3,320	5,1543
214	705	292,5	3,566	5,5362
248	705	292,5	3,861	5,9942
282	705	292,5	4,146	6,4367
304	705	292,5	4,296	6,6695

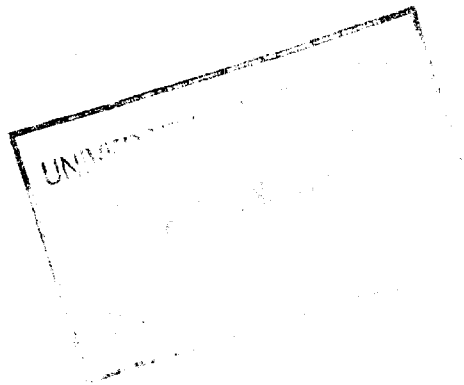


ΔH (mmH₂O)

Figura 2.2

partículas por el gas. Las partículas que se adhieren a las finas burbujas de gas ascienden a la superficie, donde se rompe la burbuja y son recogidas en el tubo colector. El tiempo de flotación, igual que el de acondicionamiento, fue de tres minutos en todos los casos.

Al tratarse de muestras de mineral prácticamente puro el porcentaje de mineral flotado se obtiene fácilmente por desecación en estufa y posterior pesada.



3. RESULTADOS ESPERIMENTALES

3.1 TENSIÓN SUPERFICIAL DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS

En las tablas siguientes se indican los resultados obtenidos en la determinación de la tensión superficial de las disoluciones acuosas de los siguientes agentes de superficie aniónicos:

Oleato sódico

Lauril sulfato sódico

Lauril sulfonato sódico

Todas las experiencias han sido realizadas con la técnica descrita en el apartado 2.2 de esta Memoria.

TABLA 3.1[Oleato Sódico] = $7,3 \cdot 10^{-6}$ M

Exp.	T, K	σ , mN/m								
		pH=4	pH=5	pH=6	pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11	pH=12
A-1.1	288	47,7	56,5	57,5	46,2	51,7	62,7	72,5	73,2	66,8
A-1.2	293	46,7	54,7	55,2	45,4	49,9	61,5	71,8	72,6	64,5
A-1.3	298	45,6	53,8	50,5	44,6	48,3	60,4	70,8	71,7	63,3
A-1.4	303	44,6	50,2	49,0	43,5	46,7	58,4	69,8	70,5	61,9
A-1.5	308	43,2	48,0	46,1	42,1	44,8	57,1	69,8	67,7	60,7
A-1.6	313	43,2	43,8	43,3	41,0	42,6	55,1	67,3	65,3	57,4
A-1.7	318	41,1	43,4	41,8	39,6	41,6	53,9	66,8	64,1	57,6
A-1.8	323	40,4	42,4	39,3	38,8	39,6	52,4	65,6	61,8	57,3

TABLA 3.2[Oleato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-5}$ M

Exp.	T, K	σ , mN/m								
		pH=4	pH=5	pH=6	pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11	pH=12
A-2.1	288	43,7	44,4	42,8	43,0	40,8	40,0	64,3	70,9	62,0
A-2.2	293	43,0	43,5	42,1	41,9	40,8	39,3	63,7	69,5	61,0
A-2.3	298	43,2	41,9	41,8	41,0	39,7	38,8	63,2	67,7	58,8
A-2.4	303	43,1	41,6	41,5	40,3	39,5	37,8	62,4	66,0	54,5
A-2.5	308	40,8	41,3	41,3	39,1	38,6	37,2	61,7	64,0	51,3
A-2.6	313	40,6	40,6	40,7	38,8	37,4	36,5	60,5	63,5	52,8
A-2.7	318	40,6	40,7	40,4	38,6	37,5	35,8	60,3	60,3	50,2
A-2.8	323	39,4	39,6	39,2	38,0	36,0	35,1	58,2	59,2	47,3

TABLA 3.3
 [Oleato Sódico] = $4,5 \cdot 10^{-5}$ M

Exp.	T, K	σ , mN/m								
		pH=4	pH=5	pH=6	pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11	pH=12
A-3.1	288	42,5	43,0	42,3	40,3	38,7	38,9	54,9	58,4	55,1
A-3.2	293	41,5	41,8	41,3	40,1	38,6	38,4	53,9	57,1	49,6
A-3.3	298	41,2	41,7	41,0	40,0	38,1	38,2	53,0	56,4	48,3
A-3.4	303	40,7	41,6	40,7	39,2	37,5	37,6	49,6	55,4	45,8
A-3.5	308	40,3	40,9	40,1	38,6	36,9	36,9	48,0	54,2	39,9
A-3.6	313	39,9	39,7	39,1	37,8	36,7	36,2	44,9	53,4	34,0
A-3.7	318	39,6	40,1	39,0	37,9	36,3	36,0	43,6	53,5	32,6
A-3.8	323	39,4	38,9	38,9	37,7	36,1	35,6	41,3	50,4	30,1

TABLA 3.4
 [Oleato Sódico] = $7,3 \cdot 10^{-5}$ M

Exp.	T, K	σ , mN/m								
		pH=4	pH=5	pH=6	pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11	pH=12
A-4.1	288	42,0	42,1	41,5	40,3	38,6	37,5	49,0	56,9	47,0
A-4.2	293	41,2	41,9	41,4	40,2	38,6	37,6	48,0	56,8	48,4
A-4.3	298	41,2	41,7	41,0	39,4	37,9	35,9	47,3	56,1	43,9
A-4.4	303	40,8	41,4	39,7	38,5	37,2	34,2	47,2	50,7	43,3
A-4.5	308	40,6	40,8	40,4	38,7	37,5	35,1	46,6	49,9	40,3
A-4.6	313	40,2	40,0	39,5	37,6	35,6	32,3	46,0	48,9	39,9
A-4.7	318	39,1	39,6	38,8	37,2	35,1	31,8	45,6	47,6	36,4
A-4.8	323	39,6	39,0	38,2	36,4	34,9	31,8	45,0	45,7	34,9

TABLA 3.5
 [Oleato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-4}$ M

Exp.	T, K	σ , mN/m								
		pH=4	pH=5	pH=6	pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11	pH=12
A-5.1	293	41,3	41,1	40,3	39,0	39,2	32,0	44,5	46,6	41,0
A-5.2	298	41,1	40,8	39,8	38,6	38,0	32,0	44,2	45,2	39,4
A-5.3	303	40,7	40,8	39,9	38,4	37,1	31,8	43,0	44,0	38,6
A-5.4	313	39,6	39,6	38,8	37,6	35,7	30,9	42,1	41,5	31,9
A-5.5	323	39,1	38,8	37,8	36,5	33,4	29,5	40,9	40,3	31,1

TABLA 3.6
 [Oleato Sódico] = $6,2 \cdot 10^{-4}$ M

Exp.	T, K	σ , mN/m								
		pH=4	pH=5	pH=6	pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11	pH=12
A-6.1	293	39,6	39,6	38,4	36,4	34,1	26,9	25,5	31,7	32,1
A-6.2	298	39,4	39,5	38,2	36,2	33,7	26,4	25,4	31,2	32,2
A-6.3	303	39,3	39,3	37,8	36,0	33,3	26,2	25,3	31,0	32,0
A-6.4	313	39,1	38,9	37,4	35,4	32,9	26,1	25,1	30,2	31,8
A-6.5	323	39,0	38,4	37,2	35,0	32,1	25,4	25,1	29,6	31,4

TABLA 3.7[Lauril Sulfato Sódico] = $7,3 \cdot 10^{-6}$ M

Exp.	T, K	σ , mN/m								
		pH=4	pH=5	pH=6	pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11	pH=12
B-1.1	293	67,0	69,3	70,0	69,0	70,5	72,7	71,0	72,6	71,9
B-1.2	298	66,9	68,7	69,2	68,7	69,4	70,8	70,1	70,3	70,3
B-1.3	303	66,8	67,7	68,5	68,1	69,3	71,2	69,5	70,6	69,5
B-1.4	313	66,7	65,3	67,0	67,8	68,7	68,8	68,1	69,3	67,3
B-1.5	323	66,4	64,0	64,7	65,0	66,9	67,4	66,8	68,2	64,7

TABLA 3.8[Lauril Sulfato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-5}$ M

Exp.	T, K	σ , mN/m								
		pH=4	pH=5	pH=6	pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11	pH=12
B-2.1	293	73,0	73,0	72,8	72,7	72,4	72,7	72,6	72,1	72,8
B-2.2	298	71,9	71,8	71,9	71,2	71,7	70,8	72,0	71,3	71,5
B-2.3	303	70,2	69,2	69,4	68,6	71,0	71,0	71,2	68,6	32,0
B-2.4	313	68,3	67,6	66,7	66,5	68,0	68,8	67,6	65,8	64,3
B-2.5	323	66,0	64,5	63,4	63,0	67,2	66,9	66,5	64,6	63,4

TABLA 3.9[Lauril Sulfato Sódico] = $4,5 \cdot 10^{-5}$ M

Exp.	T, K	σ , mN/m								
		pH=4	pH=5	pH=6	pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11	pH=12
B-3.1	293	66,8	72,5	70,7	68,5	67,4	67,0	69,5	70,2	66,9
B-3.2	298	65,7	67,3	67,3	68,0	66,7	66,5	67,8	68,3	64,2
B-3.3	303	64,4	66,8	67,0	75,9	64,0	65,9	66,5	65,9	62,2
B-3.4	313	63,6	64,3	65,6	64,6	63,2	65,4	65,7	64,8	60,5
B-3.5	323	62,4	60,2	63,1	62,0	63,2	64,7	63,7	61,8	57,0

TABLA 3.10[Lauril Sulfato Sódico] = $7,3 \cdot 10^{-5}$ M

Exp.	T, K	σ , mN/m								
		pH=4	pH=5	pH=6	pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11	pH=12
B-4.1	293	68,4	66,7	67,2	71,0	68,4	68,1	67,9	66,9	66,4
B-4.2	298	67,6	66,6	67,1	69,7	67,8	66,3	66,3	66,0	63,7
B-4.3	303	66,6	66,2	67,0	69,0	66,6	65,8	66,0	65,2	60,6
B-4.4	313	62,9	65,7	64,4	66,3	66,1	63,3	65,4	63,7	59,1
B-4.5	323	59,6	65,2	62,3	63,7	65,3	61,0	64,6	62,2	56,6

TABLA 3.11[Lauril Sulfato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-4}$ M

Exp.	T, K	σ , mN/m								
		pH=4	pH=5	pH=6	pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11	pH=12
B-5.1	293	64,6	64,2	65,7	65,0	64,8	64,8	63,1	63,3	62,0
B-5.2	298	61,5	62,8	65,2	64,9	64,4	64,6	63,0	63,0	60,1
B-5.3	303	60,7	61,2	64,4	64,7	64,0	64,6	62,9	62,5	59,5
B-5.4	313	58,8	58,4	62,5	64,3	63,6	64,4	62,7	62,0	57,0
B-5.5	323	55,7	55,8	61,2	64,1	63,2	64,4	62,2	60,9	56,2

TABLA 3.12[Lauril Sulfato Sódico] = $6,2 \cdot 10^{-4}$ M

Exp.	T, K	σ , mN/m								
		pH=4	pH=5	pH=6	pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11	pH=12
B-6.1	293	42,0	40,4	42,8	42,9	41,9	39,8	41,4	40,9	34,6
B-6.2	298	43,8	46,6	46,0	47,2	47,5	46,6	47,4	46,8	38,7
B-6.3	303	45,5	48,5	48,8	50,4	49,5	48,9	49,9	48,8	43,4
B-6.4	313	46,1	53,9	54,1	51,6	55,5	55,6	55,0	53,0	47,0
B-6.5	323	52,0	60,8	55,2	56,1	56,3	58,1	57,4	57,5	51,9

TABLA 3.13

[Lauril Sulfonato Sódico] = $7,3 \cdot 10^{-6}$ M

Exp.	T, K	σ , mN/m								
		pH=4	pH=5	pH=6	pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11	pH=12
C-1.1	293	71,0	71,5	71,0	72,8	72,8	72,7	72,4	72,1	69,4
C-1.2	298	70,8	70,6	70,5	70,9	71,5	71,1	71,6	70,4	68,7
C-1.3	303	62,9	66,6	68,2	70,0	69,7	70,4	71,6	70,9	69,0
C-1.4	313	62,2	64,7	66,2	66,4	68,4	66,9	67,1	66,2	65,2
C-1.5	323	58,5	61,3	65,8	66,0	66,7	66,9	66,4	64,4	63,1

TABLA 3.14

[Lauril Sulfonato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-5}$ M

Exp.	T, K	σ , mN/m								
		pH=4	pH=5	pH=6	pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11	pH=12
C-2.1	293	72,2	72,2	72,2	71,9	72,8	72,7	72,8	72,5	71,9
C-2.2	298	71,7	71,6	70,6	71,0	71,4	71,5	71,2	70,1	68,5
C-2.3	303	71,1	71,0	70,1	69,2	70,4	70,8	70,6	69,4	68,4
C-2.4	313	69,7	69,0	68,8	68,7	68,9	69,0	67,7	67,3	66,2
C-2.5	323	68,5	68,3	68,2	67,4	67,4	67,6	67,7	67,1	63,3

TABLA 3.15[Lauril Sulfonato Sódico] = $4,5 \cdot 10^{-5}$ M

Exp.	T, K	σ , mN/m								
		pH=4	pH=5	pH=6	pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11	pH=12
C-3.1	293	72,0	71,9	71,8	71,6	71,6	71,6	71,7	71,1	68,6
C-3.2	298	71,4	71,4	71,1	71,0	70,4	70,3	70,7	70,3	68,1
C-3.3	303	70,3	70,3	70,2	70,0	70,0	70,1	70,0	68,6	65,4
C-3.4	313	66,5	68,6	68,2	68,0	67,4	67,8	67,1	65,0	62,6
C-3.5	323	62,2	64,8	65,9	65,0	64,8	65,6	65,1	64,0	59,9

TABLA 3.16[Lauril Sulfonato Sódico] = $7,3 \cdot 10^{-5}$ M

Exp.	T, K	σ , mN/m								
		pH=4	pH=5	pH=6	pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11	pH=12
C-4.1	293	70,4	71,7	71,7	71,4	71,3	71,5	71,3	70,1	66,8
C-4.2	298	69,5	70,8	70,7	70,5	69,6	70,3	70,0	68,4	65,3
C-4.3	303	69,5	70,4	70,1	69,6	68,8	68,4	68,5	66,8	63,3
C-4.4	313	65,6	67,9	65,5	66,8	66,6	66,9	66,9	65,7	61,6
C-4.5	323	59,6	62,5	63,7	64,2	64,0	64,2	64,2	64,3	60,4

TABLA 3.17[Lauril Sulfonato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-4}$ M

Exp.	T, K	σ , mN/m								
		pH=4	pH=5	pH=6	pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11	pH=12
C-5.1	293	71,4	71,3	71,1	69,7	69,7	69,6	69,0	69,1	66,6
C-5.2	298	69,9	69,5	68,8	69,2	68,3	68,4	68,8	67,7	64,6
C-5.3	303	69,4	69,0	68,0	69,0	67,9	67,6	67,8	66,9	62,2
C-5.4	313	68,6	66,5	65,2	66,7	66,6	65,3	66,1	65,1	59,7
C-5.5	323	67,6	64,2	63,0	65,7	65,0	65,1	62,0	60,0	57,8

TABLA 3.18[Lauril Sulfonato Sódico] = $6,2 \cdot 10^{-4}$ M

Exp.	T, K	σ , mN/m								
		pH=4	pH=5	pH=6	pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11	pH=12
C-6.1	293	66,1	66,6	66,2	66,5	66,2	65,4	66,1	64,5	58,8
C-6.2	298	66,1	66,6	65,0	65,7	65,4	65,9	66,6	64,1	56,5
C-6.3	303	64,3	63,6	64,3	64,8	64,6	64,3	65,0	62,9	55,5
C-6.4	313	62,7	61,9	62,1	62,2	62,3	63,2	63,4	60,4	53,4
C-6.5	323	60,8	59,6	61,2	61,8	61,6	62,3	62,7	60,0	51,1

3.2 FLOTACIÓN DE MINERALES

En todos los experimentos de flotación realizados en el tubo de Hallimond termostataado se utilizaron 2 g de mineral puro de tamaño 80/100 mallas A.S.T.M., en una disolución de agentes de superficie a la concentración deseada, en presencia y ausencia de agentes depresores. El tiempo de acondicionamiento así como el de flotación fue siempre de tres minutos, y la temperatura del baño se modificó entre 293 y 323 K.

3.2.1 RECUPERACIÓN DE CELESTINA

En las tablas siguientes se muestran los resultados obtenidos para las distintas concentraciones de oleato sódico, lauril sulfato sódico y lauril sulfonato sódico empleadas en esta investigación, figurando en dichas tablas el porcentaje de recuperación, la concentración de agente colector, el pH empleado, la concentración de agente depresor en los casos en que se haya utilizado y la temperatura usada.

TABLA 3.19
Celestina
 [Oleato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-6}$ M

Exp.	T, K	% Recuperación						
		pH=6	pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11	pH=12
D-1.1	293	0,89	1,10	0,84	0,84	0,69	0,46	0,24
D-1.2	303	1,52	1,09	0,85	1,04	0,94	0,62	0,68
D-1.3	313	1,61	0,98	1,18	0,98	0,91	0,58	0,70
D-1.4	323	5,90	6,47	3,33	3,29	2,35	2,06	3,57

TABLA 3.20
Celestina
 [Oleato Sódico] = $4,5 \cdot 10^{-6}$ M

Exp.	T, K	% Recuperación						
		pH=6	pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11	pH=12
D-2.1	293	16,91	13,35	15,23	11,89	12,27	11,69	13,31
D-2.2	303	19,85	19,75	18,14	16,62	23,39	17,52	16,52
D-2.3	313	25,60	29,55	28,00	25,83	29,93	21,67	20,53
D-2.4	323	30,14	27,45	30,05	24,60	27,96	23,40	21,85

TABLA 3.21

Celestina

[Oleato Sódico] = $7,3 \cdot 10^{-6}$ M

Exp.	T, K	% Recuperación						
		pH=6	pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11	pH=12
D-3.1	293	15,92	16,78	44,80	28,24	39,23	35,36	30,38
D-3.2	303	31,66	65,48	93,04	91,76	86,92	78,45	74,44
D-3.3	313	75,88	92,18	93,36	96,05	93,37	91,21	77,24
D-3.4	323	95,14	93,93	95,79	95,96	93,04	92,10	90,80

TABLA 3.22

Celestina

[Oleato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-5}$ M

Exp.	T, K	% Recuperación						
		pH=6	pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11	pH=12
D-4.1	293	56,70	91,02	93,10	93,07	78,68	75,49	74,42
D-4.2	303	70,72	93,49	93,61	96,30	93,46	92,94	84,21
D-4.3	313	83,35	96,28	97,59	96,87	96,69	94,80	86,73
D-4.4	323	89,12	98,08	97,23	97,18	96,49	93,39	94,21

TABLA 3.23

Celestina

[Oleato Sódico] = $7,3 \cdot 10^{-6}$ M

T = 293 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
E-1.1	0,0012	16,53	23,42	5,06	5,15	3,36
E-1.2	0,012	2,55	6,13	2,78	3,11	2,85
E-1.3	0,12	1,35	1,36	1,58	2,22	1,72

TABLA 3.24

Celestina

[Oleato Sódico] = $7,3 \cdot 10^{-6}$ M

T = 303 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
E-2.1	0,0012	16,12	28,74	16,00	9,25	4,04
E-2.2	0,012	2,78	4,28	3,59	3,29	2,79
E-2.3	0,12	1,12	1,13	1,23	1,39	2,68

TABLA 3.25

Celestina

[Oleato Sódico] = $7,3 \cdot 10^{-6}$ M

T = 313 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
E-3.1	0,0012	25,09	25,92	25,53	15,48	15,93
E-3.2	0,012	13,32	16,89	6,91	3,19	3,46
E-3.3	0,12	3,40	2,03	2,51	2,36	3,11

TABLA 3.26

Celestina

[Oleato Sódico] = $7,3 \cdot 10^{-6}$ M

T = 323 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
E-4.1	0,0012	46,11	53,97	31,13	14,73	8,42
E-4.2	0,012	6,81	6,01	5,34	4,70	4,54
E-4.3	0,12	2,70	2,77	2,40	3,62	2,23

TABLA 3.27

Celestina

[Oleato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-5}$ M

T = 293 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
E-5.1	0,0012	65,00	72,74	35,11	25,63	20,83
E-5.2	0,012	24,94	46,72	5,88	3,16	6,75
E-5.3	0,12	1,98	3,63	1,80	1,84	2,42

TABLA 3.28

Celestina

[Oleato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-5}$ M

T = 303 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
E-6.1	0,0012	83,44	92,77	61,47	60,15	36,54
E-6.2	0,012	32,20	60,20	13,43	10,49	10,55
E-6.3	0,12	2,71	18,81	2,57	3,27	2,89

TABLA 3.29

Celestina

[Oleato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-5}$ M

T = 313 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
E-7.1	0,0012	93,84	95,60	89,44	84,07	57,53
E-7.2	0,012	79,47	87,83	24,61	21,96	14,39
E-7.3	0,12	10,94	8,51	5,84	4,76	5,10

TABLA 3.30

Celestina

[Oleato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-5}$ M

T = 323 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
E-8.1	0,0012	92,92	83,92	87,52	70,82	49,05
E-8.2	0,012	67,03	64,24	44,62	21,31	11,34
E-8.3	0,12	11,07	11,41	8,89	6,83	7,89

TABLA 3.31

Celestina

[Oleato Sódico] = $4,5 \cdot 10^{-5}$ M

T = 293 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
E-9.1	0,0012	75,11	96,62	86,89	75,57	56,90
E-9.2	0,012	49,07	89,63	65,51	13,94	28,02
E-9.3	0,12	7,81	44,22	8,81	7,66	21,19
E-9.4	1,22	6,12	4,92	5,17	4,88	7,89

TABLA 3.32

Celestina

[Oleato Sódico] = $4,5 \cdot 10^{-5}$ M

T = 303 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
E-10.1	0,0012	80,86	97,14	84,84	89,09	91,37
E-10.2	0,012	50,05	89,09	78,24	67,40	66,27
E-10.3	0,12	20,85	70,42	21,09	12,65	14,33
E-10.4	1,22	4,64	3,04	4,74	9,61	20,40

TABLA 3.33

Celestina

[Oleato Sódico] = $4,5 \cdot 10^{-5}$ M

T = 313 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
E-11.1	0,0012	93,68	97,03	97,54	95,22	96,28
E-11.2	0,012	66,00	86,45	70,47	65,32	49,78
E-11.3	0,12	26,74	75,71	37,06	31,07	38,78
E-11.4	1,22	10,00	14,25	9,43	30,51	19,10

TABLA 3.34

Celestina

[Oleato Sódico] = $4,5 \cdot 10^{-5}$ M

T = 323 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
E-12.1	0,0012	97,03	98,70	96,52	93,79	93,30
E-12.2	0,012	77,62	97,36	82,59	75,93	71,99
E-12.3	0,12	28,16	67,99	40,32	43,13	39,96
E-12.4	1,22	22,33	26,38	35,39	39,18	40,00

TABLA 3.35

Celestina

[Oleato Sódico] = $7,3 \cdot 10^{-6}$ M

T = 293 K

Exp.	[Na ₂ SiO ₃] M	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
F-1.1	10 ⁻⁵	16,30	31,88	41,32	43,22	23,17
F-1.2	10 ⁻⁴	16,20	17,35	24,20	27,20	19,52
F-1.3	10 ⁻³	14,57	25,82	15,97	20,84	14,78
F-1.4	10 ⁻²	14,40	12,88	11,34	2,29	1,94

TABLA 3.36

Celestina

[Oleato Sódico] = $7,3 \cdot 10^{-6}$ M

T = 303 K

Exp.	[Na ₂ SiO ₃] M	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
F-2.1	10 ⁻⁵	49,66	61,34	33,45	40,73	17,14
F-2.2	10 ⁻⁴	46,85	61,34	43,77	24,14	33,69
F-2.3	10 ⁻³	38,82	54,27	36,39	21,63	30,57
F-2.4	10 ⁻²	38,55	58,86	17,94	4,69	3,02

TABLA 3.37

Celestina

[Oleato Sódico] = $7,3 \cdot 10^{-6}$ M

T = 313 K

Exp.	[Na ₂ SiO ₃] M	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
F-3.1	10 ⁻⁵	52,48	61,09	58,55	50,33	41,21
F-3.2	10 ⁻⁴	54,92	46,09	54,77	56,18	40,39
F-3.3	10 ⁻³	60,21	51,13	58,77	46,43	40,56
F-3.4	10 ⁻²	50,18	23,17	8,58	4,32	3,92

TABLA 3.38

Celestina

[Oleato Sódico] = $7,3 \cdot 10^{-6}$ M

T = 323 K

Exp.	[Na ₂ SiO ₃] M	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
F-4.1	10 ⁻⁵	65,01	68,34	68,39	54,68	35,38
F-4.2	10 ⁻⁴	62,58	62,93	60,74	68,01	35,88
F-4.3	10 ⁻³	55,97	53,23	63,86	44,50	35,59
F-4.4	10 ⁻²	52,51	53,52	9,18	3,64	3,12

TABLA 3.39

Celestina

[Oleato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-5}$ M

T = 293 K

Exp.	[Na ₂ SiO ₃] M	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
F-5.1	10 ⁻⁵	73,18	87,44	72,76	61,34	52,62
F-5.2	10 ⁻⁴	60,09	62,94	59,41	42,41	39,29
F-5.3	10 ⁻³	61,10	58,15	43,51	29,84	52,62
F-5.4	10 ⁻²	57,81	50,09	7,01	3,38	1,53

TABLA 3.40

Celestina

[Oleato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-5}$ M

T = 303 K

Exp.	[Na ₂ SiO ₃] M	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
F-6.1	10 ⁻⁵	71,92	59,46	80,04	70,13	59,37
F-6.2	10 ⁻⁴	73,22	76,49	74,23	67,51	63,05
F-6.3	10 ⁻³	66,17	68,33	75,99	64,76	64,92
F-6.4	10 ⁻²	64,82	66,44	16,07	5,27	1,55

TABLA 3.41

Celestina

[Oleato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-5}$ M

T = 313 K

Exp.	[Na ₂ SiO ₃] M	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
F-7.1	10 ⁻⁵	98,39	98,64	98,48	97,53	94,96
F-7.2	10 ⁻⁴	95,41	98,29	98,43	96,75	94,89
F-7.3	10 ⁻³	89,92	92,18	94,13	94,48	77,29
F-7.4	10 ⁻²	96,46	73,94	42,57	12,68	4,70

TABLA 3.42

Celestina

[Oleato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-5}$ M

T = 323 K

Exp.	[Na ₂ SiO ₃] M	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
F-8.1	10 ⁻⁵	96,17	98,34	98,66	97,13	91,95
F-8.2	10 ⁻⁴	98,82	98,11	91,83	97,16	83,00
F-8.3	10 ⁻³	98,40	97,32	98,18	84,77	77,57
F-8.4	10 ⁻²	98,92	82,99	44,44	14,25	6,08

TABLA 3.43

Celestina

[Oleato Sódico] = $4,5 \cdot 10^{-5}$ M

T = 293 K

Exp.	[Na ₂ SiO ₃] M	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
F-9.1	10 ⁻⁵	97,15	97,01	84,42	97,98	96,70
F-9.2	10 ⁻⁴	86,52	93,27	98,05	96,46	94,46
F-9.3	10 ⁻³	93,93	96,26	97,84	95,72	79,76
F-9.4	10 ⁻²	71,38	67,96	75,67	29,08	8,94

TABLA 3.44

Celestina

[Oleato Sódico] = $4,5 \cdot 10^{-5}$ M

T = 303 K

Exp.	[Na ₂ SiO ₃] M	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
F-10.1	10 ⁻⁵	98,25	91,50	96,20	94,29	94,38
F-10.2	10 ⁻⁴	95,74	98,74	99,03	98,29	94,87
F-10.3	10 ⁻³	90,10	90,19	98,64	97,95	97,13
F-10.4	10 ⁻²	84,50	93,74	64,35	21,16	20,45

TABLA 3.45

Celestina

[Oleato Sódico] = $4,5 \cdot 10^{-5}$ M

T = 313 K

Exp.	[Na ₂ SiO ₃] M	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
F-11.1	10 ⁻⁵	97,56	97,60	94,13	98,45	93,06
F-11.2	10 ⁻⁴	98,52	98,65	97,66	97,37	94,59
F-11.3	10 ⁻³	85,56	93,83	98,09	97,76	92,76
F-11.4	10 ⁻²	98,12	93,98	95,25	66,26	25,29

TABLA 3.46

Celestina

[Oleato Sódico] = $4,5 \cdot 10^{-5}$ M

T = 323 K

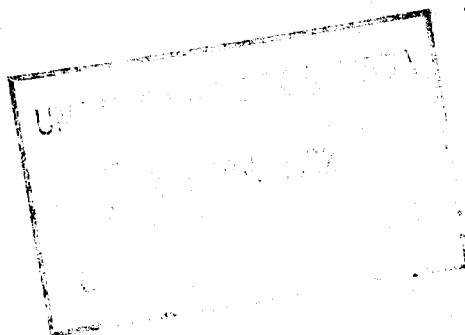
Exp.	[Na ₂ SiO ₃] M	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
F-12.1	10 ⁻⁵	91,87	94,96	98,35	96,76	93,83
F-12.2	10 ⁻⁴	99,10	99,00	99,45	98,45	94,38
F-12.3	10 ⁻³	98,74	99,40	99,71	97,00	96,72
F-12.4	10 ⁻²	98,40	98,86	81,64	83,28	77,88

TABLA 3.47

Celestina

[Lauril Sulfato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-5}$ M

pH	% Recuperación	
	Exp. G-1.1	Exp. G-1.2
	T = 293 K	T = 323 K
2	8,41	2,21
3	0,87	0,82
4	0,89	1,09
5	0,75	1,25
6	0,84	1,03
7	0,36	0,97
8	0,50	0,82
9	0,27	1,08
10	0,64	0,54
11	0,59	0,71
12	1,09	0,89

**TABLA 3.48**

Celestina

[Lauril Sulfato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-4}$ M

pH	% Recuperación	
	Exp. G-2.1	Exp. G-2.2
	T = 293 K	T = 323 K
2	86,79	77,46
3	64,47	70,14
4	58,76	42,49
5	51,17	57,57
6	44,34	64,91
7	47,44	47,85
8	48,77	47,71
9	41,65	40,31
10	29,48	26,02
11	29,58	22,85
12	16,62	16,87

TABLA 3.49

Celestina

[Lauril Sulfato Sódico] = $6,2 \cdot 10^{-4}$ M

pH	% Recuperación	
	Exp. G-3.1	Exp. G-3.2
	T = 293 K	T = 323 K
2	94,44	96,21
3	95,17	95,40
4	90,07	94,90
5	81,44	96,72
7	93,61	82,46
9	87,01	91,18
11	83,33	72,63
12	73,50	94,01

TABLA 3.50
Celestina
[Lauril Sulfato Sódico] = 10^{-3} M

pH	% Recuperación	
	Exp. G-4.1	Exp. G-4.2
	T = 293 K	T = 323 K
2	88,95	95,67
3	93,34	96,02
4	96,44	96,49
5	90,89	96,11
7	95,06	95,47
9	91,75	95,96
11	89,73	85,94
12	95,51	92,63

TABLA 3.51

Celestina

[Lauril Sulfato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-4}$ M

T = 293 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=3	pH=4	pH=5	pH=7	pH=8
H-1.1	0,0012	42,56	31,33	14,45	12,91	10,91
H-1.2	0,012	6,80	7,37	4,17	4,43	4,50
H-1.3	0,12	1,87	3,38	3,54	4,27	4,42

TABLA 3.52

Celestina

[Lauril Sulfato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-4}$ M

T = 323 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=3	pH=4	pH=5	pH=7	pH=8
H-2.1	0,0012	42,32	18,14	15,87	6,37	6,88
H-2.2	0,012	2,75	2,48	3,22	3,12	3,01
H-2.3	0,12	5,62	3,81	1,74	1,81	1,18

TABLA 3.53

Celestina

[Lauril Sulfato Sódico] = $6,2 \cdot 10^{-4}$ M

T = 293 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=3	pH=4	pH=5	pH=7	pH=8
H-3.1	0,0012	86,42	87,61	81,44	78,90	80,92
H-3.2	0,012	82,18	75,12	66,56	57,97	64,64
H-3.3	0,12	67,88	45,06	27,56	21,59	17,73
H-3.4	1,22	29,93	15,99	4,96	6,15	6,45

TABLA 3.54

Celestina

[Lauril Sulfato Sódico] = $6,2 \cdot 10^{-4}$ M

T = 323 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=3	pH=4	pH=5	pH=7	pH=8
H-4.1	0,0012	89,92	82,63	79,59	70,38	62,40
H-4.2	0,012	84,70	50,93	46,85	38,61	38,08
H-4.3	0,12	72,54	17,70	25,68	19,90	14,95
H-4.4	1,22	28,39	6,02	7,68	4,41	1,93

TABLA 3.55

Celestina

[Lauril Sulfato Sódico] = 10^{-3} M

T = 293 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=3	pH=4	pH=5	pH=7	pH=8
H-5.1	0,0012	95,89	94,08	83,72	88,58	88,22
H-5.2	0,012	95,24	73,19	93,30	87,90	88,83
H-5.3	0,12	93,30	85,13	76,15	67,79	69,81
H-5.4	1,22	84,42	61,95	33,23	20,72	13,35

TABLA 3.56

Celestina

[Lauril Sulfato Sódico] = 10^{-3} M

T = 323 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=3	pH=4	pH=5	pH=7	pH=8
H-6.1	0,0012	87,56	83,16	84,35	85,20	85,71
H-6.2	0,012	91,66	68,32	77,70	79,98	78,50
H-6.3	0,12	88,10	77,20	62,27	51,28	42,25
H-6.4	1,22	79,84	55,05	38,48	9,48	4,79

TABLA 3.57

Celestina

[Lauril Sulfato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-4}$ M

T = 293 K

Exp.	[Na ₂ SiO ₃] M	% Recuperación				
		pH=3	pH=4	pH=5	pH=7	pH=8
I-1.1	10 ⁻⁵	48,25	61,34	45,41	40,41	39,57
I-1.2	10 ⁻⁴	36,89	58,63	41,96	43,13	49,79
I-1.3	10 ⁻³	88,39	52,54	45,85	45,21	36,78
I-1.4	10 ⁻²	53,99	46,63	42,89	24,42	9,47

TABLA 3.58

Celestina

[Lauril Sulfato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-4}$ M

T = 323 K

Exp.	[Na ₂ SiO ₃] M	% Recuperación				
		pH=3	pH=4	pH=5	pH=7	pH=8
I-2.1	10 ⁻²	66,15	53,48	50,48	41,74	30,39

TABLA 3.59

Celestina

[Lauril Sulfato Sódico] = $6,2 \cdot 10^{-4}$ M

T = 293 K

Exp.	[Na ₂ SiO ₃] M	% Recuperación				
		pH=3	pH=4	pH=5	pH=7	pH=8
I-3.1	10 ⁻⁵	93,16	92,09	93,19	92,73	92,83
I-3.2	10 ⁻⁴	94,08	95,84	83,97	86,26	91,80
I-3.3	10 ⁻³	94,44	92,95	89,15	73,40	86,15
I-3.4	10 ⁻²	92,90	85,07	77,05	66,79	69,88

TABLA 3.60

Celestina

[Lauril Sulfato Sódico] = $6,2 \cdot 10^{-4}$ M

T = 323 K

Exp.	[Na ₂ SiO ₃] M	% Recuperación				
		pH=3	pH=4	pH=5	pH=7	pH=8
I-4.1	10 ⁻³	96,12	90,17	82,49	90,55	84,52
I-4.2	10 ⁻²	88,55	86,09	83,86	92,83	72,61

TABLA 3.61

Celestina

[Lauril Sulfato Sódico] = 10^{-3} M

T = 293 K

Exp.	[Na ₂ SiO ₃] M	% Recuperación				
		pH=3	pH=4	pH=5	pH=7	pH=8
I-5.1	10^{-2}	92,75	89,74	85,75	86,62	85,20

TABLA 3.62

Celestina

[Lauril Sulfato Sódico] = 10^{-3} M

T = 323 K

Exp.	[Na ₂ SiO ₃] M	% Recuperación				
		pH=3	pH=4	pH=5	pH=7	pH=8
I-6.1	10^{-4}	92,74	83,38	85,11	83,59	79,61
I-6.2	10^{-3}	89,32	78,93	82,53	78,94	83,73
I-6.3	10^{-2}	85,85	79,68	77,51	72,95	73,24

TABLA 3.63

Celestina

[Lauril Sulfonato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-4}$ M

pH	% Recuperación	
	Exp. J-1.1	Exp. J-1.2
	T = 293 K	T = 323 K
2	86,19	93,99
4	74,49	66,51
5	69,57	-
6	62,81	49,78
7	52,81	-
8	48,70	39,74
9	38,80	-
10	30,99	26,92
11	15,86	-
12	10,40	7,62

TABLA 3.64
Celestina
[Lauril Sulfonato Sódico] = $6,2 \cdot 10^{-4}$ M

pH	% Recuperación	
	Exp. J-2.1	Exp. J-2.2
	T = 293 K	T = 323 K
2	96,38	86,09
3	95,59	-
4	95,20	74,71
5	91,33	-
6	93,29	72,09
7	86,28	-
8	93,16	66,23
9	90,14	-
10	92,47	56,14
11	92,22	-
12	86,77	61,06

TABLA 3.65
Celestina
[Lauril Sulfonato Sódico] = $8 \cdot 10^{-4}$ M

pH	% Recuperación	
	Exp. J-3.1	Exp. J-3.2
	T = 293 K	T = 323 K
2	92,66	83,53
3	92,25	-
4	94,21	73,81
5	96,01	-
6	94,58	69,40
7	94,71	-
8	93,76	72,96
9	95,47	-
10	94,68	68,25
11	95,28	-
12	89,62	60,52

TABLA 3.66
Celestina
[Lauril Sulfonato Sódico] = 10^{-3} M

pH	% Recuperación	
	Exp. J-4.1	Exp. J-4.2
	T = 293 K	T = 323 K
2	96,47	86,51
4	97,02	86,48
6	95,68	88,08
8	96,90	84,80
10	95,65	81,49
12	95,89	79,81

TABLA 3.67

Celestina

[Lauril Sulfonato Sódico] = $6,2 \cdot 10^{-4}$ M

T = 293 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=3	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11
K-1.1	0,0012	91,57	74,68	58,38	73,99	73,14
K-1.2	0,012	88,00	78,23	71,84	73,37	70,42
K-1.3	0,12	72,22	64,96	63,87	42,85	51,78
K-1.4	1,22	23,77	8,05	5,34	4,48	2,84

TABLA 3.68

Celestina

[Lauril Sulfonato Sódico] = $6,2 \cdot 10^{-4}$ M

T = 323 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=3	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11
K-2.1	0,012	85,04	55,69	43,47	18,87	5,72
K-2.2	0,12	55,28	20,07	15,72	12,23	7,88
K-2.3	1,22	17,47	4,15	4,01	3,72	3,86

TABLA 3.69

Celestina

[Lauril Sulfonato Sódico] = $8 \cdot 10^{-4}$ M

T = 293 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=3	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11
K-3.1	0,0012	87,80	86,48	89,39	90,64	92,75
K-3.2	0,012	94,20	88,42	93,46	89,06	87,83
K-3.3	0,12	90,46	77,10	83,19	76,30	72,83
K-3.4	1,22	58,90	46,89	44,43	35,48	31,81

TABLA 3.70

Celestina

[Lauril Sulfonato Sódico] = $8 \cdot 10^{-4}$ M

T = 323 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=3	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11
K-4.1	0,012	80,00	71,02	80,59	41,41	20,38
K-4.2	0,12	71,06	51,28	42,98	14,18	6,64
K-4.3	1,22	32,19	7,25	5,84	8,03	8,05

TABLA 3.71

Celestina

[Lauril Sulfonato Sódico] = 10^{-3} M

T = 293 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=3	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11
K-5.1	0,0012	95,76	96,22	96,83	96,90	96,08
K-5.2	0,012	96,39	96,07	96,28	94,09	93,87
K-5.3	0,12	95,62	90,00	92,83	93,11	86,14
K-5.4	1,22	64,88	58,33	50,20	49,00	44,11

TABLA 3.72

Celestina

[Lauril Sulfonato Sódico] = 10^{-3} M

T = 323 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=3	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11
K-6.1	0,012	94,03	86,86	83,64	81,12	79,88
K-6.2	0,12	89,29	82,81	68,97	50,49	45,06
K-6.3	1,22	54,67	16,17	10,49	2,77	3,24

TABLA 3.73

Celestina

[Lauril Sulfonato Sódico] = $6,2 \cdot 10^{-4}$ M

T = 293 K

Exp.	[Na ₂ SiO ₃] M	% Recuperación				
		pH=3	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11
K-7.1	10 ⁻⁵	96,48	91,57	91,21	88,96	80,50
K-7.2	10 ⁻⁴	92,07	88,09	89,16	90,66	86,79
K-7.3	10 ⁻³	83,54	82,79	75,11	80,60	77,57
K-7.4	10 ⁻²	76,96	67,91	50,11	32,85	15,03

TABLA 3.74

Celestina

[Lauril Sulfonato Sódico] = $6,2 \cdot 10^{-4}$ M

T = 323 K

Exp.	[Na ₂ SiO ₃] M	% Recuperación				
		pH=3	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11
K-8.1	10 ⁻³	95,98	88,09	89,16	90,66	86,79
K-8.2	10 ⁻²	73,50	59,00	35,61	12,21	3,66

TABLA 3.75

Celestina

[Lauril Sulfonato Sódico] = $8 \cdot 10^{-4}$ M

T = 293 K

Exp.	[Na ₂ SiO ₃] M	% Recuperación				
		pH=3	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11
K-9.1	10 ⁻⁵	96,78	87,70	89,15	93,67	95,42
K-9.2	10 ⁻⁴	96,05	95,50	91,37	84,41	90,16
K-9.3	10 ⁻³	89,07	87,61	91,98	89,24	77,37
K-9.4	10 ⁻²	83,58	73,66	67,54	49,97	41,17

TABLA 3.76

Celestina

[Lauril Sulfonato Sódico] = $8 \cdot 10^{-4}$ M

T = 323 K

Exp.	[Na ₂ SiO ₃] M	% Recuperación				
		pH=3	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11
K-10.1	10 ⁻³	77,78	73,89	70,01	68,69	65,81
K-10.2	10 ⁻²	75,71	54,83	34,22	22,28	4,98

TABLA 3.77

Celestina

[Lauril Sulfonato Sódico] = 10^{-3} M

T = 293 K

Exp.	[Na ₂ SiO ₃] M	% Recuperación				
		pH=3	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11
K-11.1	10^{-5}	94,41	92,78	91,35	84,96	92,87
K-11.2	10^{-3}	93,86	91,13	90,49	90,73	88,97
K-11.3	10^{-2}	86,30	81,87	64,87	51,52	40,50

TABLA 3.78

Celestina

[Lauril Sulfonato Sódico] = 10^{-3} M

T = 323 K

Exp.	[Na ₂ SiO ₃] M	% Recuperación				
		pH=3	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11
K-12.1	10^{-3}	87,11	88,49	82,65	84,62	85,21
K-12.2	10^{-2}	82,72	59,89	38,71	34,05	10,14

3.2.2 RECUPERACIÓN DE CALCITA

En las tablas siguientes se presentan los resultados obtenidos para las distintas concentraciones de oleato sódico, lauril sulfato sódico y lauril sulfonato sódico usadas en esta investigación, figurando en dichas tablas el porcentaje de recuperación, la concentración de agente colector, el pH, la concentración de agente depresor en los casos en que se haya empleado y la temperatura usada.

TABLA 3.79

Calcita

[Oleato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-6}$ M

Exp.	T, K	% Recuperación						
		pH=6	pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11	pH=12
M-1.1	293	0,58	0,75	0,25	0,56	0,97	0,91	1,31
M-1.2	303	2,32	1,10	0,66	0,85	1,25	0,96	0,94
M-1.3	313	2,00	1,86	1,29	1,53	1,86	1,51	1,35
M-1.4	323	2,70	2,66	1,51	2,49	2,84	2,75	2,27

TABLA 3.80

Calcita

[Oleato Sódico] = $4,5 \cdot 10^{-6}$ M

Exp.	T, K	% Recuperación						
		pH=6	pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11	pH=12
M-2.1	293	1,27	1,11	0,59	1,11	0,81	0,87	0,85
M-2.2	303	1,35	1,30	0,82	1,20	1,23	1,62	1,77
M-2.3	313	2,31	2,57	1,95	2,27	2,10	2,50	3,14
M-2.4	323	3,02	3,94	2,98	2,57	2,80	4,18	3,27

TABLA 3.81

Calcita

[Oleato Sódico] = $7,3 \cdot 10^{-6}$ M

Exp.	T, K	% Recuperación						
		pH=6	pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11	pH=12
M-3.1	293	1,62	1,19	1,29	1,21	1,00	1,19	1,96
M-3.2	303	1,35	1,20	1,35	1,43	2,55	2,75	3,71
M-3.3	313	4,29	3,52	3,55	3,38	3,02	2,84	5,73
M-3.4	323	8,40	7,78	4,33	3,09	2,89	7,32	6,44

TABLA 3.82

Calcita

[Oleato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-5}$ M

Exp.	T, K	% Recuperación						
		pH=6	pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11	pH=12
M-4.1	293	5,65	6,29	8,08	4,51	4,62	4,78	4,86
M-4.2	303	98,96	60,83	41,27	23,94	11,14	26,83	90,53
M-4.3	313	96,65	89,37	97,45	84,04	81,25	85,65	97,85
M-4.4	323	99,80	97,83	98,98	97,60	96,04	94,05	95,76

TABLA 3.83

Calcita

[Oleato Sódico] = $7,3 \cdot 10^{-6}$ M

T = 293 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
N-1.1	0,0012	2,51	2,34	2,45	2,59	3,35
N-1.2	0,012	2,20	2,48	2,03	2,01	1,97
N-1.3	0,12	1,47	1,93	1,30	1,78	2,26

TABLA 3.84

Calcita

[Oleato Sódico] = $7,3 \cdot 10^{-6}$ M

T = 303 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
N-2.1	0,0012	2,51	2,54	2,61	1,18	4,99
N-2.2	0,012	1,66	2,09	1,97	1,82	2,54
N-2.3	0,12	0,67	0,80	1,01	1,02	2,02

TABLA 3.85

Calcita

[Oleato Sódico] = $7,3 \cdot 10^{-6}$ M

T = 313 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
N-3.1	0,0012	2,65	3,34	4,41	4,60	8,09
N-3.2	0,012	1,99	3,61	2,12	2,42	4,88
N-3.3	0,12	1,27	1,09	2,50	2,23	4,21

TABLA 3.86

Calcita

[Oleato Sódico] = $7,3 \cdot 10^{-6}$ M

T = 323 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
N-4.1	0,0012	4,26	3,31	3,95	2,43	5,46
N-4.2	0,012	2,50	3,86	2,92	2,11	5,06
N-4.3	0,12	1,51	1,33	1,65	2,75	3,22

TABLA 3.87

Calcita

[Oleato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-5}$ M

T = 293 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
N-5.1	0,0012	4,51	3,58	2,80	3,30	4,19
N-5.2	0,012	3,80	2,87	4,27	2,88	2,27
N-5.3	0,12	3,66	2,40	2,86	2,68	7,00

TABLA 3.88

Calcita

[Oleato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-5}$ M

T = 303 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
N-6.1	0,0012	3,71	2,70	3,50	2,28	6,13
N-6.2	0,012	3,19	2,58	3,30	2,42	6,96
N-6.3	0,12	2,17	2,85	2,83	2,61	7,61

TABLA 3.89

Calcita

[Oleato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-5}$ M

T = 313 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
N-7.1	0,0012	6,07	6,11	5,46	7,84	10,51
N-7.2	0,012	3,73	4,19	3,72	5,04	6,97
N-7.3	0,12	3,00	3,95	3,49	5,00	5,72

TABLA 3.90

Calcita

[Oleato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-5}$ M

T = 323 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
N-8.1	0,0012	11,53	15,94	10,87	7,46	9,09
N-8.2	0,012	5,03	4,95	4,55	3,81	7,17
N-8.3	0,12	3,26	4,36	3,54	4,65	5,13

TABLA 3.91

Calcita

[Oleato Sódico] = $4,5 \cdot 10^{-5}$ M

T = 313 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
N-9.1	0,0012	79,55	99,35	94,18	98,52	85,74
N-9.2	1,22	41,35	16,47	12,24	21,53	15,99

TABLA 3.92

Calcita

[Oleato Sódico] = $4,5 \cdot 10^{-5}$ M

T = 323 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
N-10.1	0,0012	99,00	96,89	97,99	92,76	95,06
N-10.2	1,22	76,46	50,40	36,51	37,11	18,34

TABLA 3.93

Calcita

[Oleato Sódico] = $7,3 \cdot 10^{-6}$ M

T = 293 K

Exp.	[Na ₂ SiO ₃] M	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
Ñ-1.1	10 ⁻⁵	1,35	0,97	1,07	1,27	1,54
Ñ-1.2	10 ⁻⁴	1,89	1,27	1,14	1,29	1,46
Ñ-1.3	10 ⁻³	1,98	1,47	1,42	2,71	3,31
Ñ-1.4	10 ⁻²	5,54	4,47	4,66	3,88	3,49

TABLA 3.94

Calcita

[Oleato Sódico] = $7,3 \cdot 10^{-6}$ M

T = 303 K

Exp.	[Na ₂ SiO ₃] M	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
Ñ-2.1	10 ⁻⁵	2,41	0,97	1,07	1,27	1,54
Ñ-2.2	10 ⁻⁴	3,89	1,63	2,40	1,84	3,13
Ñ-2.3	10 ⁻³	3,28	3,25	0,56	2,18	3,29
Ñ-2.4	10 ⁻²	10,44	10,44	4,02	3,43	3,67

TABLA 3.95

Calcita

[Oleato Sódico] = $7,3 \cdot 10^{-6}$ M

T = 313 K

Exp.	[Na ₂ SiO ₃] M	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
Ñ-3.1	10 ⁻⁵	8,19	6,85	5,46	4,22	6,70
Ñ-3.2	10 ⁻⁴	7,96	3,38	4,31	2,42	6,60
Ñ-3.3	10 ⁻³	5,49	6,06	3,92	3,85	5,34
Ñ-3.4	10 ⁻²	16,53	8,86	5,16	4,29	4,20

TABLA 3.96

Calcita

[Oleato Sódico] = $7,3 \cdot 10^{-6}$ M

T = 323 K

Exp.	[Na ₂ SiO ₃] M	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
Ñ-4.1	10 ⁻⁵	15,79	12,29	10,03	7,27	14,57
Ñ-4.2	10 ⁻⁴	12,14	7,27	7,13	8,00	17,77
Ñ-4.3	10 ⁻³	17,83	13,60	4,36	5,82	7,94
Ñ-4.4	10 ⁻²	25,64	16,66	6,01	4,42	4,99

TABLA 3.97

Calcita

[Oleato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-5}$ M

T = 293 K

Exp.	[Na ₂ SiO ₃] M	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
Ñ-5.1	10 ⁻⁵	1,74	2,16	1,68	2,00	2,00
Ñ-5.2	10 ⁻⁴	2,55	1,99	1,93	2,05	3,00
Ñ-5.3	10 ⁻³	4,59	3,13	1,84	1,90	3,02
Ñ-5.4	10 ⁻²	12,59	14,44	2,64	2,69	3,24

TABLA 3.98

Calcita

[Oleato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-5}$ M

T = 303 K

Exp.	[Na ₂ SiO ₃] M	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
Ñ-6.1	10 ⁻⁵	9,14	6,14	3,24	5,44	11,33
Ñ-6.2	10 ⁻⁴	5,19	5,57	7,46	5,40	9,03
Ñ-6.3	10 ⁻³	17,79	16,81	3,58	3,02	8,06
Ñ-6.4	10 ⁻²	7,47	20,57	3,98	5,03	4,57

TABLA 3.99

Calcita

[Oleato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-5}$ M

T = 313 K

Exp.	[Na ₂ SiO ₃] M	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
Ñ-7.1	10 ⁻⁵	56,18	40,99	37,91	23,64	35,42
Ñ-7.2	10 ⁻⁴	68,68	48,39	39,59	35,42	35,42
Ñ-7.3	10 ⁻³	49,58	66,52	23,99	21,11	17,28
Ñ-7.4	10 ⁻²	37,60	31,89	6,76	4,12	4,97

TABLA 3.100

Calcita

[Oleato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-5}$ M

T = 323 K

Exp.	[Na ₂ SiO ₃] M	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
Ñ-8.1	10 ⁻⁵	89,33	79,90	79,95	67,25	63,68
Ñ-8.2	10 ⁻⁴	99,47	79,29	85,52	74,25	69,45
Ñ-8.3	10 ⁻³	87,14	75,44	61,09	72,46	26,17
Ñ-8.4	10 ⁻²	71,93	52,67	8,52	4,64	6,14

TABLA 3.101

Calcita

[Oleato Sódico] = $4,5 \cdot 10^{-5}$ M

T = 313 K

Exp.	[Na ₂ SiO ₃] M	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
Ñ-9.1	10 ⁻⁵	96,75	93,75	98,61	97,20	98,31
Ñ-9.2	10 ⁻⁴	92,28	98,30	95,58	98,18	90,90
Ñ-9.3	10 ⁻³	99,02	99,00	96,88	91,15	95,18
Ñ-9.4	10 ⁻²	88,20	87,02	29,36	9,37	13,44

TABLA 3.102

Calcita

[Oleato Sódico] = $4,5 \cdot 10^{-5}$ M

T = 323 K

Exp.	[Na ₂ SiO ₃] M	% Recuperación				
		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11
Ñ-10.1	10 ⁻⁵	95,95	94,90	96,81	96,79	95,94
Ñ-10.2	10 ⁻⁴	98,14	99,60	95,59	98,47	98,36
Ñ-10.3	10 ⁻³	98,50	97,73	97,82	97,87	95,46
Ñ-10.4	10 ⁻²	98,00	78,95	74,62	33,62	28,73

TABLA 3.103

Calcita

[Lauril Sulfato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-5}$ M

pH	% Recuperación	
	Exp. 0-1.1	Exp. 0-1.2
	T = 293 K	T = 323 K
2	43,60	10,86
3	23,85	1,68
4	4,05	1,39
5	2,34	1,89
6	2,10	1,53
7	1,81	1,39
8	1,94	1,31
9	0,99	0,51
10	1,75	1,27
11	1,62	2,10
12	2,58	3,08

TABLA 3.104

Calcita

[Lauril Sulfato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-4}$ M

pH	% Recuperación	
	Exp. 0-2.1	Exp. 0-2.2
	T = 293 K	T = 323 K
2	92,54	49,98
3	27,00	20,00
4	6,37	5,61
5	12,74	12,42
6	11,54	12,03
7	12,05	14,12
8	11,20	14,59
9	12,25	12,52
10	11,49	13,98
11	11,12	43,83
12	18,04	16,11

TABLA 3.105

Calcita

[Lauril Sulfato Sódico] = $6,2 \cdot 10^{-4}$ M

pH	% Recuperación	
	Exp. 0-3.1	Exp. 0-3.2
	T = 293 K	T = 323 K
2	95,24	84,24
3	97,18	76,61
4	86,38	57,10
5	89,11	71,08
7	90,95	67,47
9	88,14	73,24
11	91,42	99,35
12	82,52	75,12

TABLA 3.106

Calcita

[Lauril Sulfonato Sódico] = 10^{-3} M

pH	% Recuperación	
	Exp. 0-4.1	Exp. 0-4.2
	T = 293 K	T = 323 K
2	93,66	81,47
3	90,64	78,70
4	83,63	74,26
5	88,74	79,40
7	92,91	84,84
9	92,01	83,20
11	94,99	79,45
12	93,05	60,95

TABLA 3.107

Calcita

[Lauril Sulfato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-4}$ M

T = 293 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=3	pH=4	pH=5	pH=7	pH=8
P-1.1	0,0012	14,28	14,19	11,78	10,69	7,69
P-1.2	0,012	14,72	14,18	10,57	9,84	12,27
P-1.3	0,12	14,76	8,92	8,42	9,03	9,62

TABLA 3.108

Calcita

[Lauril Sulfato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-4}$ M

T = 323 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=3	pH=4	pH=5	pH=7	pH=8
P-2.1	0,0012	7,51	7,02	6,57	7,16	4,64
P-2.2	0,012	5,49	7,04	3,85	6,66	5,66
P-2.3	0,12	7,13	5,99	7,04	6,31	8,41

TABLA 3.109

Calcita

[Lauril Sulfato Sódico] = $6,2 \cdot 10^{-4}$ M

T = 293 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=3	pH=4	pH=5	pH=7	pH=8
P-3.1	0,0012	47,64	15,56	16,19	15,58	13,77
P-3.2	0,012	35,12	8,90	7,16	8,71	7,99
P-3.3	0,12	22,13	7,01	6,34	7,24	5,67

TABLA 3.110

Calcita

[Lauril Sulfato Sódico] = $6,2 \cdot 10^{-4}$ M

T = 323 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=3	pH=4	pH=5	pH=7	pH=8
P-4.1	0,0012	20,10	7,48	7,17	6,65	5,53
P-4.2	0,012	6,89	5,67	2,00	3,26	4,48

TABLA 3.111

Calcita

[Lauril Sulfato Sódico] = 10^{-3} M

T = 293 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=3	pH=4	pH=5	pH=7	pH=8
P-5.1	0,0012	57,74	21,17	18,41	21,45	18,39
P-5.2	0,012	48,03	8,42	11,07	11,15	8,47
P-5.3	0,12	37,29	9,80	10,49	12,98	9,66

TABLA 3.112

Calcita

[Lauril Sulfato Sódico] = 10^{-3} M

T = 323 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=3	pH=4	pH=5	pH=7	pH=8
P-6.1	0,0012	44,07	13,95	21,55	14,00	12,02
P-6.2	0,012	19,35	5,81	4,95	5,42	6,56
P-6.3	0,12	16,50	6,22	4,70	6,74	4,25
P-6.4	1,22	14,07	5,51	3,62	6,62	6,62

TABLA 3.113

Calcita

[Lauril Sulfato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-4}$ M

T = 293 K

Exp.	[Na ₂ Si ₃] M	% Recuperación				
		pH=3	pH=4	pH=5	pH=7	pH=8
Q-1.1	10 ⁻⁵	17,96	12,68	16,87	15,85	15,00
Q-1.2	10 ⁻⁴	49,80	15,32	15,92	16,49	16,23
Q-1.3	10 ⁻³	10,95	4,47	5,82	5,36	5,45
Q-1.4	10 ⁻²	33,72	4,59	6,49	6,20	5,74

TABLA 3.114

Calcita

[Lauril Sulfato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-4}$ M

T = 323 K

Exp.	[Na ₂ Si ₃] M	% Recuperación				
		pH=3	pH=4	pH=5	pH=7	pH=8
Q-2.1	10 ⁻⁵	3,70	13,16	10,66	18,94	13,33
Q-2.2	10 ⁻⁴	17,86	11,62	17,01	19,69	11,31
Q-2.3	10 ⁻³	4,41	4,04	4,56	3,72	5,27
Q-2.4	10 ⁻²	5,09	3,89	3,74	4,08	4,21

TABLA 3.115

Calcita

[Lauril Sulfato Sódico] = $6,2 \cdot 10^{-4}$ M

T = 293 K

Exp.	[Na ₂ Si ₃] M	% Recuperación				
		pH=3	pH=4	pH=5	pH=7	pH=8
Q-3.1	10 ⁻⁵	95,06	83,87	84,89	85,36	83,80
Q-3.2	10 ⁻⁴	90,48	84,00	84,90	82,75	79,94
Q-3.3	10 ⁻³	80,00	73,62	74,21	74,56	73,90
Q-3.4	10 ⁻²	70,91	35,68	31,29	13,08	5,39

TABLA 3.116

Calcita

[Lauril Sulfato Sódico] = $6,2 \cdot 10^{-4}$ M

T = 323 K

Exp.	[Na ₂ Si ₃] M	% Recuperación				
		pH=3	pH=4	pH=5	pH=7	pH=8
Q-4.1	10 ⁻⁵	56,76	52,17	55,10	53,86	52,80
Q-4.2	10 ⁻⁴	49,86	52,82	48,64	55,85	58,44
Q-4.3	10 ⁻³	49,37	14,79	14,27	18,51	9,93
Q-4.4	10 ⁻²	13,87	6,05	4,19	5,43	3,13

TABLA 3.117

Calcita

[Lauril Sulfato Sódico] = 10^{-3} M

T = 293 K

Exp.	[Na ₂ Si ₃] M	% Recuperación				
		pH=3	pH=4	pH=5	pH=7	pH=8
Q-5.1	10^{-5}	91,26	89,54	94,06	85,80	85,41
Q-5.2	10^{-4}	92,18	87,97	80,42	88,02	62,19
Q-5.3	10^{-3}	85,00	70,86	76,27	73,84	76,05
Q-5.4	10^{-2}	70,35	40,08	33,46	25,68	21,04

TABLA 3.118

Calcita

[Lauril Sulfato Sódico] = 10^{-3} M

T = 323 K

Exp.	[Na ₂ Si ₃] M	% Recuperación				
		pH=3	pH=4	pH=5	pH=7	pH=8
Q-6.1	10^{-5}	78,95	70,71	77,49	82,19	73,77
Q-6.2	10^{-4}	78,95	78,58	81,75	81,99	76,12
Q-6.3	10^{-3}	60,23	53,69	42,49	43,76	37,98
Q-6.4	10^{-2}	43,70	28,00	27,88	17,78	10,72

TABLA 3.119

Calcita

[Lauril Sulfonato Sódico] = $1,4 \cdot 10^{-4}$ M

pH	% Recuperación	
	Exp. R-1.1	Exp. R-1.2
	T = 293 K	T = 323 K
2	34,21	83,84
3	15,10	25,20
4	11,13	22,24
5	7,34	15,00
6	10,64	14,18
7	9,09	15,21
8	7,64	22,53
9	6,84	25,87
10	7,07	34,40
11	8,06	80,10
12	11,72	40,85

TABLA 3.120

Calcita

[Lauril Sulfonato Sódico] = $6,2 \cdot 10^{-4}$ M

pH	% Recuperación	
	Exp. R-2.1	Exp. R-2.2
	T = 293 K	T = 323 K
2	94,38	95,75
3	59,24	59,76
4	26,56	68,31
5	19,73	52,10
6	23,87	88,93
7	33,72	52,97
8	26,34	51,26
9	32,65	60,21
10	28,77	63,99
11	33,87	99,74
12	68,10	95,62

TABLA 3.121

Calcita

[Lauril Sulfonato Sódico] = $8 \cdot 10^{-4}$ M

pH	% Recuperación	
	Exp. R-3.1	Exp. R-3.2
	T = 293 K	T = 323 K
2	93,54	96,19
3	95,59	60,03
4	41,81	73,76
5	39,39	72,95
6	41,11	72,32
7	43,98	71,67
8	50,02	73,08
9	49,69	77,20
10	48,25	76,05
11	59,62	96,30
12	71,93	92,12

TABLA 3.122

Calcita

[Lauril Sulfonato Sódico] = 10^{-3} M

pH	% Recuperación	
	Exp. R-4.1	Exp. R-4.2
	T = 293 K	T = 323 K
2	93,94	96,37
3	91,76	71,20
4	66,56	82,94
5	65,32	81,40
6	66,09	80,43
7	56,14	79,34
8	55,43	77,50
9	61,05	83,76
10	48,86	88,66
11	55,73	92,56
12	76,48	96,46

TABLA 3.123

Calcita

[Lauril Sulfonato Sódico] = $6,2 \cdot 10^{-4}$ M

T = 293 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=3	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11
S-1.1	0,0012	14,17	8,01	8,08	9,96	6,67
S-1.2	0,012	7,77	7,61	6,06	6,05	5,04

TABLA 3.124

Calcita

[Lauril Sulfonato Sódico] = $6,2 \cdot 10^{-4}$ M

T = 323 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=3	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11
S-2.1	0,0012	9,61	6,20	4,56	4,64	2,42
S-2.2	0,012	4,94	3,22	6,01	5,32	3,72

TABLA 3.125

Calcita

[Lauril Sulfonato Sódico] = $8 \cdot 10^{-4}$ M

T = 293 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=3	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11
S-3.1	0,0012	59,26	8,65	7,88	10,16	5,72
S-3.2	0,012	11,50	9,23	7,04	5,70	7,27

TABLA 3.126

Calcita

[Lauril Sulfonato Sódico] = $8 \cdot 10^{-4}$ M

T = 323 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=3	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11
S-4.1	0,0012	9,98	6,22	6,16	7,82	4,47
S-4.2	0,012	6,84	5,81	5,80	4,89	3,58

TABLA 3.127

Calcita

[Lauril Sulfonato Sódico] = 10^{-3} M

T = 293 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=3	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11
S-5.1	0,0012	17,90	22,70	13,00	11,55	6,64
S-5.2	0,012	14,09	18,97	8,66	10,77	7,24

TABLA 3.128

Calcita

[Lauril Sulfonato Sódico] = 10^{-3} M

T = 323 K

Exp.	Quebracho g/L	% Recuperación				
		pH=3	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11
S-6.1	0,0012	15,00	6,81	6,49	5,19	4,85
S-6.2	0,012	8,46	5,57	4,43	4,06	3,53

TABLA 3.129

Calcita

[Lauril Sulfonato Sódico] = $6,2 \cdot 10^{-4}$ M

T = 293 K

Exp.	[Na ₂ Si ₃] M	% Recuperación				
		pH=3	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11
T-1.1	10 ⁻⁴	71,17	28,64	28,62	31,42	42,80
T-1.2	10 ⁻³	26,20	19,45	16,78	13,39	12,32
T-1.3	10 ⁻²	18,50	14,59	6,03	4,71	4,54

TABLA 3.130

Calcita

[Lauril Sulfonato Sódico] = $6,2 \cdot 10^{-4}$ M

T = 323 K

Exp.	[Na ₂ Si ₃] M	% Recuperación				
		pH=3	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11
T-2.1	10 ⁻⁵	59,06	51,61	49,84	53,01	93,14
T-2.2	10 ⁻⁴	44,77	39,04	40,36	38,85	39,14
T-2.3	10 ⁻³	30,56	24,92	21,98	17,07	17,04
T-2.4	10 ⁻²	14,30	6,39	4,70	3,64	3,54

TABLA 3.131

Calcita

[Lauril Sulfonato Sódico] = $8 \cdot 10^{-4}$ M

T = 293 K

Exp.	[Na ₂ Si ₃] M	% Recuperación				
		pH=3	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11
T-3.1	10 ⁻⁵	53,71	42,54	49,29	52,97	46,22
T-3.2	10 ⁻⁴	60,09	45,30	47,80	46,93	48,52
T-3.3	10 ⁻³	35,82	34,44	30,45	14,91	17,13
T-3.4	10 ⁻²	27,10	20,90	12,96	3,63	3,25

TABLA 3.132

Calcita

[Lauril Sulfonato Sódico] = $8 \cdot 10^{-4}$ M

T = 323 K

Exp.	[Na ₂ Si ₃] M	% Recuperación				
		pH=3	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11
T-4.1	10 ⁻⁵	82,06	77,75	78,02	79,89	94,18
T-4.2	10 ⁻⁴	82,10	69,66	73,88	68,73	89,65
T-4.3	10 ⁻³	42,93	32,48	29,36	19,43	23,93
T-4.4	10 ⁻²	11,05	6,52	3,91	3,44	3,58

TABLA 3.133

Calcita

[Lauril Sulfonato Sódico] = 10^{-3} M

T = 293 K

Exp.	[Na ₂ Si ₃] M	% Recuperación				
		pH=3	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11
T-5.1	10 ⁻⁵	88,00	53,46	60,00	57,55	67,62
T-5.2	10 ⁻⁴	87,90	65,17	59,31	55,56	66,78
T-5.3	10 ⁻³	57,48	55,29	46,06	34,88	20,88
T-5.4	10 ⁻²	10,29	8,10	37,07	4,36	3,53

TABLA 3.134

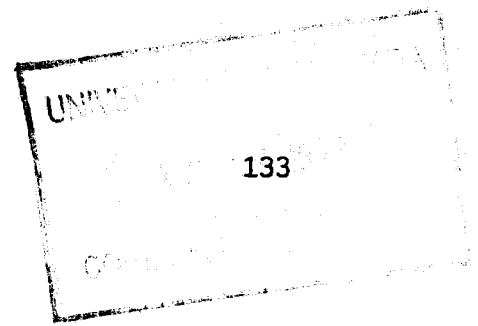
Calcita

[Lauril Sulfonato Sódico] = 10^{-3} M

T = 323 K

Exp.	[Na ₂ Si ₃] M	% Recuperación				
		pH=3	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11
T-6.1	10 ⁻⁵	88,05	83,40	77,72	87,50	95,55
T-6.2	10 ⁻⁴	87,04	82,12	84,18	86,29	96,00
T-6.3	10 ⁻³	67,04	64,82	56,28	50,67	46,73
T-6.4	10 ⁻²	10,72	6,05	4,77	4,81	2,95

4. INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS



4.1 ESTUDIO DE LA INTERFASE AIRE-DISOLUCIÓN

4.1.1 INTRODUCCIÓN

Los agentes de superficie, debido a la estructura anfifílica de sus moléculas, en disolventes como el agua se distribuyen de tal manera que su concentración en la interfase gas-líquido es mayor que en el seno de la disolución. Las moléculas quedan orientadas en la interfase de tal forma que sus grupos polares están orientados hacia la fase polar y sus grupos no polares o hidrófobos alejados de ella.

Esta peculiar adsorción de las moléculas de los agentes de superficie en las interfases o superficies que las contienen es debida, por un lado, a la débil interacción que existe entre la parte hidrofóbica del agente y las moléculas de agua y, por otro, a la fuerte interacción que tiene lugar fuera del seno acuoso. Por el contrario la porción iónica o polar del agente de superficie interacciona fuertemente con el agua (interacciones dipolo-dipolo o ion dipolo) quedando en consecuencia solvatada.

El exceso de adsorción de moléculas en la interfase aire-líquido provoca una disminución progresiva de la tensión superficial del disolvente que puede ser importante, incluso a muy bajas concentraciones de tensioactivo. Esta actividad superficial depende fundamentalmente de la estructura del agente, de la estructura del disolvente y de la temperatura.

El estudio de la variación de la tensión superficial en un baño de flotación por la presencia de agente de superficie y modificación en el pH, tiene gran importancia desde el punto de vista de los fenómenos de mojado por la influencia que éstos ejercen sobre la flotabilidad de las partículas sólidas en una operación de flotación.

Por otra parte, las variaciones en la tensión superficial con la concentración de agente adicionado no son constantes, Booth y Freyberger (1962), Hernáinz (1976), Tsutsui y col. (1980), Rodakiewicz (1981), Aratono y col. (1983), Guay y Bisailon (1983), por ello es necesario buscar la zona de concentración más apropiada.

Actualmente es bien conocido que los agentes de superficie forman capas monomoleculares en la interfase gas-líquido, alterándose profundamente la naturaleza de la interfase por esta adsorción. En este sentido la tensión superficial es la magnitud que más se afecta. Por ello es posible determinar la cantidad de agente adsorbida en la interfase o exceso superficial (también denominada densidad de adsorción o concentración de soluto en exceso) a partir de la disminución de la tensión superficial por medio de la ecuación de Gibbs, que relaciona ambas magnitudes.

Todos los agentes de superficie usados en esta investigación son de tipo iónico, concretamente aniónicos, lo que los hace muy adecuados para el estudio de la adsorción en la interfase aire-disolución. En este sentido, debido a la importancia de la presencia de impurezas, se ha trabajado con un alto grado de pureza en los mismos.

Igualmente, con objeto de profundizar en el conocimiento de la estructura y propiedades de la interfase, es preciso determinar el cambio que se produce en las magnitudes termodinámicas energía libre, entalpía y entropía durante la adsorción del tensioactivo. Para la obtención de estos datos es necesario establecer la dependencia de la tensión superficial con la temperatura.

Finalmente, el margen de concentraciones de tensioactivo que se usa para el estudio de la interfase aire-disolución es el que generalmente se emplea en su uso como agente de flotación.

4.1.2 TENSIÓN SUPERFICIAL DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE OLEATO SÓDICO

4.1.2.1 Efecto del pH

En las Figuras 4.1-4.6 se ha representado la tensión superficial de las disoluciones acuosas de oleato sódico en función del pH, para temperaturas comprendidas entre 288 y 323 K y concentraciones de agente de $7,3 \cdot 10^{-6}$ a $6,2 \cdot 10^{-4}$ M.

Como se puede observar la tensión superficial se modifica considerablemente no sólo por la variación del pH sino también por la variación de la temperatura, siendo el efecto más significativo cuando la concentración del agente es menor. En este sentido, para $7,3 \cdot 10^{-6}$ M de oleato sódico hay un mínimo para σ en las proximidades de pH neutro, aumentando la tensión superficial con la elevación del pH hasta un máximo para valores próximos a 10. Posteriormente, de nuevo hay un ligero descenso en σ cuando el medio es fuertemente alcalino.

Así mismo, y para la menor de las concentraciones de oleato sódico, al aumentar la temperatura del baño disminuye en todos los casos la tensión superficial de la disolución, disminución que en algunos casos puede ser de hasta más de 25 unidades (pH=6).

Por otra parte, a medida que se incrementa la concentración de oleato las isotermas se desplazan hacia valores de tensión superficial inferiores. El desplazamiento para valores de pH inferiores a 8 es inversamente proporcional a la temperatura, así para 288 K hay una disminución significativa mientras que para 323 K sólo es ligera. Para valores altos de pH las isotermas se comprimen con el incremento en la concentración del agente de superficie si bien la disminución en la tensión superficial es más alta en términos relativos, sobre todo para

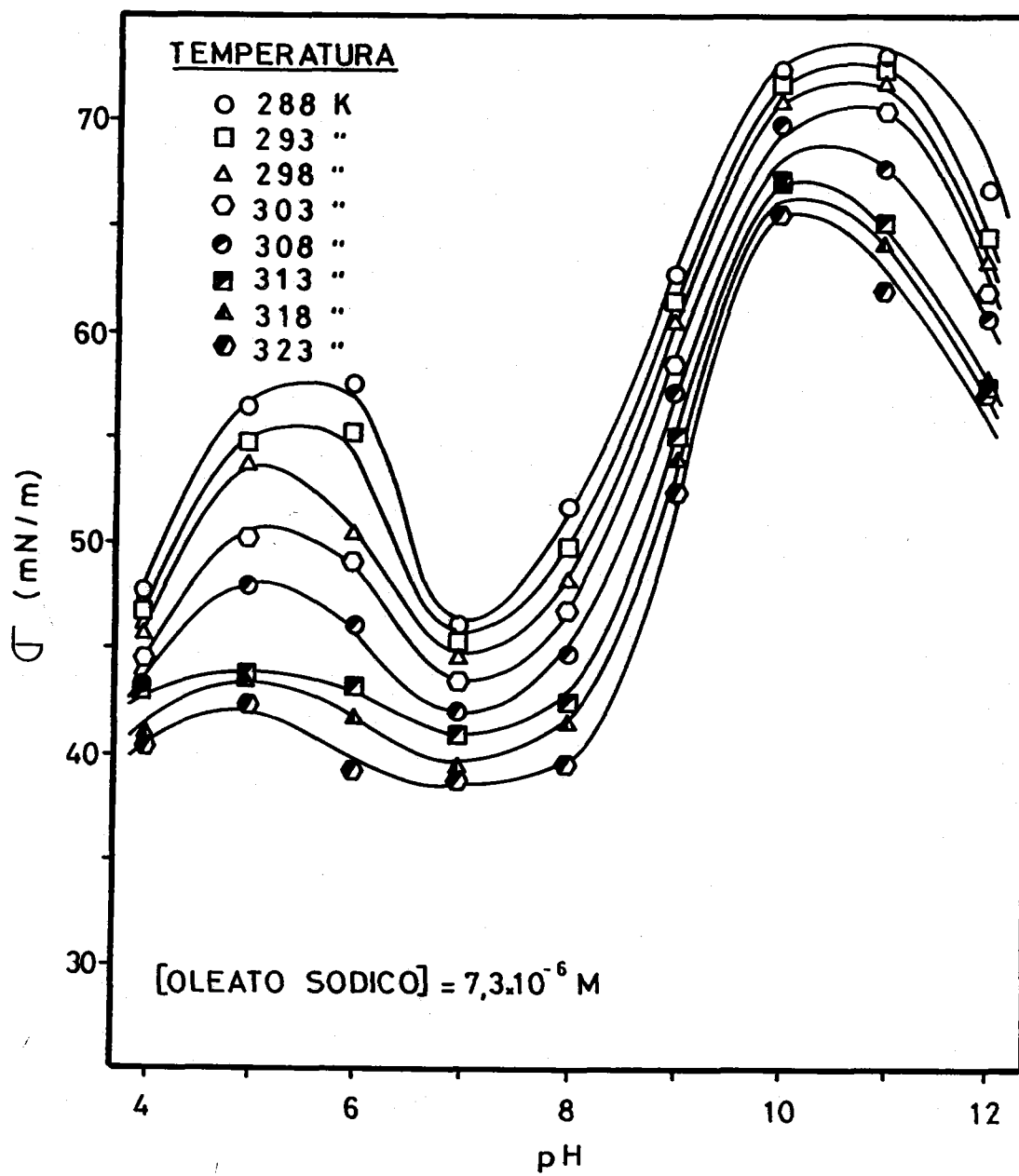


Figura 4.1

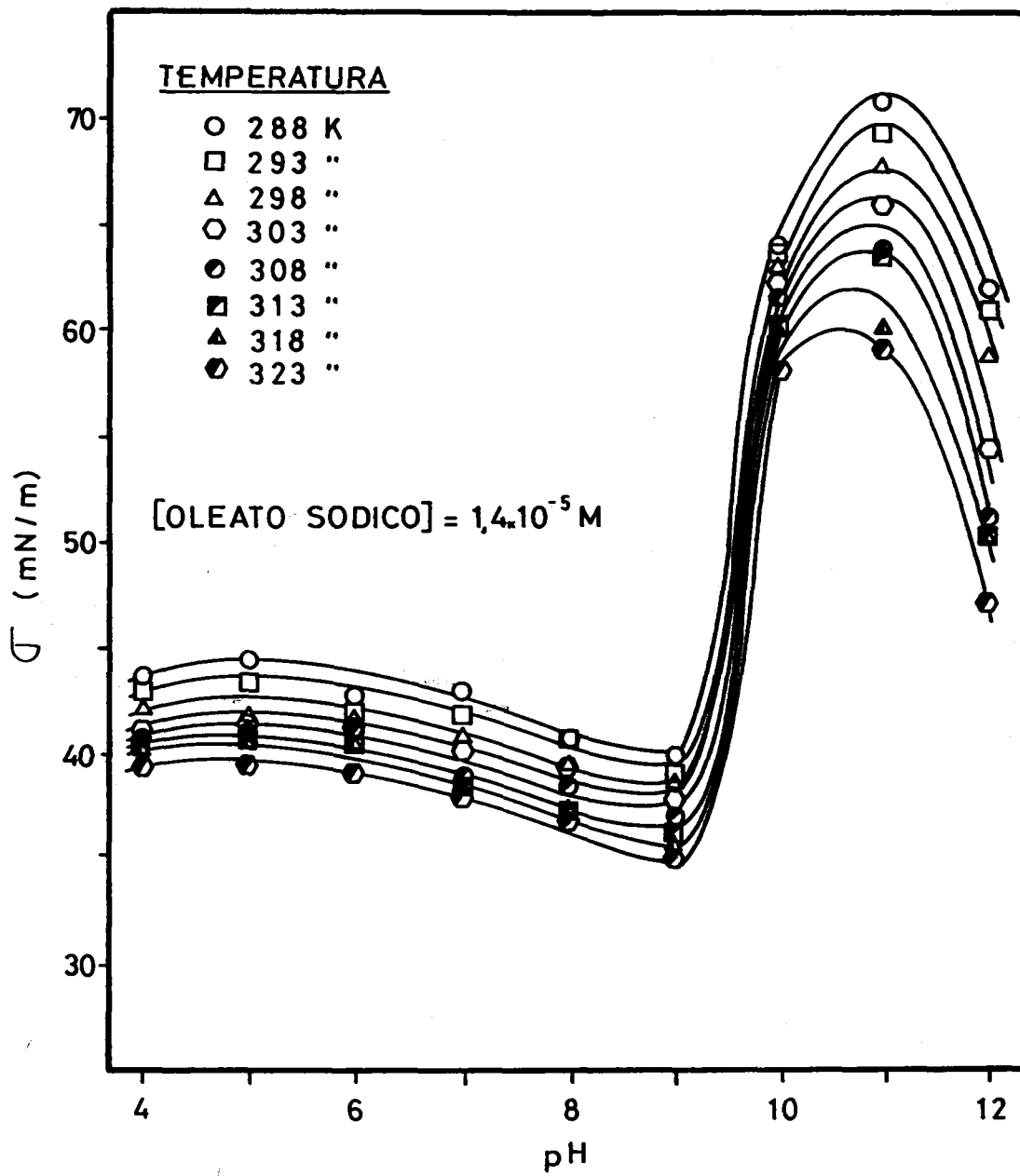


Figura 4.2

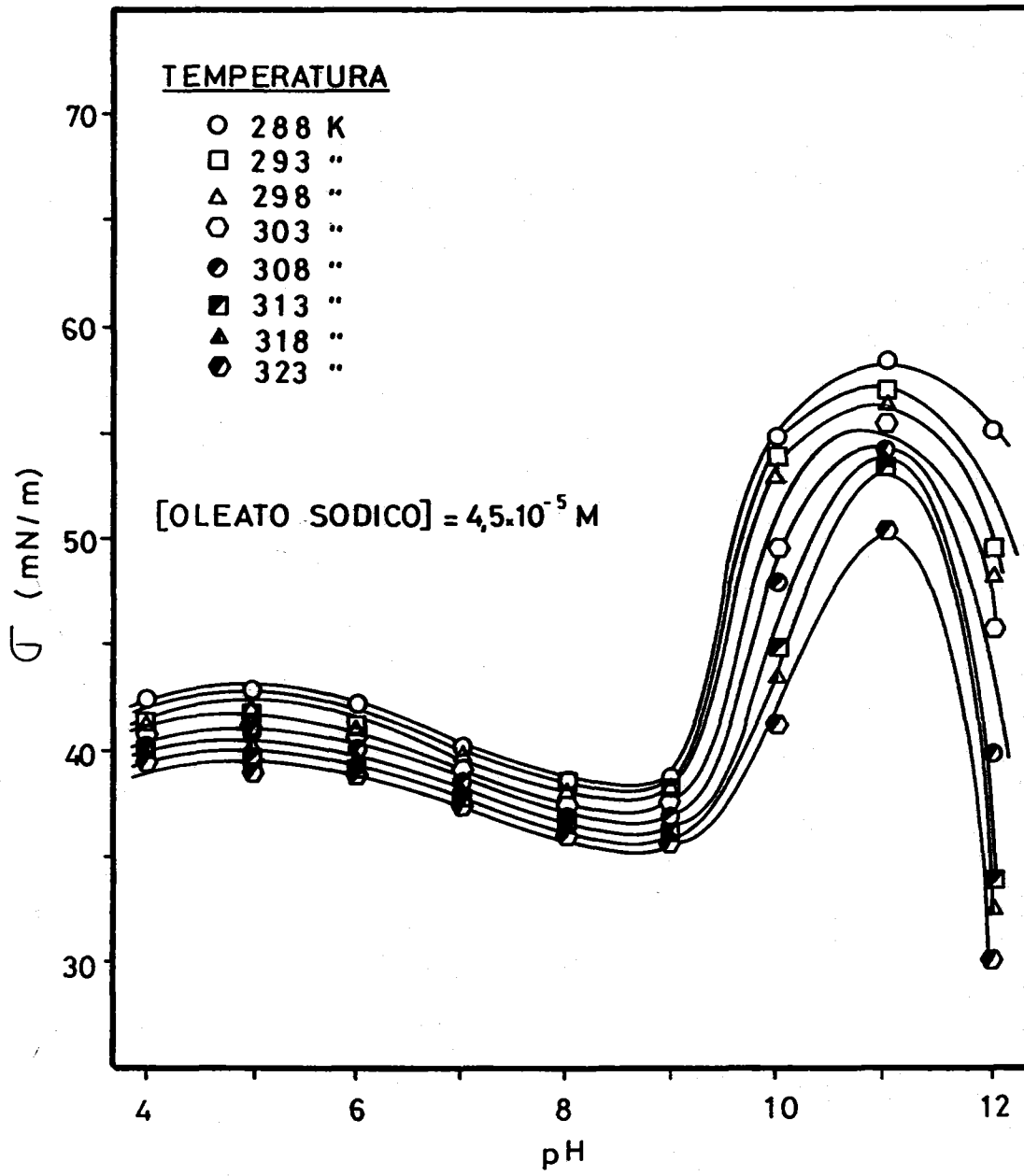


Figura 4.3

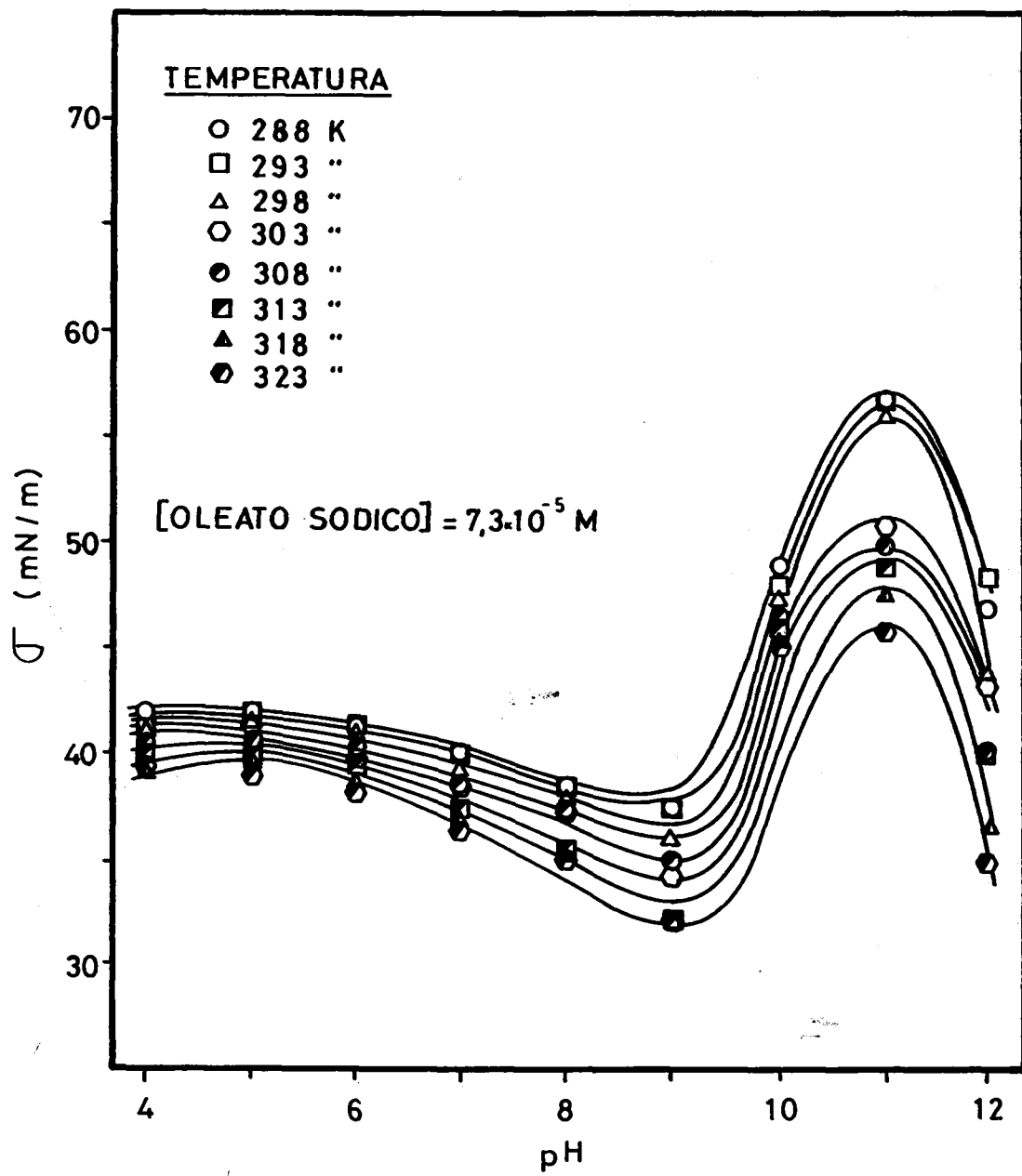


Figura 4.4

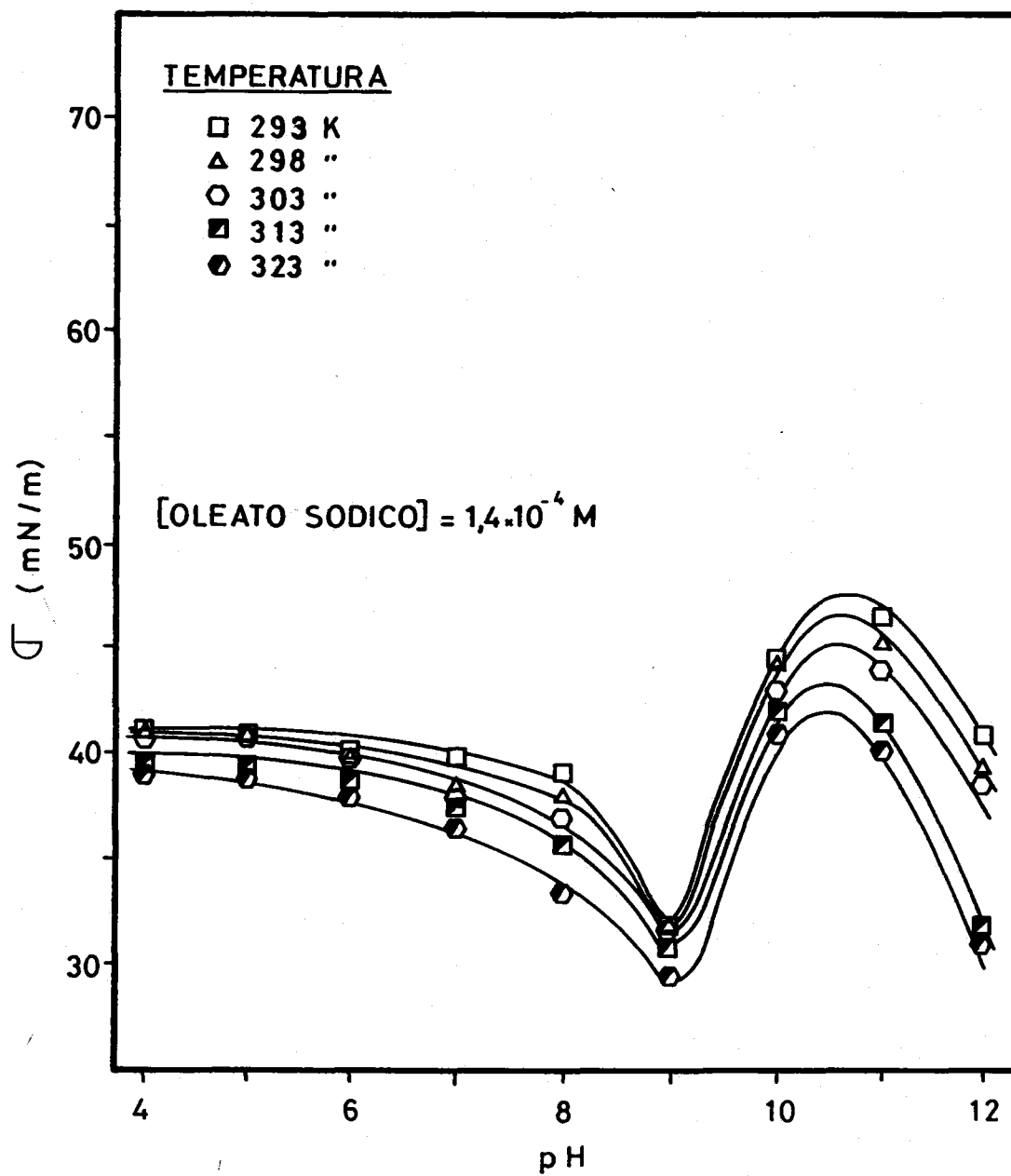


Figura 4.5

UNIVERSITY OF ...
FACULTY OF ...
DEPARTMENT OF ...

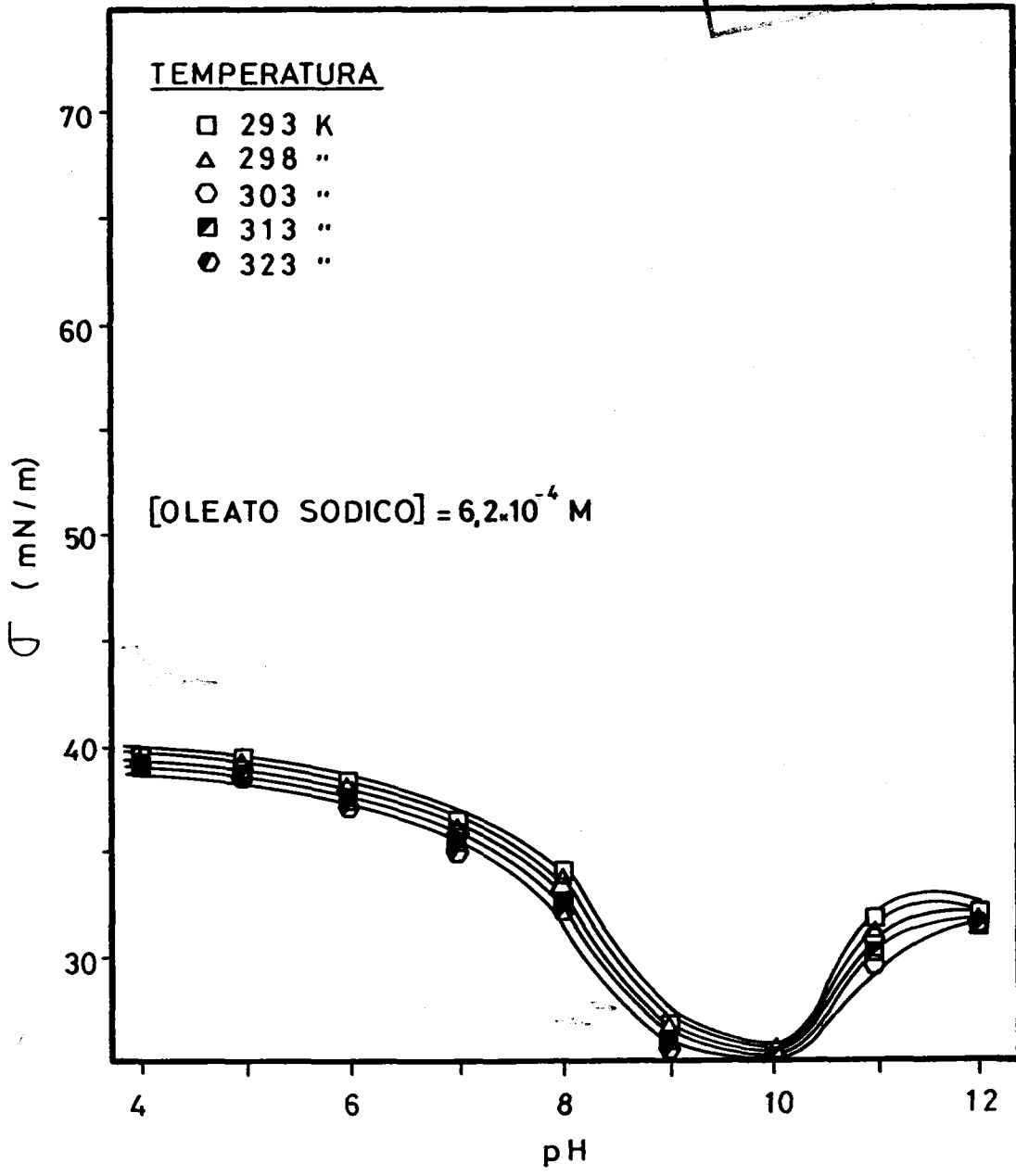


Figura 4.6

$6,2 \cdot 10^{-4}$ M de oleato sódico en la que se obtienen valores para la tensión superficial de 25 y 33 mN/m a pHs 10 y 12, que resultan prácticamente independientes de la temperatura, dentro del margen experimentado en este trabajo.

También es de gran interés observar como el valor mínimo que se obtiene para la tensión superficial se desplaza hacia el valor de pH=10 a medida que se va incrementando la concentración de oleato sódico, independientemente de la temperatura de la disolución.

Resultados muy parecidos a los recientemente comentados fueron encontrados por Ferretti (1985) trabajando con disoluciones acuosas de oleato sódico de concentraciones en el tensioactivo comprendidas entre $4,1 \cdot 10^{-6}$ a $1,6 \cdot 10^{-3}$ M a 20°C. Estos resultados se interpretan en función de la solubilidad del oleato sódico.

En efecto, a pH ácido el oleato sódico está muy hidrolizado, apareciendo ácido oleico, que es muy poco soluble en agua, precipitando en forma de fina dispersión. A medida que aumenta el pH aumenta la cantidad de ion oleato en el medio por lo que se puede adsorber preferentemente sobre la interfase disminuyendo por tanto la tensión superficial. Posteriormente aparece un aumento en la tensión superficial que puede atribuirse a la formación de micelas solubles que pueden retrotraer la adsorción en la interfase, pudiendo posteriormente adsorberse de nuevo oleato en dicha interfase con la consiguiente disminución de la tensión superficial.

Así mismo, Shaw (1970), Somasundaran (1975) y Dixit y Biswas (1975) relacionan la disminución en la tensión superficial de las disoluciones acuosas de los agentes de superficie con el pH de acuerdo con la extensión de ionización de las mismas en el baño.

Por otra parte, el interés de conocer las condiciones experimentales en las que se obtienen los valores mínimos de σ radica fundamentalmente en que, de acuerdo con Pugh y Stenius (1985), Ferretti y col. (1985) y Hernáinz y Gómez (1986), estos valores mínimos de tensión superficial corresponden, en muchos casos, a las condiciones óptimas para la recuperación de minerales por flotación. Por ello, de los resultados obtenidos parece desprenderse que el oleato sódico en su uso como agente de flotación deberá ejercer una mejor acción colectora en las proximidades del pH=9, ya que es aquí donde se encuentran los valores más bajos de σ .

De un estudio conjunto de las Figuras 4.1-4.6 se deduce que el pH modifica extraordinariamente la tensión superficial del baño, sobre todo en las proximidades de pH=9. Así mismo, un incremento en la temperatura reduce la tensión superficial de forma significativa siendo mayor el efecto cuando es menor la concentración de surfactante. Por último, se ha puesto claramente de manifiesto que el aumento en la concentración de oleato sódico modifica profundamente la tensión superficial del baño e incluso llega a neutralizar de forma parcial la influencia del pH y temperatura sobre dicho parámetro.

4.1.2.2 Efecto de la concentración de agente

En las Figuras 4.7 y 4.8 se muestra la tensión superficial de las disoluciones acuosas de oleato sódico a pHs 9 y 11 en función del logaritmo de la concentración molar del agente a las temperaturas de 293 y 323 K.

Los dos pHs seleccionados corresponden a condiciones en que el oleato sódico puede encontrarse en la disolución disociado, por lo que

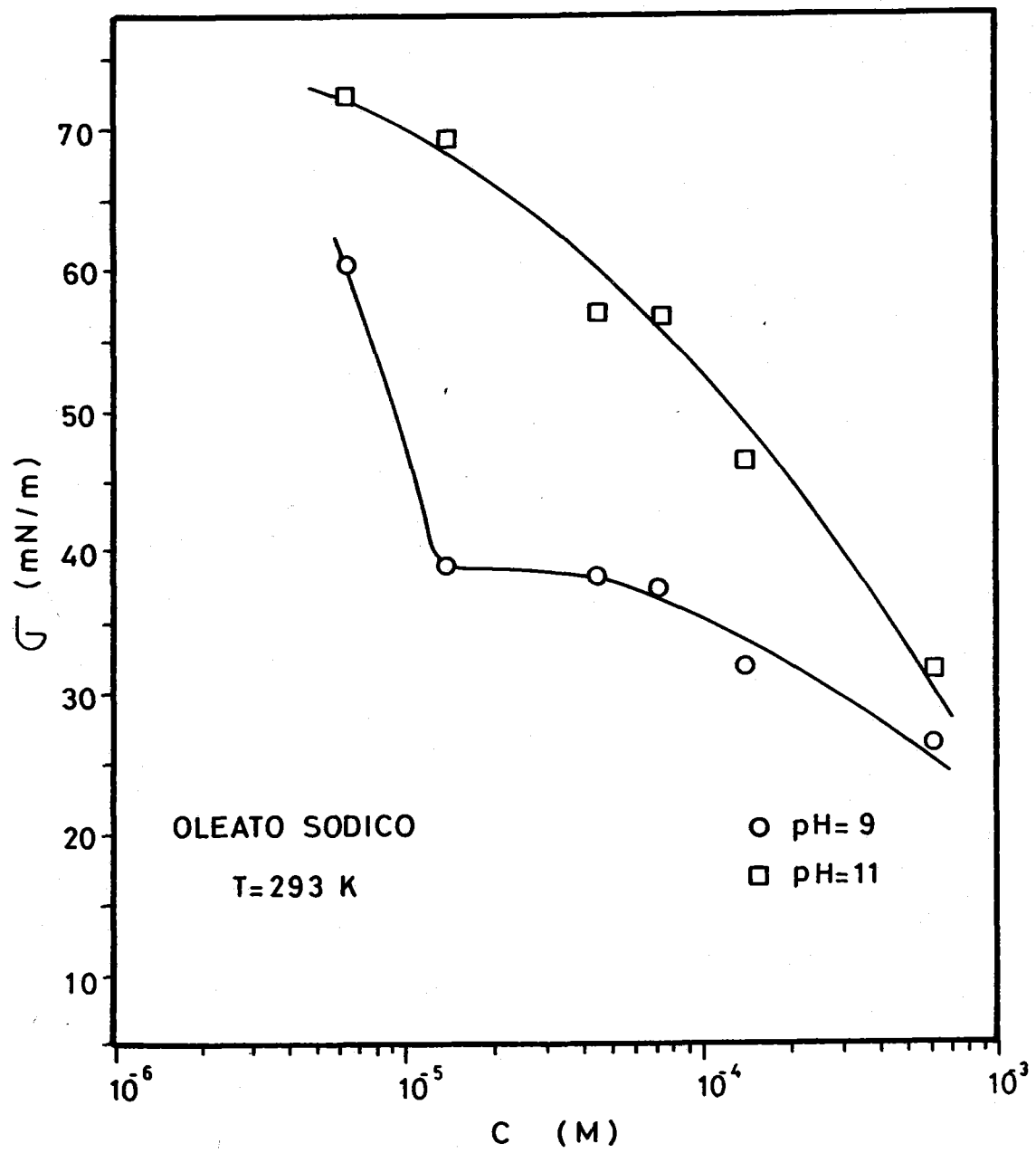


Figura 4.7

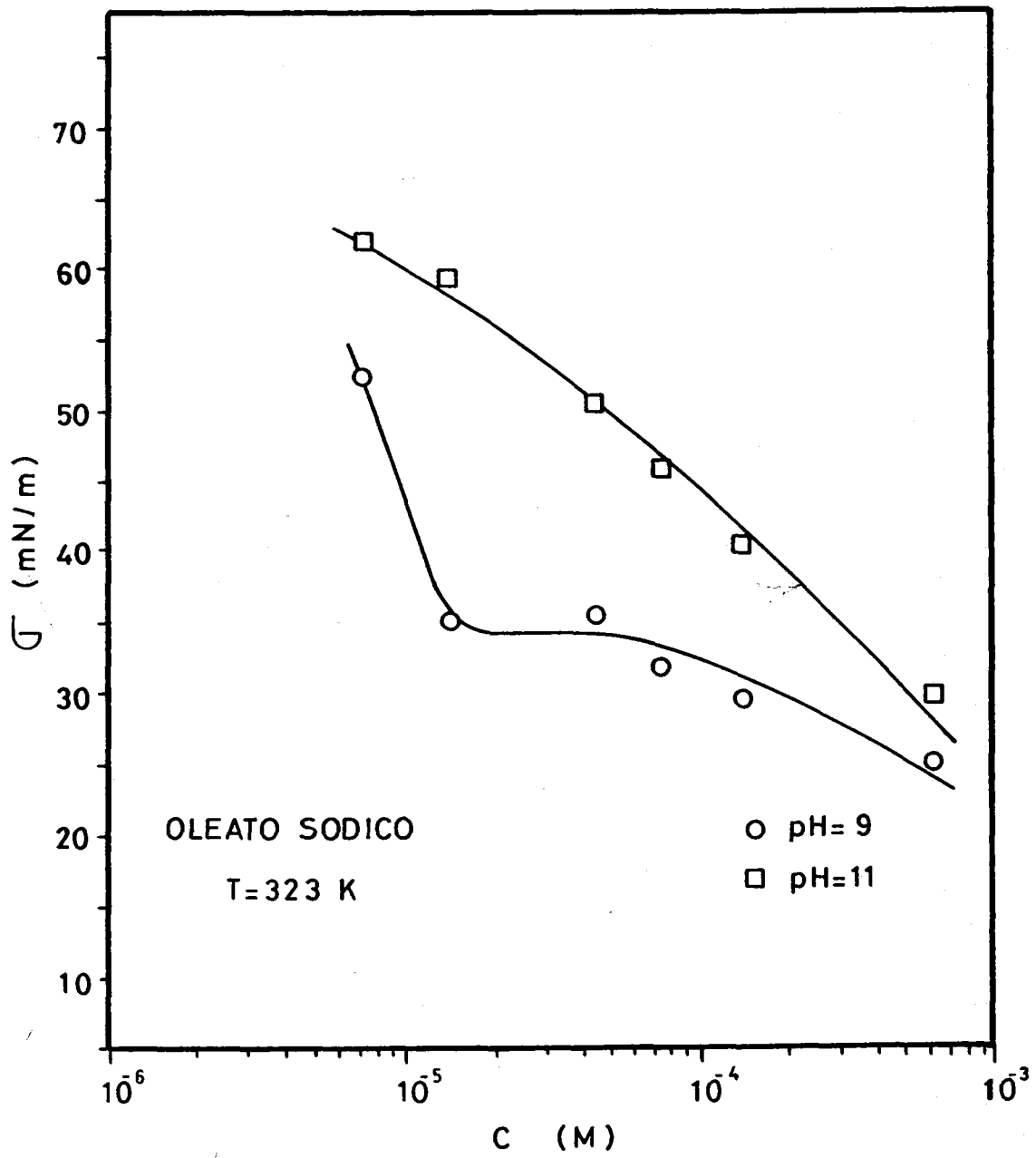


Figura 4.8

podría actuar realmente como agente de superficie iónico. Así mismo se han representado solamente las isoterms 293 y 323 K ya que el comportamiento es totalmente análogo para las otras temperaturas.

Como se puede observar para pH=9 a ambas temperaturas la disminución de la tensión superficial con la concentración del agente de superficie es lenta y progresiva, lo que de acuerdo con Centellas (1989) es característico de los solutos del tipo II (compuestos orgánicos en general) con moléculas con grupos de polaridad discreta. Sin embargo a pH=11 en todas las temperaturas ensayadas el comportamiento del oleato sódico es el clásico de los solutos del tipo III (jabones, detergentes y tensioactivos) en el que el descenso de la tensión superficial es drástico hasta una cierta concentración ($1,4 \cdot 10^{-5}$ M en este caso) para, posteriormente, estabilizarse o disminuir lentamente. La concentración en la que cesa la disminución de σ o bien se atenúa de forma significativa proporciona el punto de concentración micelar crítica (CMC).

Este comportamiento, aparentemente anómalo, se puede explicar de acuerdo con McBain (1950), Shaw (1970) y Gutiérrez (1989) suponiendo la existencia de micelas o agregados organizados de los iones del agente de superficie en los que las cadenas hidrofóbicas se orientan hacia el interior de la micela, mientras que los grupos hidrofílicos quedan en contacto con el medio acuoso. La concentración por encima de la cual empieza a apreciarse la existencia de micelas es la CMC, y en este caso coincide con la concentración del surfactante a partir de la cual hay constancia en σ . Más allá de esta concentración existe un mecanismo adicional para mantener las cadenas hidrocarbonadas lejos de la interfase, es decir, colocándolas en el interior de micelas, que como tales no tienen actividad superficial, de ahí que la tensión superficial permanezca casi constante.

Con respecto a la estructura de las micelas las teorías que se han desarrollado todavía no han sido plenamente confirmadas. En este sentido se cree, Shaw (1970), Gutiérrez (1989) que se pueden formar micelas esféricas, cilíndricas, bicapas o inversas según aumenta la concentración del agente de superficie.

Por otra parte, la ausencia de mínimos en los puntos de concentración micelar crítica indican que el oleato sódico usado es de gran pureza, ya que de acuerdo con Shinoda y col. (1963) la presencia de impurezas en el agente de superficie es la responsable de dichos mínimos.

4.1.3 TENSION SUPERFICIAL DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE LAURIL SULFATO SÓDICO

4.1.3.1 Efecto del pH

En las Figuras 4.9-4.14 se representa la tensión superficial de las disoluciones acuosas de lauril sulfato sódico (SDS) en función del pH, para temperaturas comprendidas entre 293 y 323 K y concentraciones de tensioactivo de $7,3 \cdot 10^{-6}$ a $6,2 \cdot 10^{-4}$ M.

Las curvas que muestran la variación de σ indican que la tensión superficial varía muy ligeramente al modificar el pH del medio, siendo el efecto más acusado a medida que se incrementa la concentración de tensioactivo, sobre todo a temperaturas elevadas y en los extremos del margen de pHs investigado. En este sentido, para concentración $1,4 \cdot 10^{-4}$ M de SDS y pH=4, σ varía desde 64,5 a 56 mN/m al modificar la temperatura desde 293 a 323 K. Para pH=12 los valores de la tensión superficial van desde 63 a 57 mN/m.

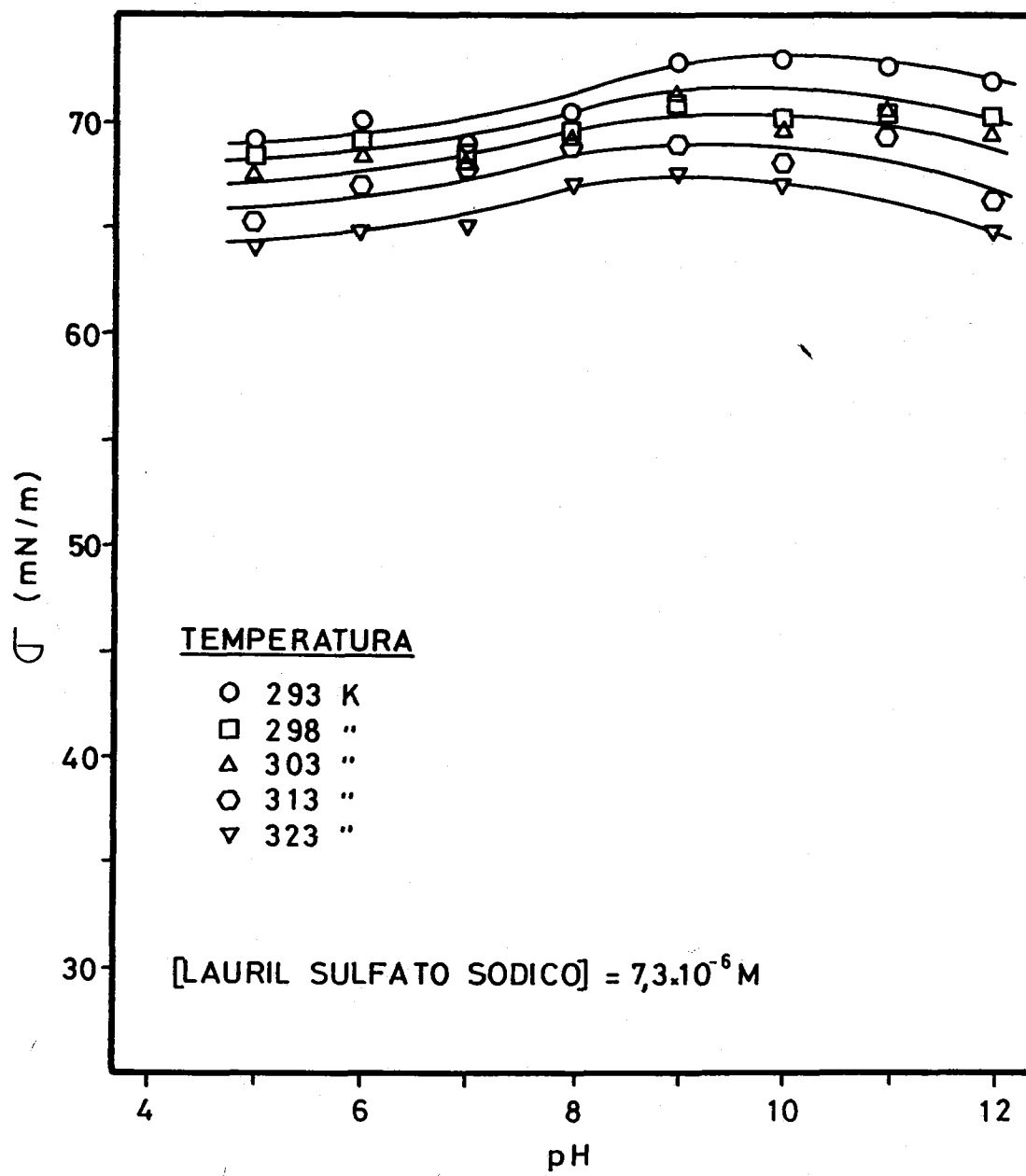


Figura 4.9

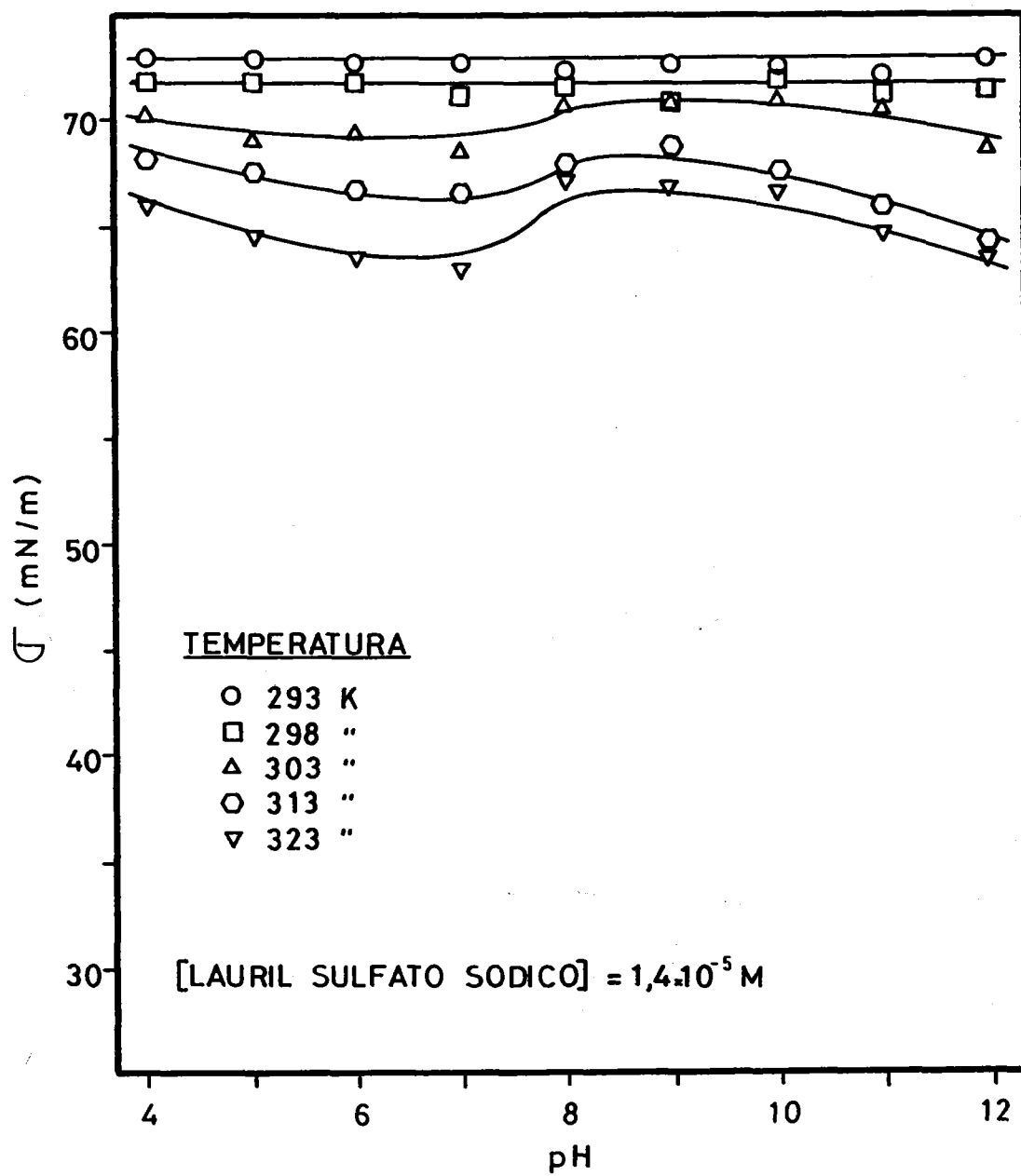


Figura 4.10

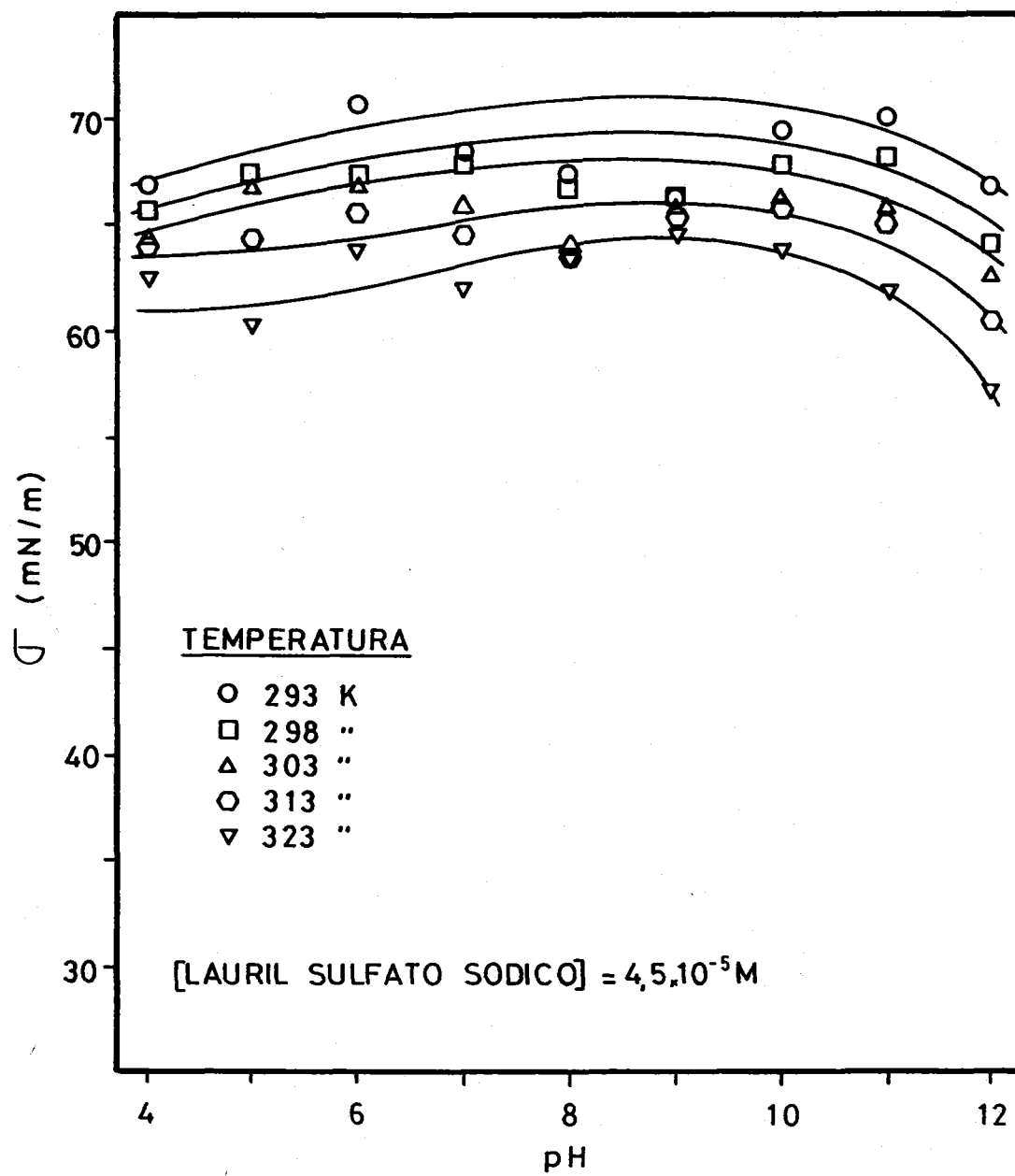


Figura 4.11

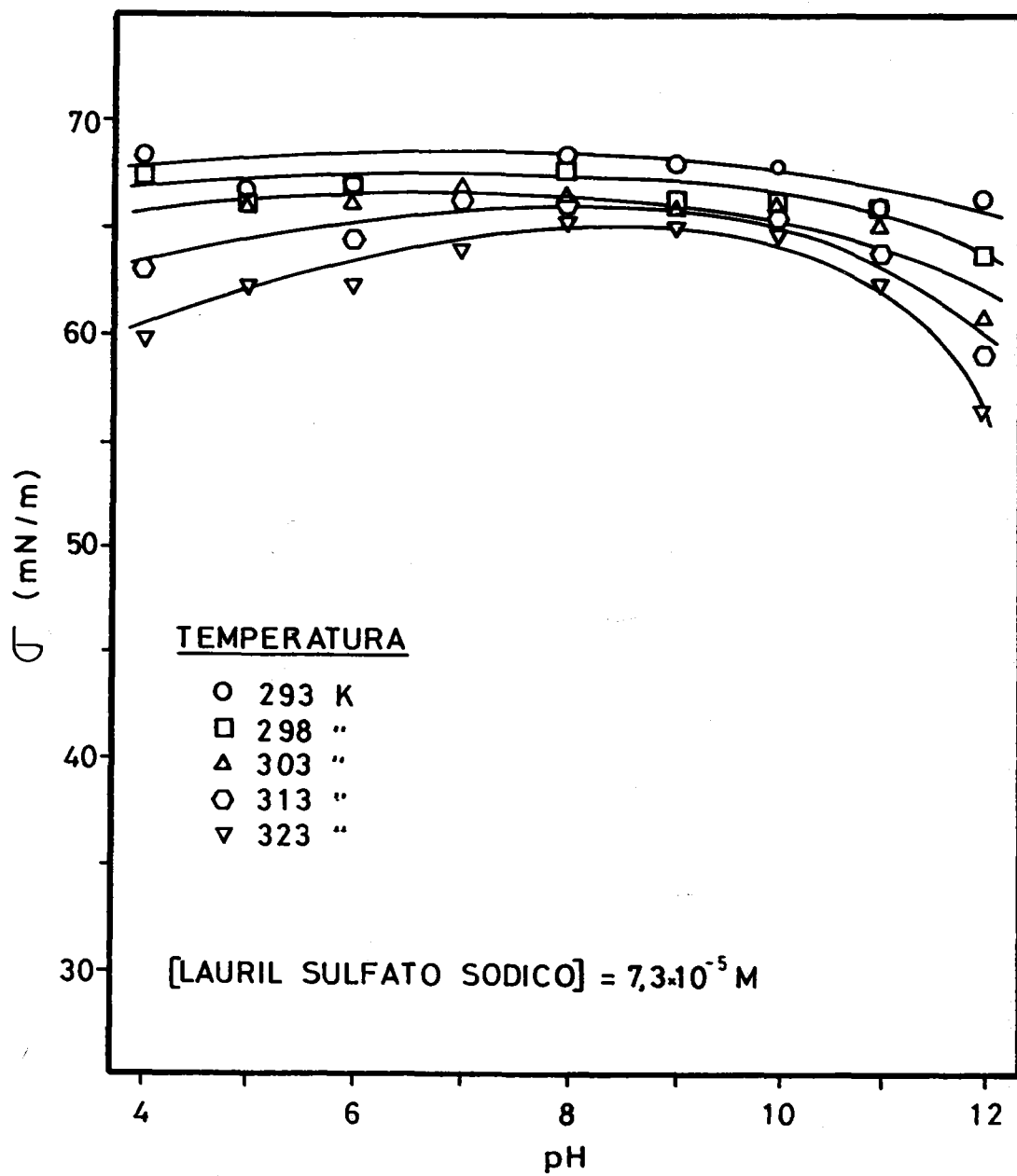


Figura 4.12

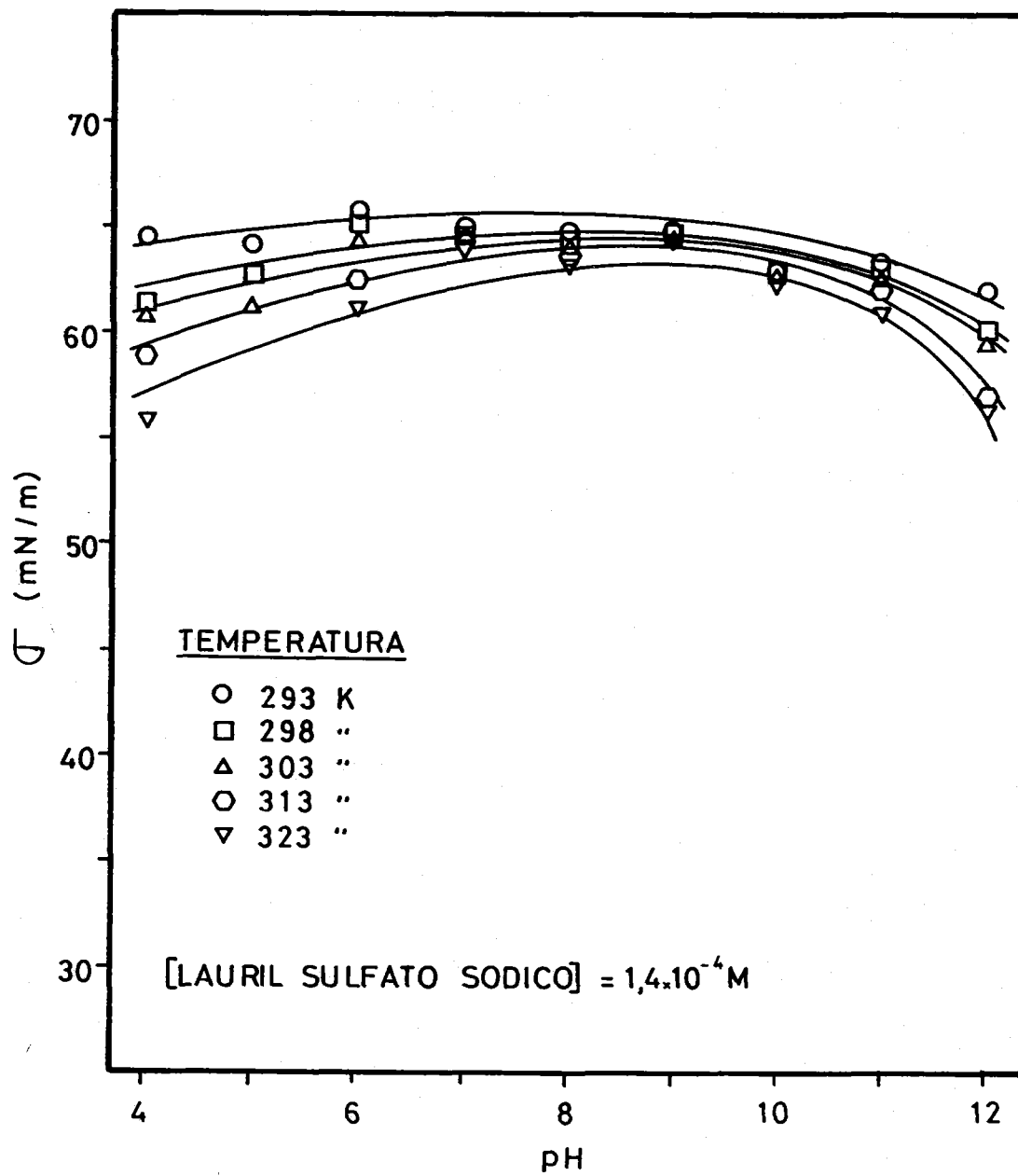


Figura 4.13

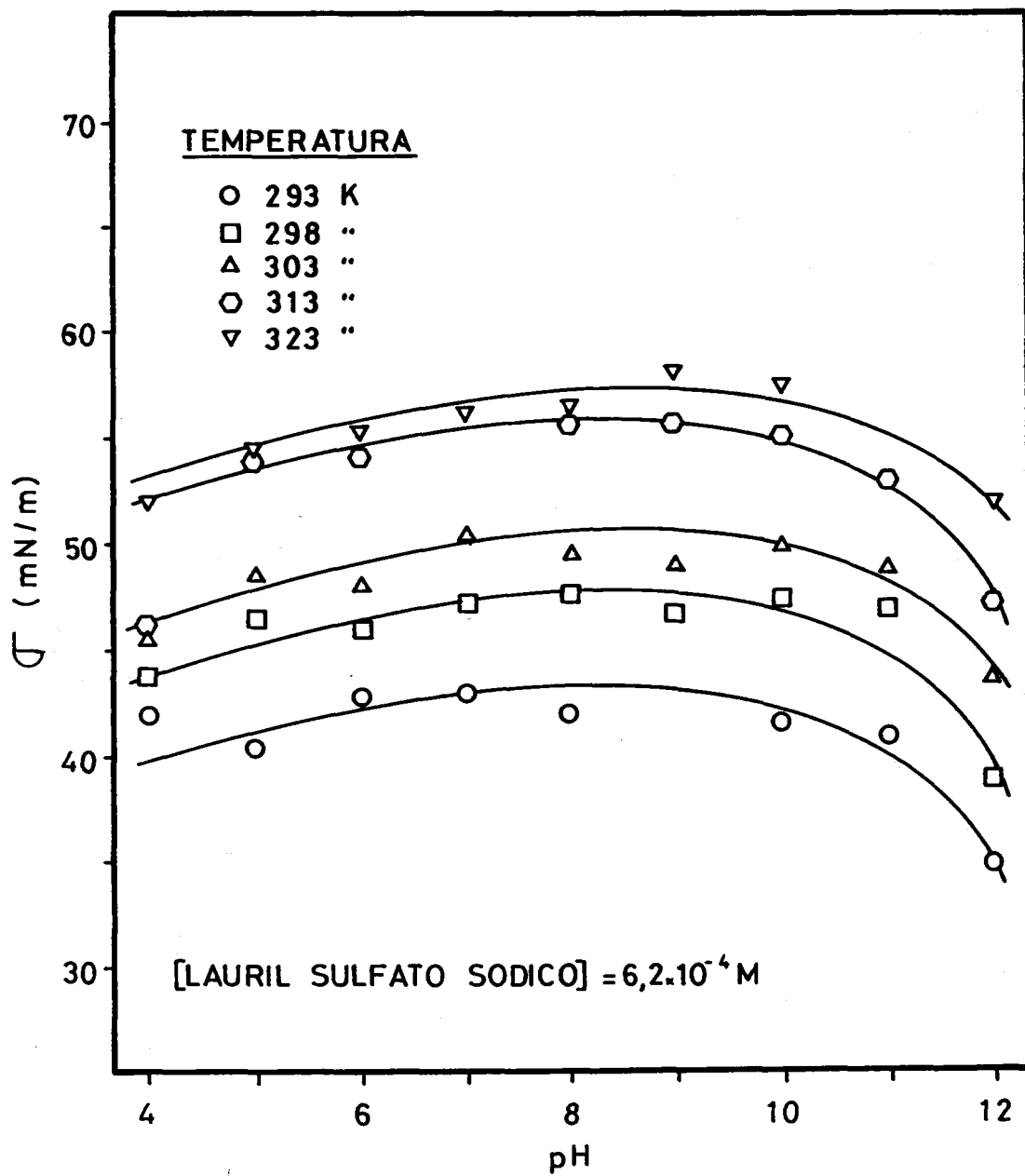


Figura 4.14

En general, los valores más bajos encontrados para la tensión superficial se hallan en medios marcadamente ácidos o básicos, si bien no es grande la diferencia con respecto a los medios neutros.

La escasa variación de la tensión superficial de las disoluciones acuosas de SDS con el pH justifica que las investigaciones realizadas con este agente se hallan efectuado manteniendo constante este parámetro, Wilson y col. (1957), Matijevic y Pethica (1958), Padday (1967), Lucassen y van der Tempel (1967), Valea y col. (1988).

Sin embargo, para la concentración de lauril sulfato sódico de $6,2 \cdot 10^{-4}$ M, Figura 4.14, aunque los efectos de la variación del pH sobre la tensión superficial son similares a los de otras concentraciones del agente, se invierte el efecto de la temperatura sobre σ , encontrándose los valores menores para este parámetro a 293 K. Este hecho ha sido puesto de manifiesto así mismo por Motomura y col. (1978 a y b) para el tetradecanol y dodecil sulfato sódico en la interfase agua/hexano; Aratono y col. (1980) y Motomura y col. (1980) para los cloruros de dodecil amonio en la interfase agua/hexano y aire/agua respectivamente.

4.1.3.2 Efecto de la concentración de agente

En las Figuras 4.15 y 4.16 se muestra la variación de la tensión superficial de las disoluciones acuosas de SDS a pHs 5, 7 y 9 con la concentración del agente a temperaturas de 293 y 313 K.

Puede observarse en dichas figuras que la tensión superficial disminuye de forma considerable al aumentar la concentración de agente de superficie, siendo el efecto más acusado a 293 K. El efecto del pH sobre la tensión superficial es prácticamente despreciable en las

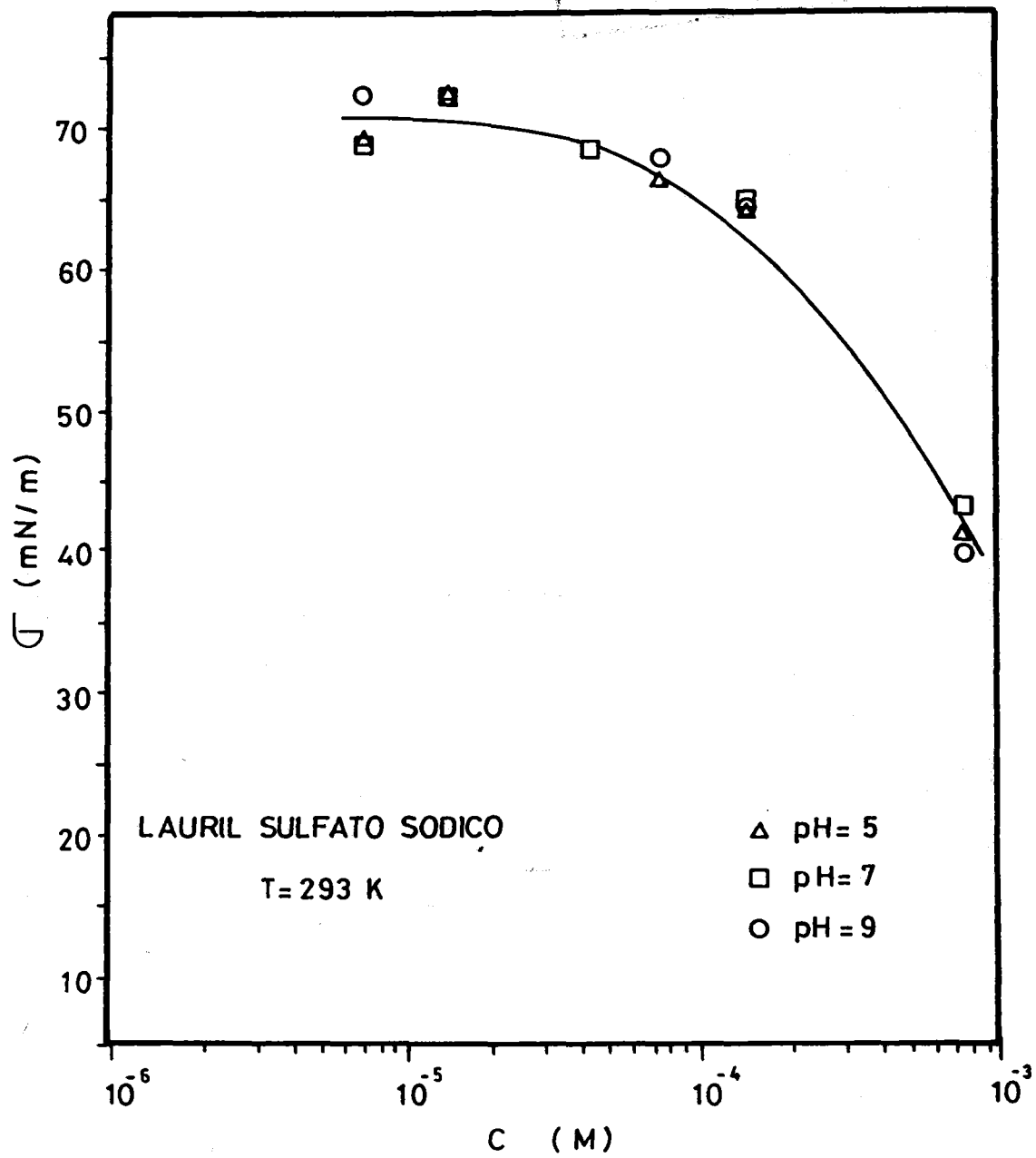


Figura 4.15

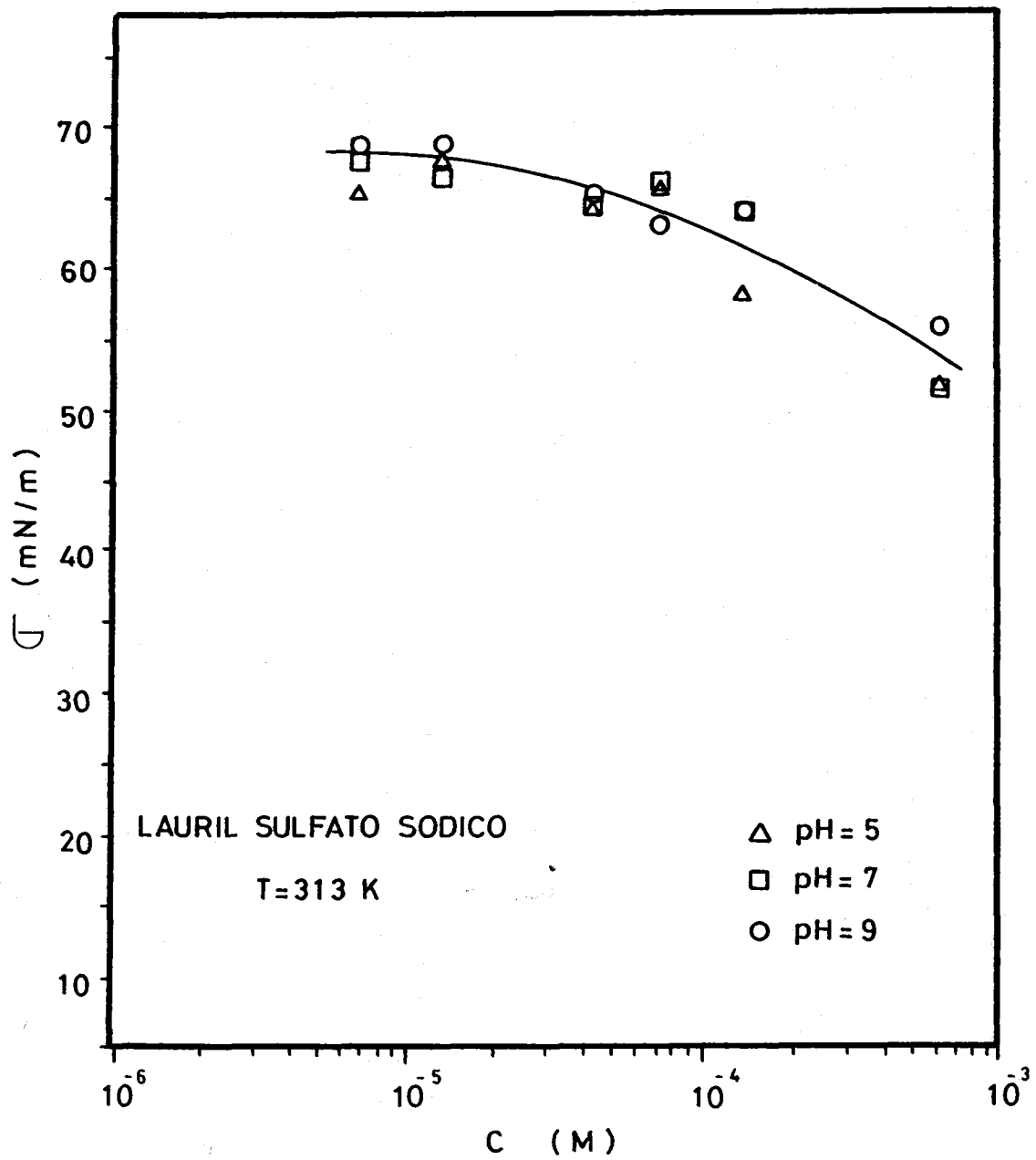


Figura 4.16

concentraciones ensayadas.

La caída de σ con la concentración pone de manifiesto el carácter tensioactivo del SDS, y corresponde, de acuerdo con Centellas (1989), al característico para un soluto del tipo III. Sin embargo, en el margen de concentraciones usado en este trabajo (que son las concentraciones más usuales en su uso como agente de flotación) no se ha puesto de manifiesto zona alguna de tensión superficial constante. Este hecho está en consonancia con los valores de concentración micelar crítica obtenidos por diferentes investigadores: así Padday (1967) la encuentra a $5,5 \cdot 10^{-3}$ M, Cabrerizo (1986) indica que se halla a $5,1 \cdot 10^{-3}$ M y Valea y col. (1988) la hallan a $3,46 \cdot 10^{-3}$ M. Por ello, en este trabajo para el SDS siempre se ha operado con valores inferiores a los de la concentración micelar crítica.

Sólo se han representado las variaciones de σ con la concentración de SDS a 293 y 313 K, puesto que las curvas obtenidas para las otras temperaturas son muy similares.

4.1.4 TENSION SUPERFICIAL DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE LAURIL SULFONATO SÓDICO

4.1.4.1 Efecto del pH

En las Figuras 4.17-4.22 se muestra la tensión superficial de las disoluciones acuosas de lauril sulfonato sódico (DSS) en función del pH, para temperaturas comprendidas entre 293 y 323 K y concentraciones de agente de $7,3 \cdot 10^{-6}$ a $6,2 \cdot 10^{-4}$ M.

Las variaciones encontradas para la tensión superficial con el pH son muy escasas y a la vez parecidas a las que se obtuvieron para

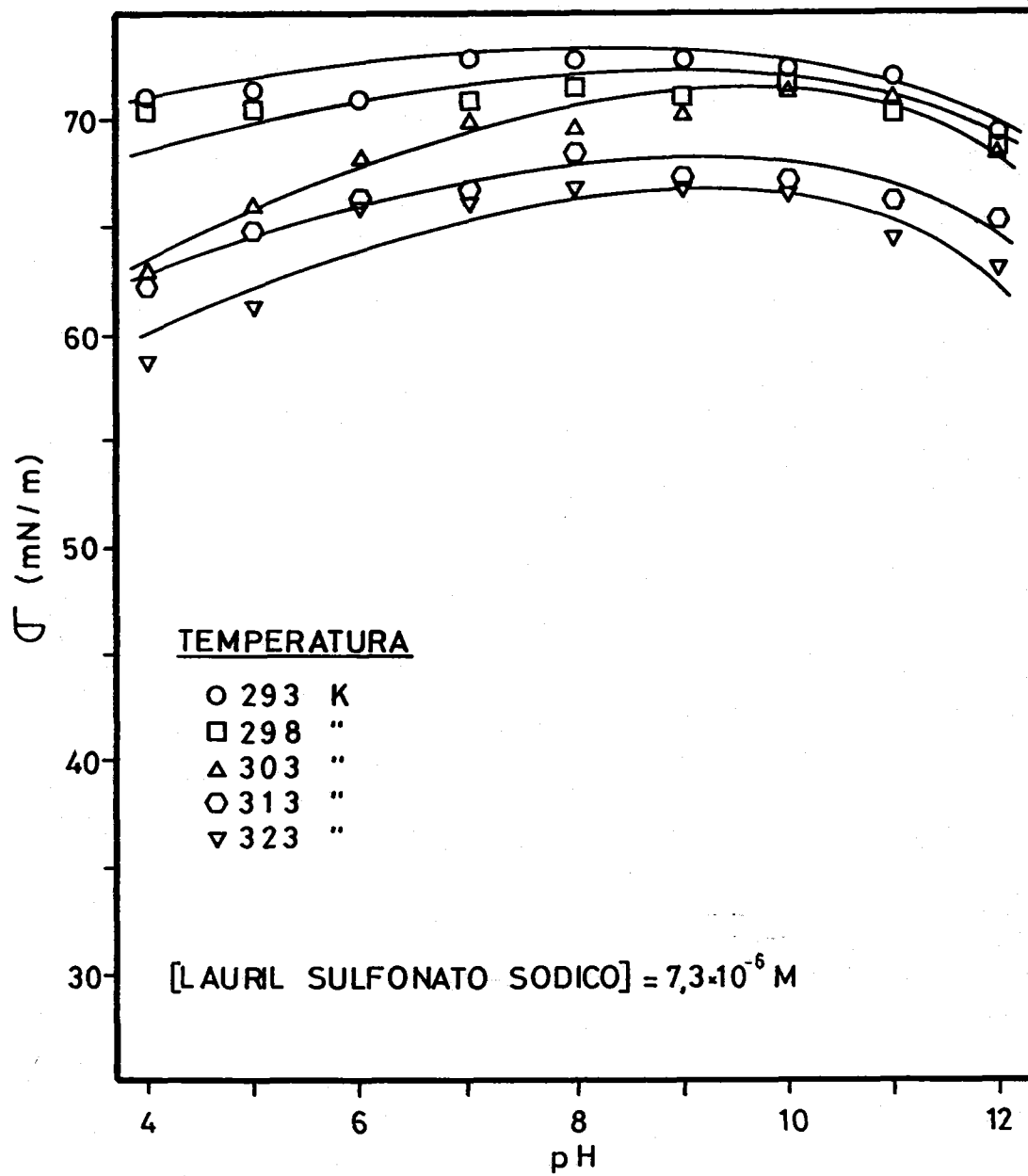


Figura 4.17

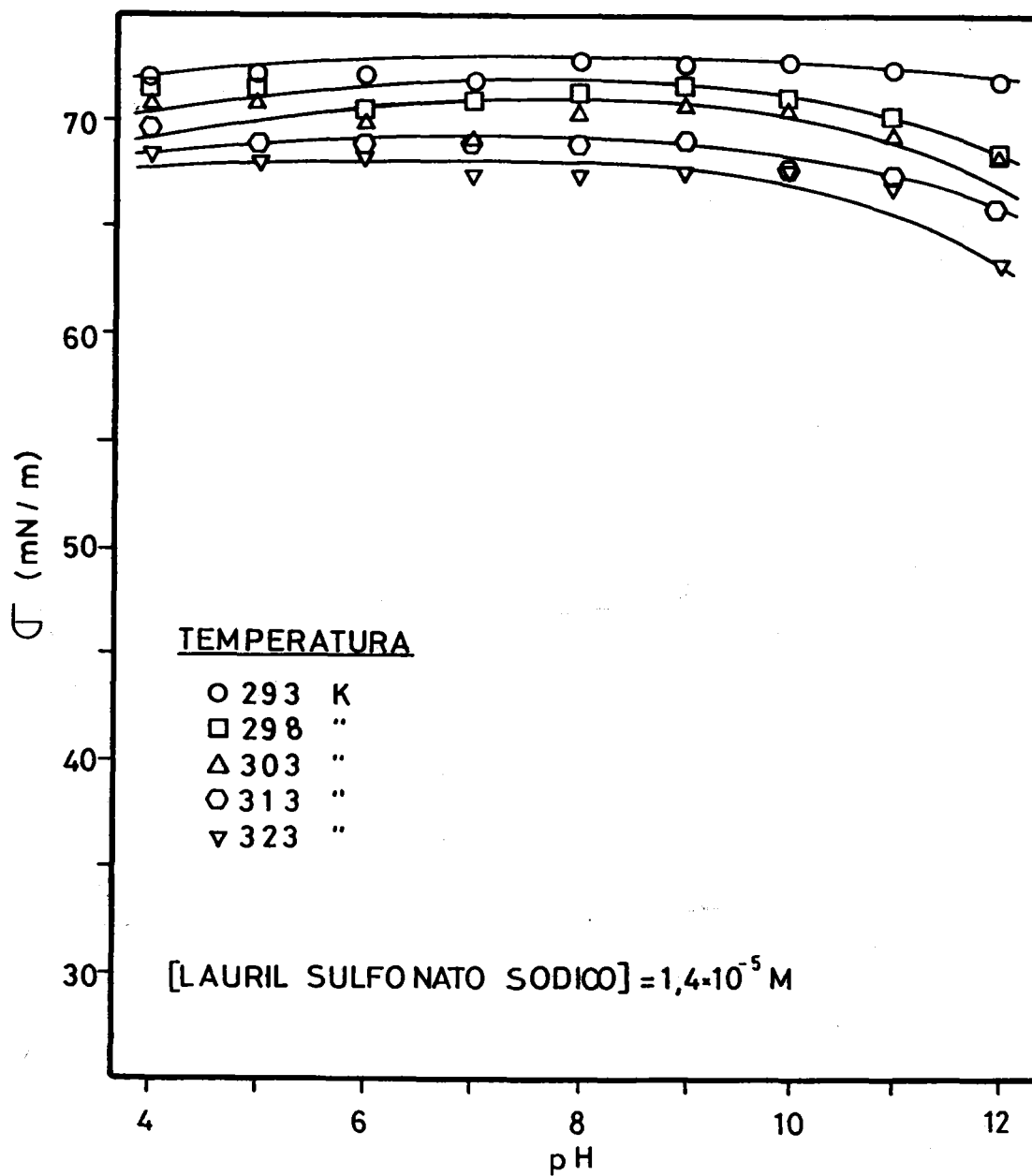


Figura 4.18

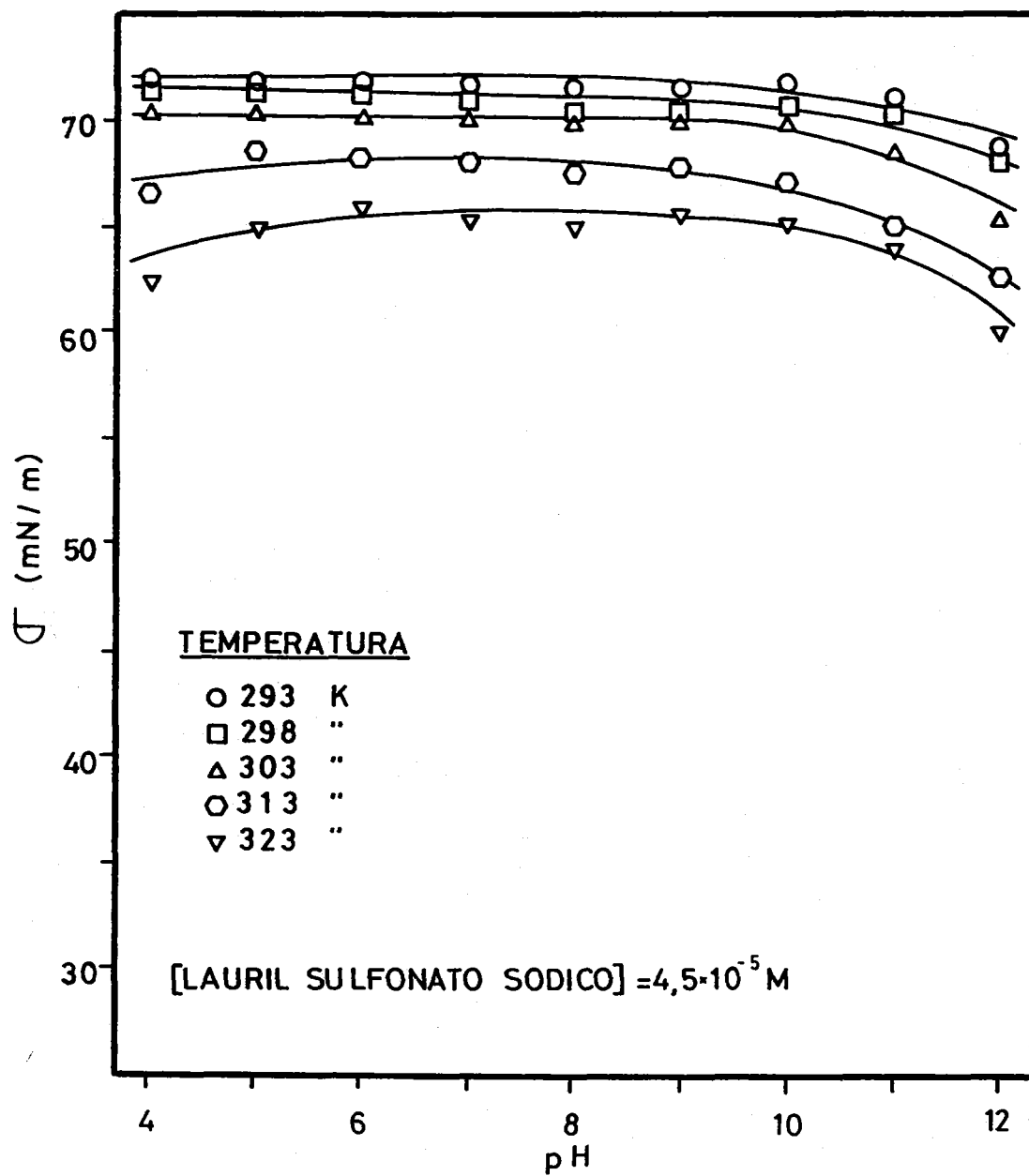


Figura 4.19

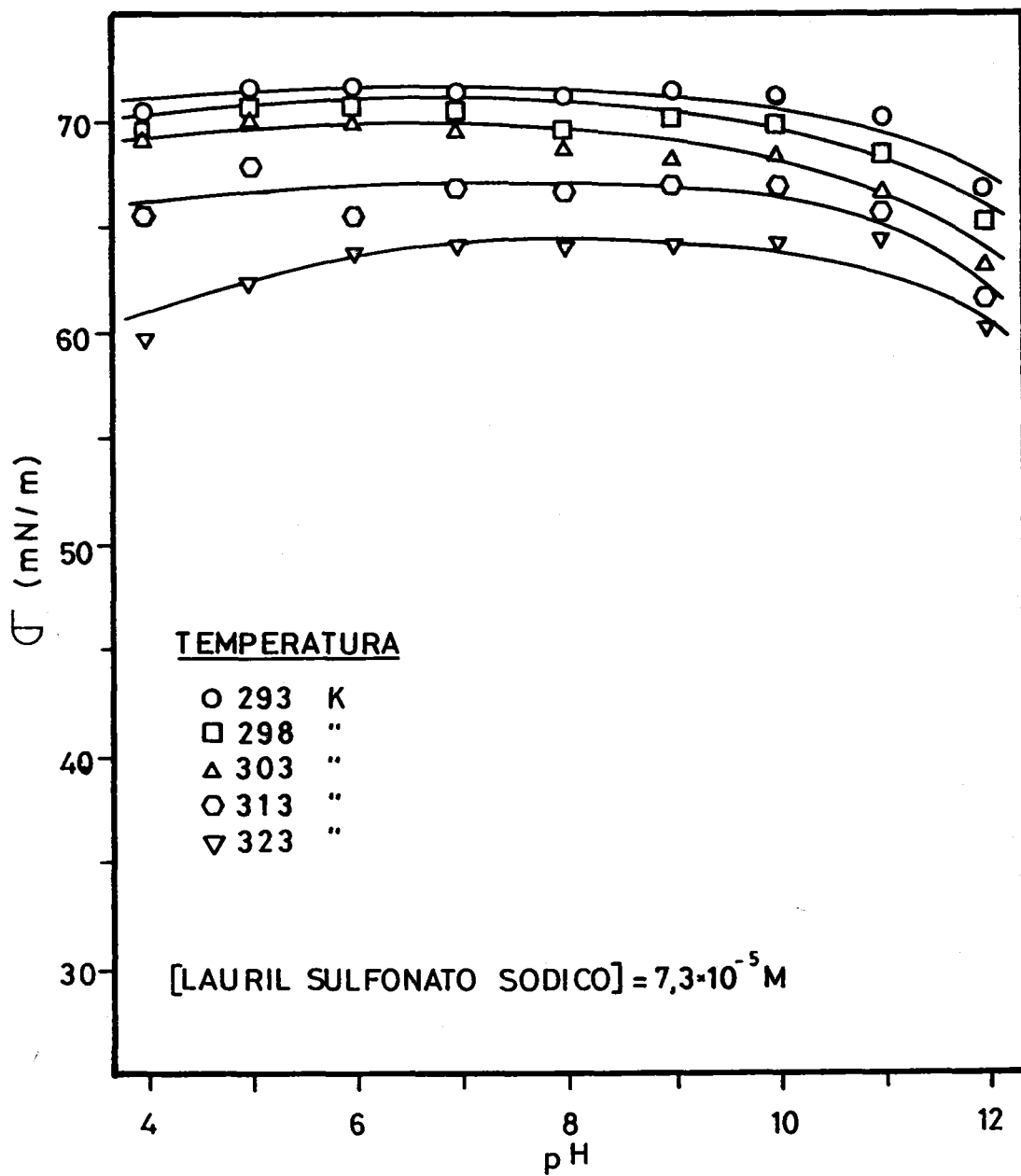


Figura 4.20

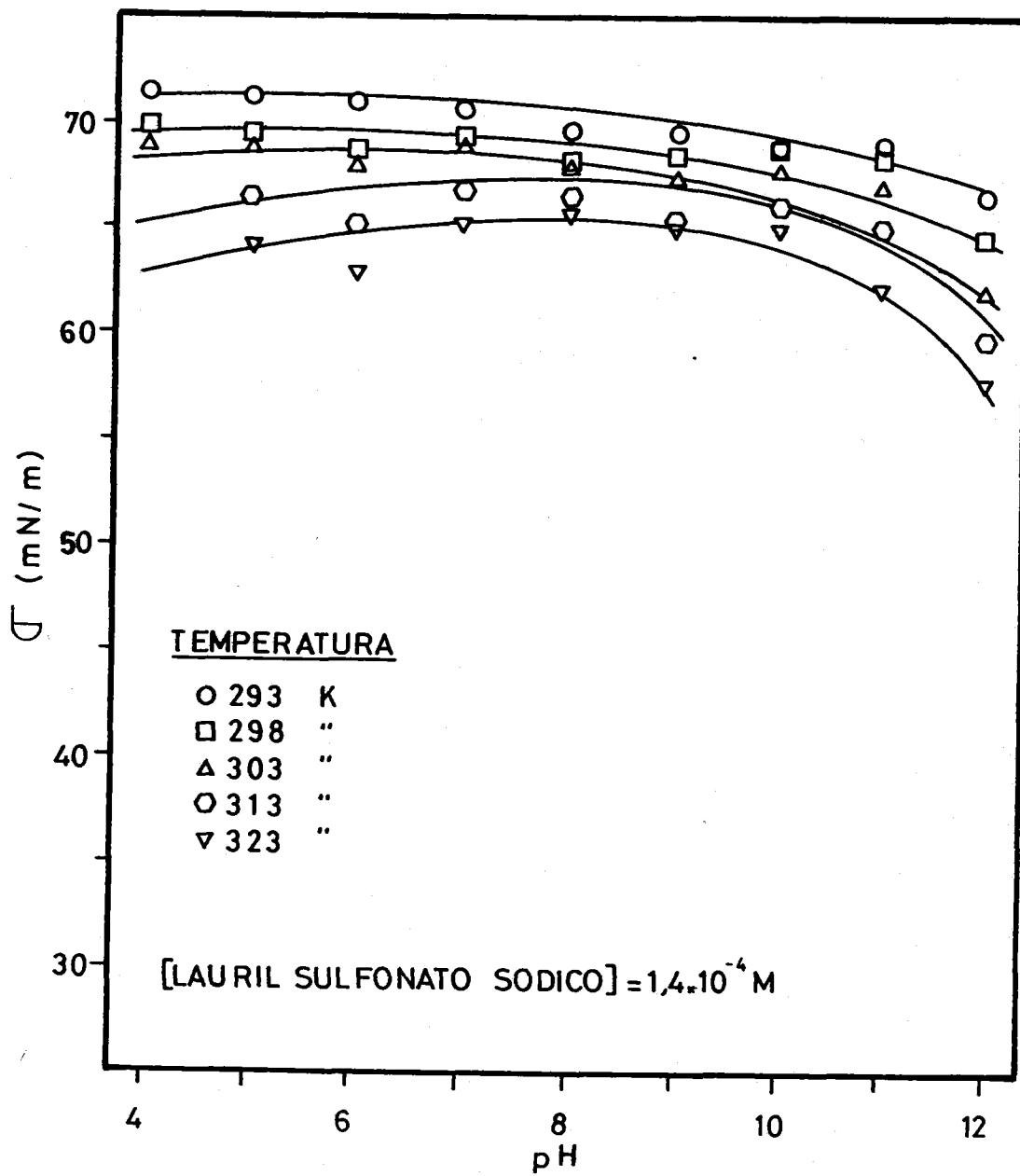


Figura 4.21

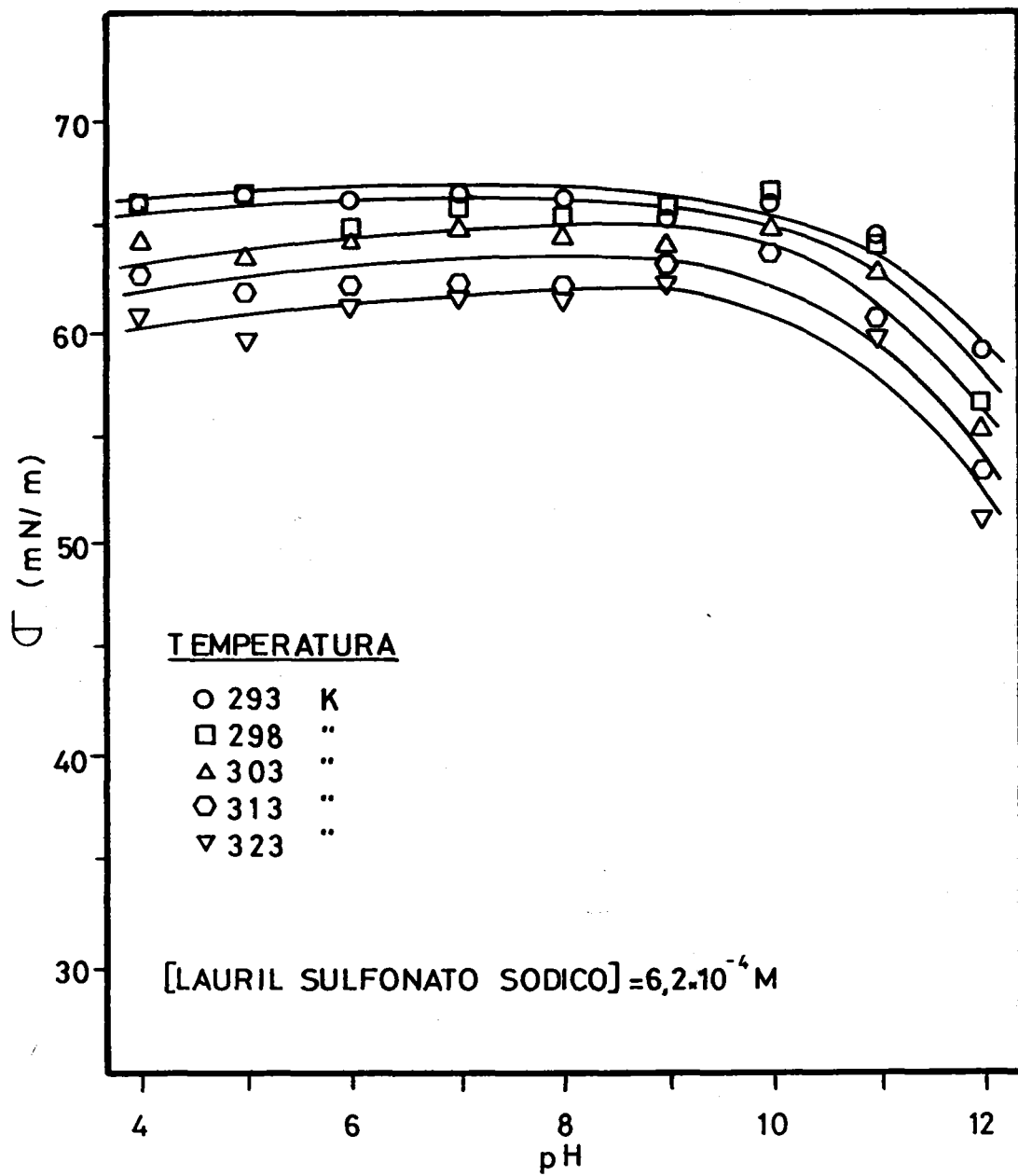


Figura 4.22

el lauril sulfato sódico (apartado 4.1.3.1 de esta Memoria) si bien para este último, un aumento en la concentración del tensioactivo hasta $6,2 \cdot 10^{-4}$ M disminuía considerablemente σ .

Así mismo se ha encontrado, para todas las concentraciones de agente de superficie usadas, que al aumentar la temperatura, aunque el efecto del pH no se modifica, se alcanzan valores menores para la tensión superficial.

Perea (1981) obtiene a 25°C unos resultados prácticamente coincidentes con los de esta investigación para el intervalo de pH de 4 a 11. No obstante este autor encuentra por debajo de pH=4 una disminución progresiva de σ explicada en el sentido de competencia entre iones H^+ y Na^+ , procedente este último de la adición de NaCl para mantener la fuerza iónica constante.

4.1.4.2 Efecto de la concentración de agente

En las Figuras 4.23 y 4.24 se representa la variación de la tensión superficial de las disoluciones acuosas de lauril sulfonato sódico en función de la concentración de agente para pHs 5, 7 y 9, a 293 y 323 K. En ellas se observa que un aumento en la concentración disminuye σ , siendo el efecto es más acusado cuando aumenta la temperatura. Igualmente la variación de pH no modifica el valor de la tensión superficial.

En principio y dadas las características del soluto (tensioactivo del tipo III), puede sorprender la escasa modificación encontrada en la tensión superficial, sin embargo esto es exclusivamente debido al margen de concentraciones que se ha seleccionado en esta investigación ya que de acuerdo con los resultados obtenidos por Cabrerizo

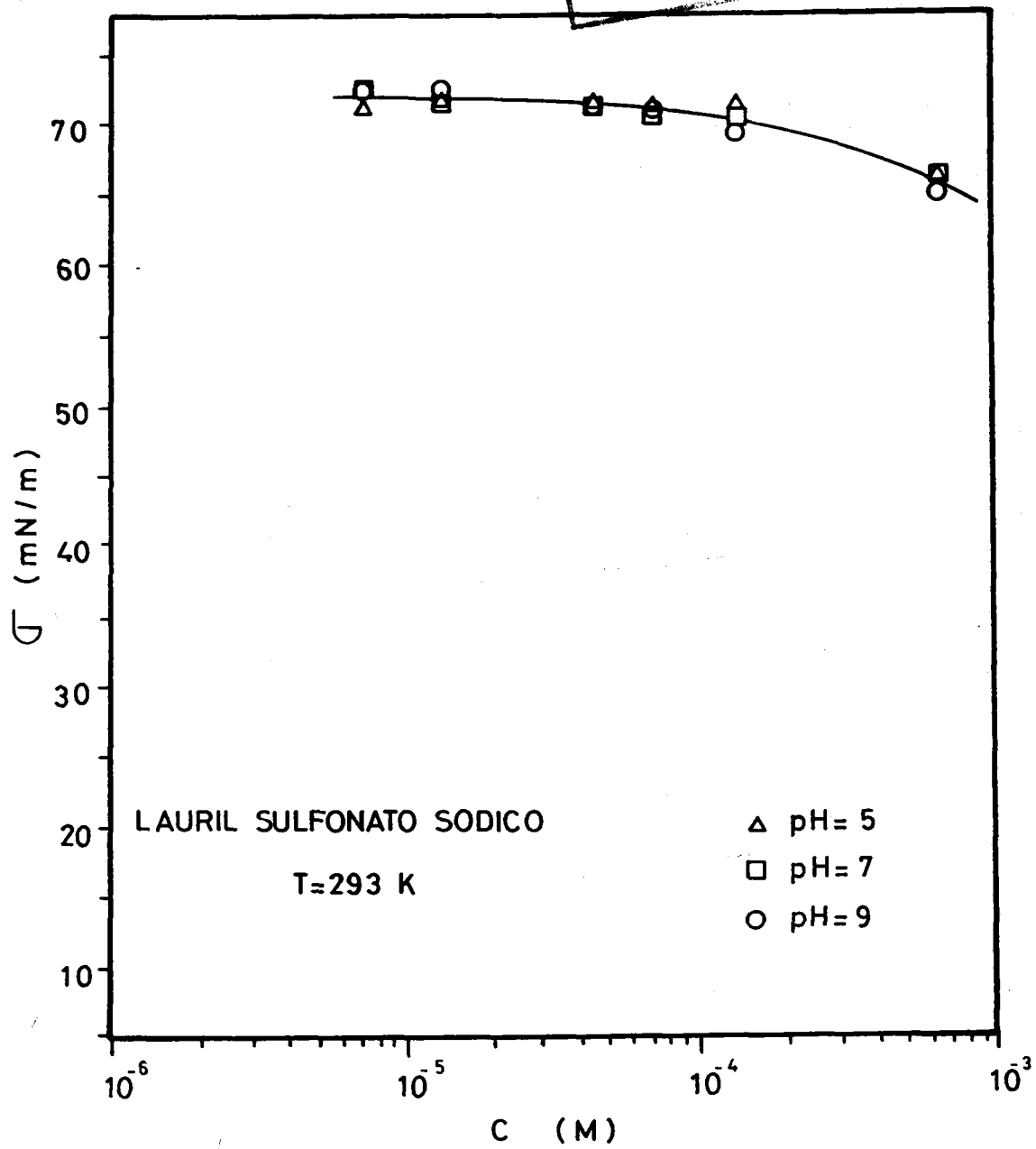


Figura 4.23

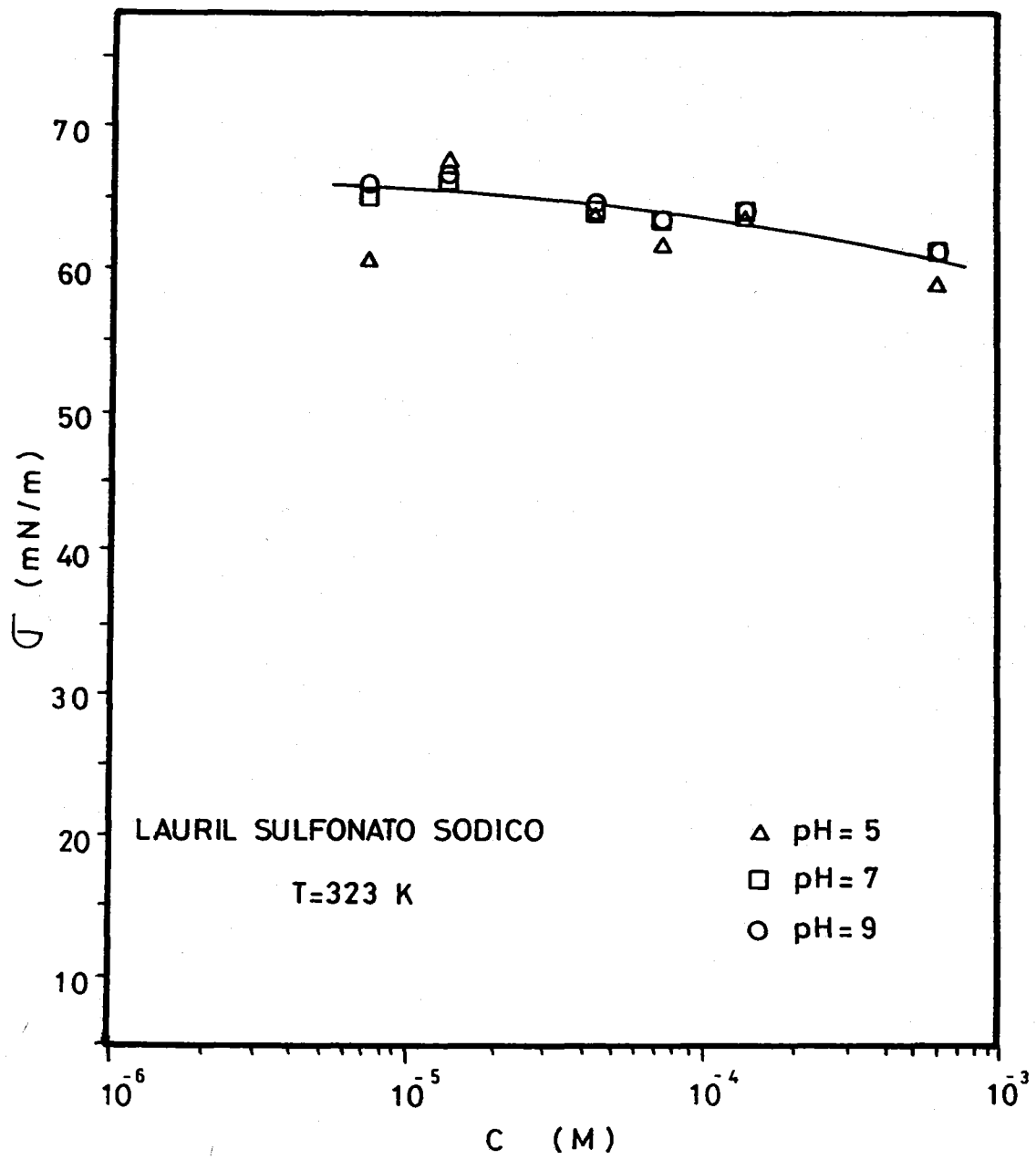


Figura 4.24

(1986), que trabaja entre 10^{-7} y 10^{-2} M de DSS, es a partir de una concentración próxima a $5 \cdot 10^{-4}$ M cuando ocurre un descenso brusco en el valor de σ , encontrándose el punto de concentración micelar crítica en $5 \cdot 10^{-3}$ M.

Perea (1981) obtiene resultados similares a 283, 293 y 303 K, indicando así mismo que el aumento en la temperatura disminuye la tensión superficial de la disolución de DSS. Este autor no llega a la obtención de la CMC, que de acuerdo con Mukerjee y Mysels (1971) se encuentra a $9,8 \cdot 10^{-3}$ M.

4.1.5 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

El conocimiento de los fenómenos relacionados con la adsorción de las moléculas de agente de superficie en la interfase aire-disolución es de gran importancia desde el punto de vista tanto básico como tecnológico.

Actualmente se conoce perfectamente que los agentes de superficie forman capas monomoleculares tanto en la interfase aire-líquido como líquido-líquido, pudiéndose investigar la naturaleza de dichas monocapas mediante un tratamiento termodinámico adecuado de los resultados experimentales de la tensión superficial de las disoluciones de dichos agentes.

Han sido diversos los investigadores que han estudiado experimentalmente las diferentes formas que adquiere la isoterma de adsorción de Gibbs según las condiciones de las disoluciones de los agentes de superficie, las características de éste, la existencia o no de electrolitos inorgánicos en exceso, etc., Pethica (1954), Nilsson (1957), Matijevic y Pethica (1958), Shaw (1970), Motomura (1978),

Ozeki y col. (1978).

Teniendo en cuenta las condiciones experimentales (disoluciones muy diluidas) y suponiendo que la disolución es ideal se puede escribir la isoterma de adsorción de Gibbs, de acuerdo con Moore (1965), de la siguiente forma:

$$d\sigma = - 2,303 R T \Gamma d(\log C) \quad [4.1]$$

en la que Γ representa la concentración de exceso superficial o densidad de adsorción del ion surfactante, R la constante universal de los gases, T la temperatura absoluta, C la concentración molar del agente de superficie en el seno de la disolución y σ la tensión superficial. Haciendo uso de la ecuación anterior se han obtenido los valores de la concentración en exceso de soluto, Γ , en la interfase aire-disolución acuosa de los agentes de superficie. Para ello se han ajustado los valores de σ frente a $\log C$ a un polinomio de tercer grado

$$\sigma = a_0 + a_1 \log C + a_2 (\log C)^2 + a_3 (\log C)^3 \quad [4.2]$$

que reproduce con precisión los datos experimentales.

Una vez obtenidos los diversos parámetros del polinomio, los valores de $-d\sigma/d(\log C)$ se determinaron mediante tangente a la curva en diversos puntos de la misma.

4.1.5.1 Oleato sódico

En la Tabla 4.1 se indican los parámetros del polinomio de tercer grado correspondiente al ajuste de σ frente a $\log C$ para las diso-

luciones de oleato sódico a pHs 9 y 11 y temperaturas comprendidas entre 293 y 323 K.

Tabla 4.1

T, K	pH	a_0	a_1	a_2	a_3
293	9	-1327,10	-1019,35	-253,34	-20,92
298	9	-1300,25	-999,01	-248,35	-20,51
303	9	-1244,00	-957,42	-238,22	-19,69
313	9	-1084,16	-839,33	-209,52	-17,37
323	9	-935,58	-725,17	-180,81	-14,99
293	11	67,69	69,12	25,36	2,28
295	11	62,05	64,13	23,86	2,14
303	11	159,60	127,38	36,84	3,00
313	11	441,65	339,57	89,20	7,27
323	11	274,47	210,20	56,48	4,60

En las Figuras 4.25 y 4.26 se han representado las isoterms de adsorción obtenidas a pHs 9 y 11, observándose a pH=9, y para todas las temperaturas ensayadas, que la cantidad de oleato sódico adsorbida aumenta cuando lo hace la concentración del agente sin que se llegue a un valor de saturación en el intervalo de concentraciones estudiado.

Para pH=11 se alcanza rápidamente el valor de saturación, ha-

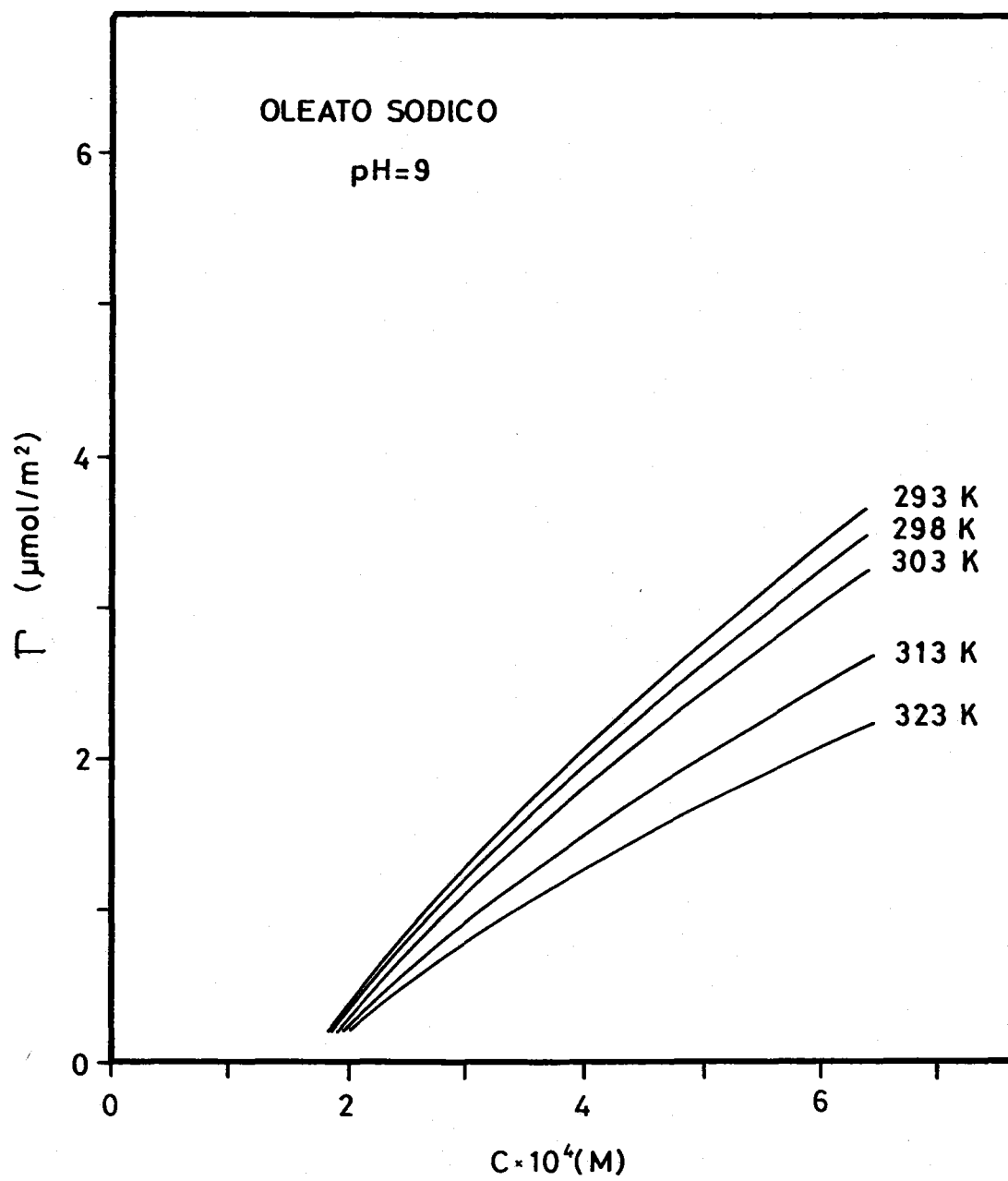


Figura 4.25

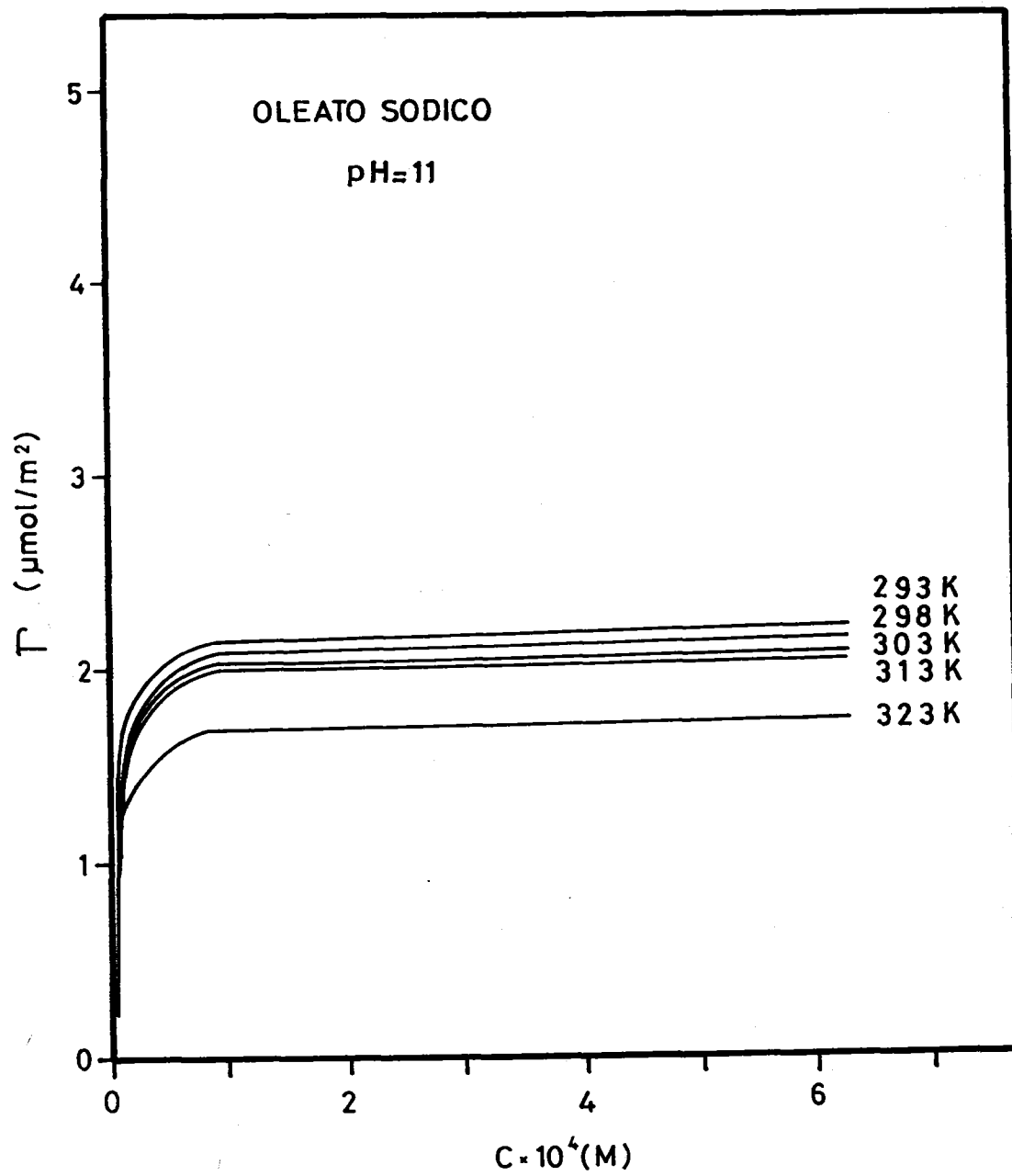


Figura 4.26

llándose una concentración de soluto en exceso para estas condiciones que va desde 1,6 a 2,2 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ en el margen de temperaturas investigado.

4.1.5.2 Lauril sulfato sódico

En la Tabla 4.2 se muestran los parámetros del polinomio de tercer grado correspondientes al ajuste de σ frente a $\log C$ para las disoluciones de SDS en las condiciones operatorias que se indican.

Tabla 4.2

T, K	pH	a_0	a_1	a_2	a_3
293	5	-232,85	-121,97	-10,07	0,43
298	5	-123,33	-72,72	-4,95	0,37
303	5	-52,17	-28,62	4,00	0,98
323	5	622,45	416,12	100,53	7,92
293	7	-509,32	-335,84	-63,63	-3,93
298	7	-407,26	-278,47	-53,42	-3,36
303	7	-533,52	-388,90	-83,76	-6,01
313	7	-636,98	-477,81	-108,20	-8,16
323	7	-610,10	-479,20	-112,82	-8,78
293	9	-920,42	-644,35	-140,40	-10,25
298	9	-599,92	-431,77	-93,61	-6,81
303	9	-515,68	-379,84	-83,23	-6,14
313	9	-180,14	-156,12	-33,73	-2,49
323	9	-131,96	-132,58	-30,49	-2,39

En las Figuras 4.27-4.29 se han representado las isotermas de adsorción del SDS a pHs 5, 7 y 9, en las que puede observarse, en todos los casos, como a medida que aumenta la concentración de agente de superficie aumenta la cantidad adsorbida, siendo el efecto mucho más acusado a 293 K. En este sentido un aumento en la temperatura disminuye de forma sensible la adsorción del surfactante en la interfase aire-disolución.

Para pH=5 y temperaturas de 303 y 323 K se ha encontrado que a partir de una concentración de SDS superior a $2 \cdot 10^{-4}$ M prácticamente se alcanza el valor de saturación sobre todo para la mayor de las temperaturas. Dicho valor de saturación toma un valor de 2 y 1 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ para 303 y 323 K, respectivamente.

Para pH=7 se incrementa considerablemente la adsorción del agente en la interfase no alcanzándose valores de saturación en ninguna de las cinco temperaturas experimentadas. Resultados similares se han encontrado para pH=9 si bien a temperaturas altas de adsorción aumenta muy ligeramente con la concentración del SDS.

Motomura y col. (1978 a y b) y Aratono y col. (1980) para sistemas semejantes y mismo margen de temperaturas, obtienen resultados básicamente coincidentes con los de esta investigación, tanto en lo que respecta al efecto de la temperatura como a los valores absolutos de la concentración de soluto en exceso.

Así mismo Tajima y col. (1970) obtienen a 25°C un valor de saturación para SDS de $3,19 \cdot 10^{-10}$ mol/cm² que está en consonancia con los valores hallados en la presente investigación.

Con objeto de comprobar si las isotermas obtenidas son del tipo Langmuir, se ha efectuado la representación de los valores de $1/\Gamma$

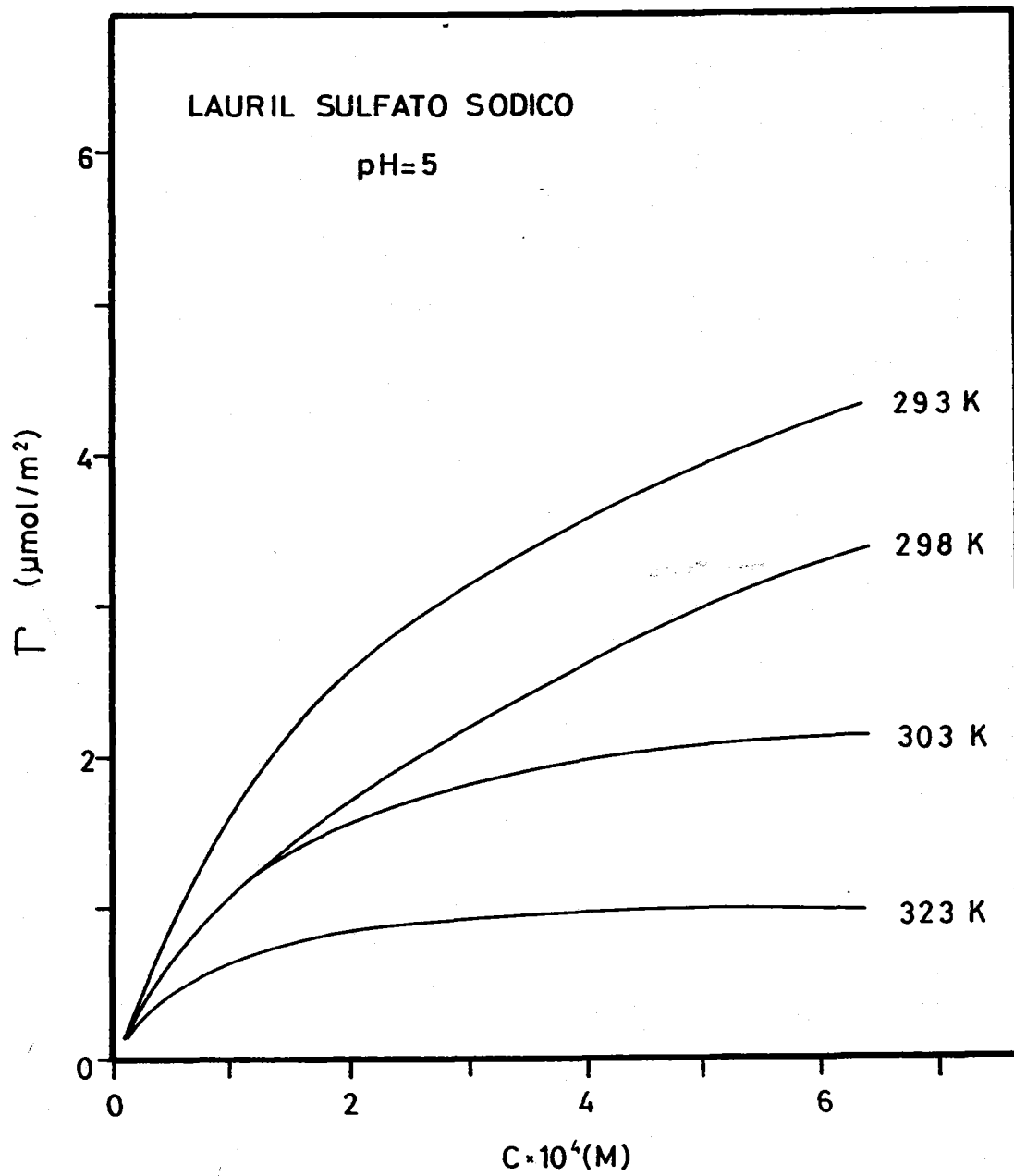


Figura 4.27

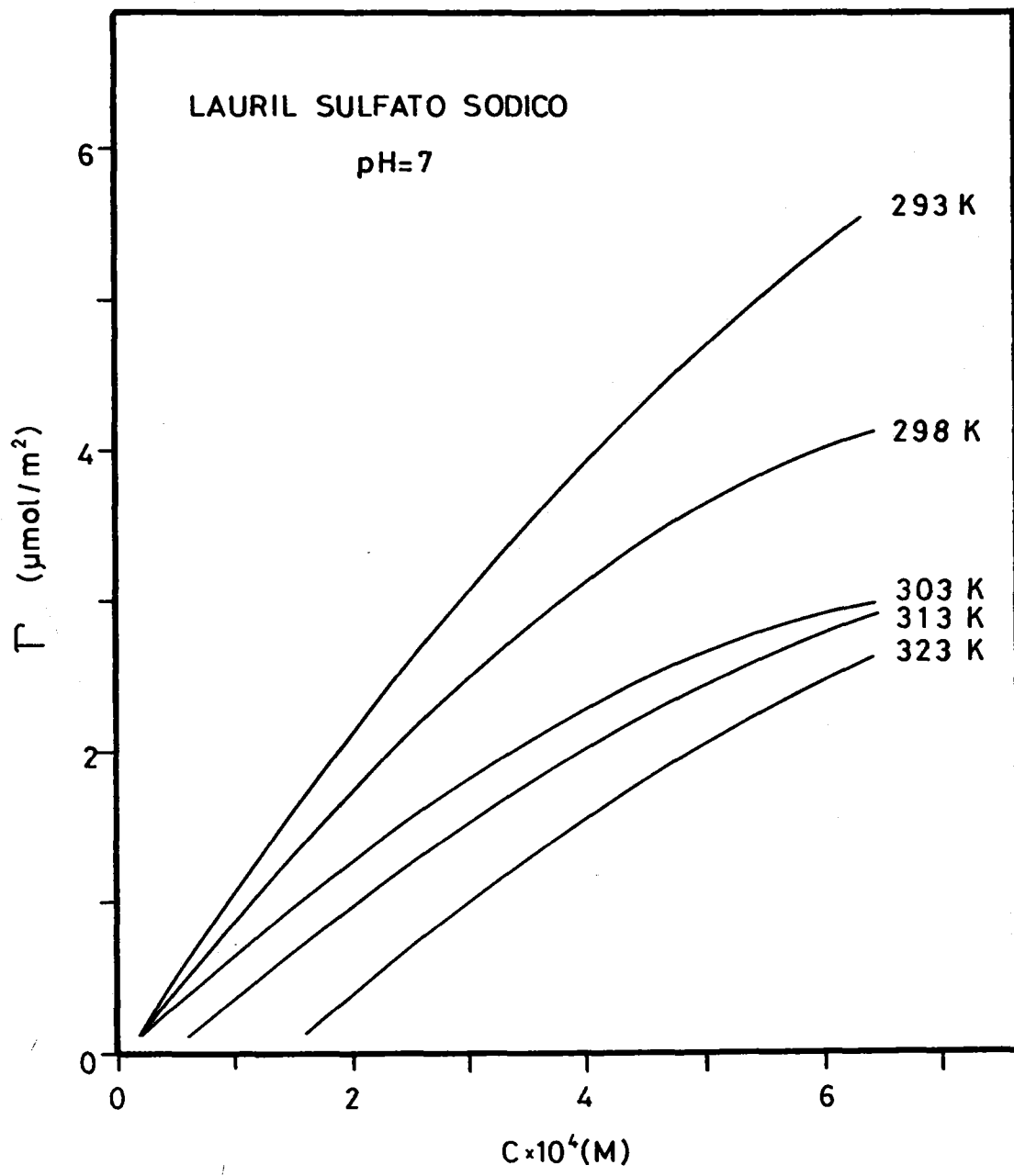


Figura 4.28

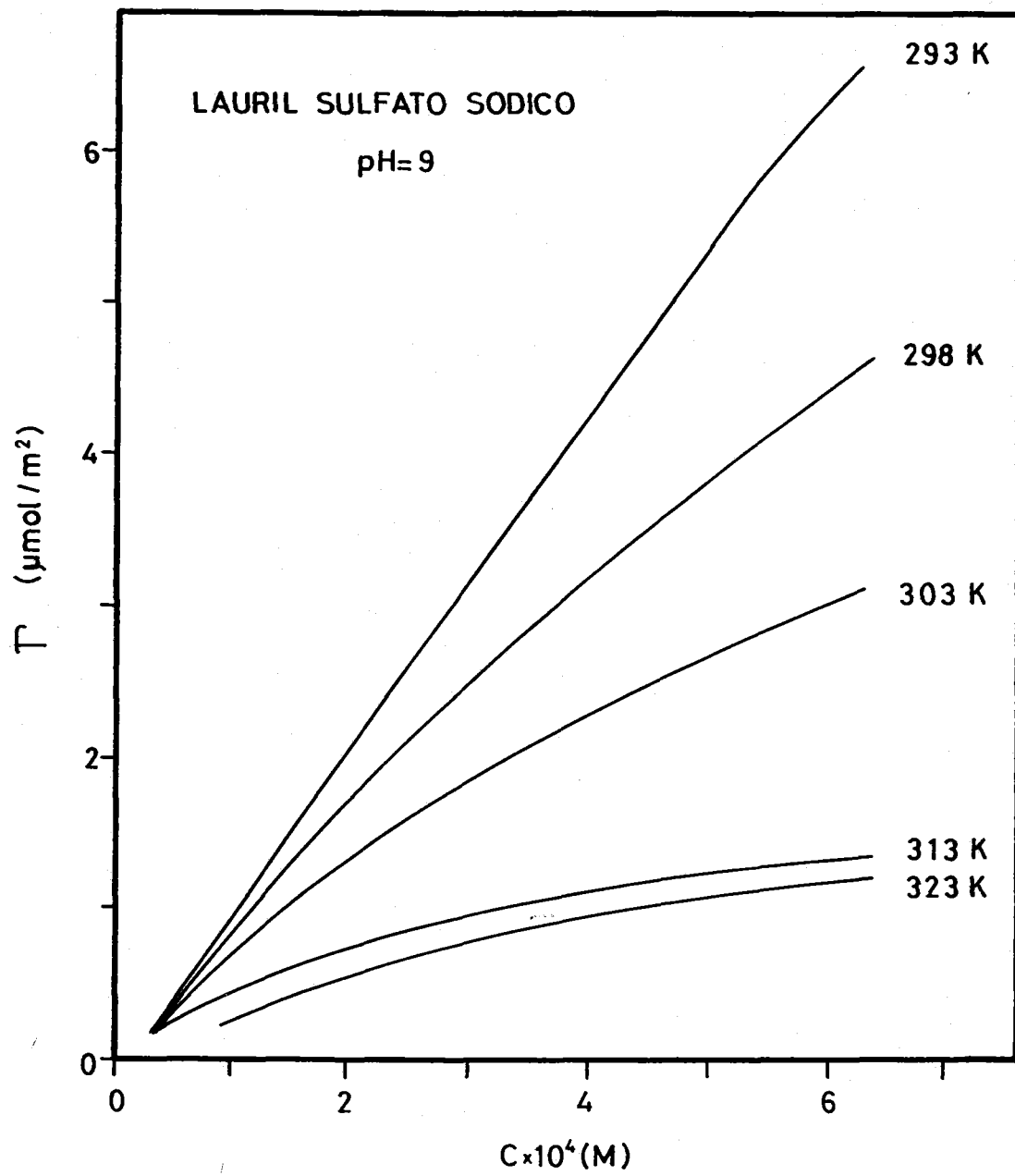


Figura 4.29

frente a $1/C$ a 293 K, como se muestra en la Figura 4.30. La clara dependencia lineal entre ambas variables confirma que, las isotermas obtenidas son del tipo Langmuir. Resultados idénticos se han obtenidos para las restantes temperaturas investigadas.

4.1.5.3 Lauril sulfonato sódico

En la Tabla 4.3 se reflejan los parámetros del polinomio de tercer grado correspondiente al ajuste de σ frente a $\log C$ para las disoluciones acuosas de DSS en las condiciones operatorias que se indican.

Tabla 4.3

T, K	pH	a_0	a_1	a_2	a_3
293	5	-66,69	-84,07	-16,79	-1,10
303	5	199,07	125,54	36,87	3,39
313	5	286,68	190,32	52,20	4,59
293	7	-24,64	-56,96	-11,40	-0,78
298	7	20,91	-20,23	-1,80	0,05
303	7	-148,91	-145,89	-32,37	-2,39
313	7	123,22	61,94	19,16	1,80
323	7	71,87	14,58	5,15	0,49
293	9	13,10	-24,38	-2,57	-0,02
298	9	119,16	49,81	14,47	1,28
303	9	136,16	65,09	18,52	1,62
323	9	97,52	31,42	8,74	0,73

En las Figuras 4.31-4.33 se representan las isotermas de adsorción a diversas temperaturas y para pHs 5, 7 y 9 para el lauril sulfo-

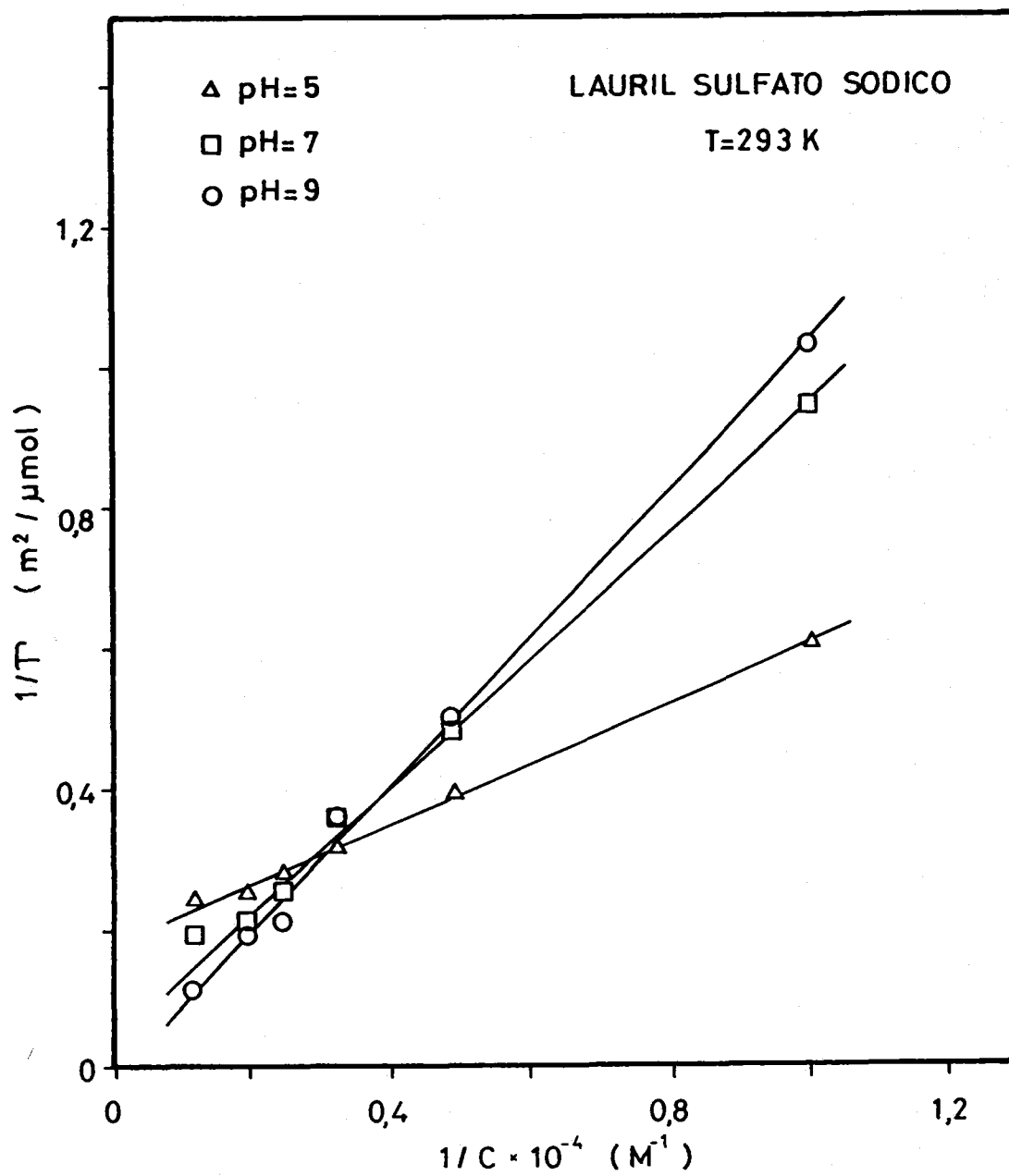


Figura 4.30

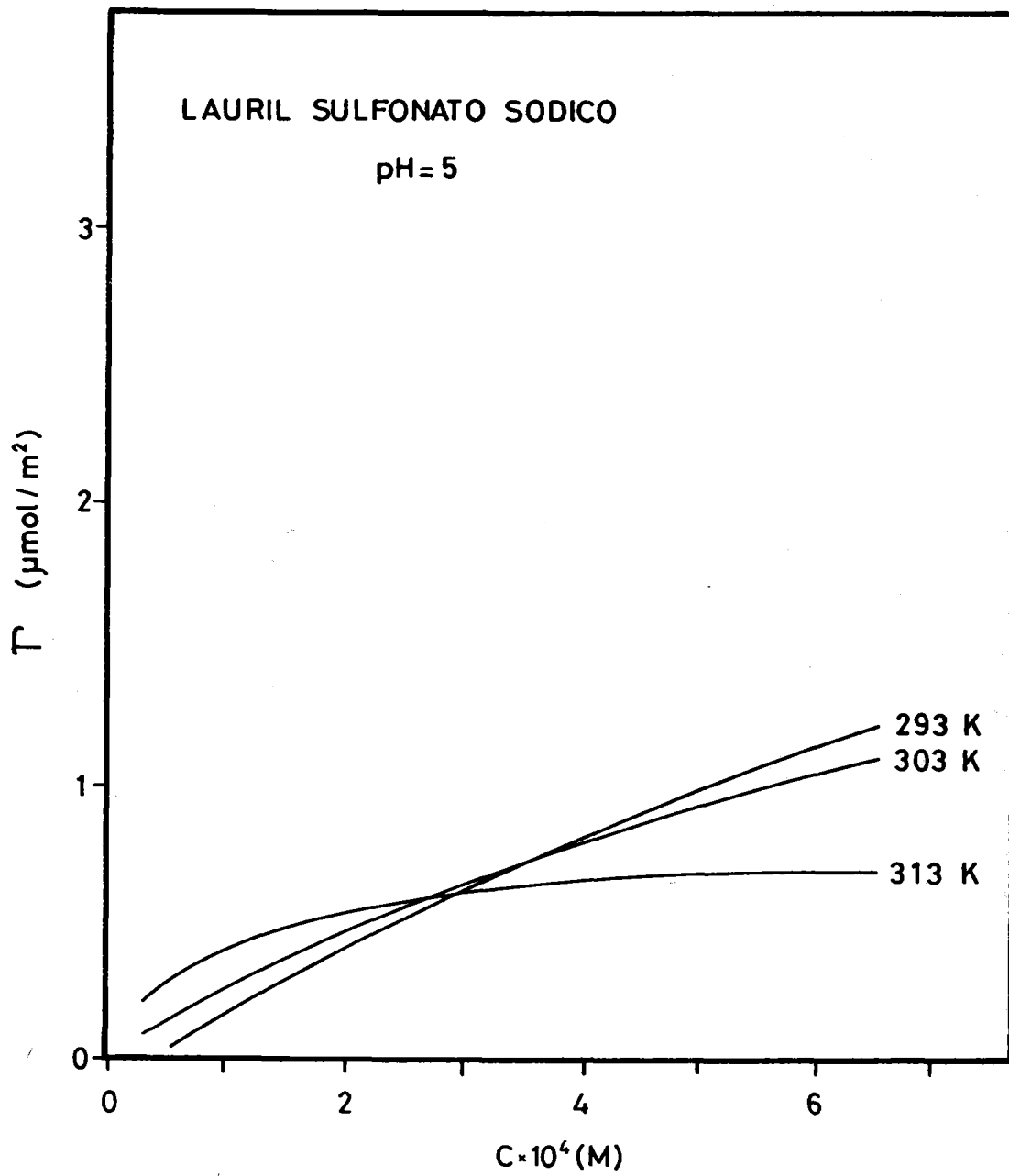


Figura 4.31

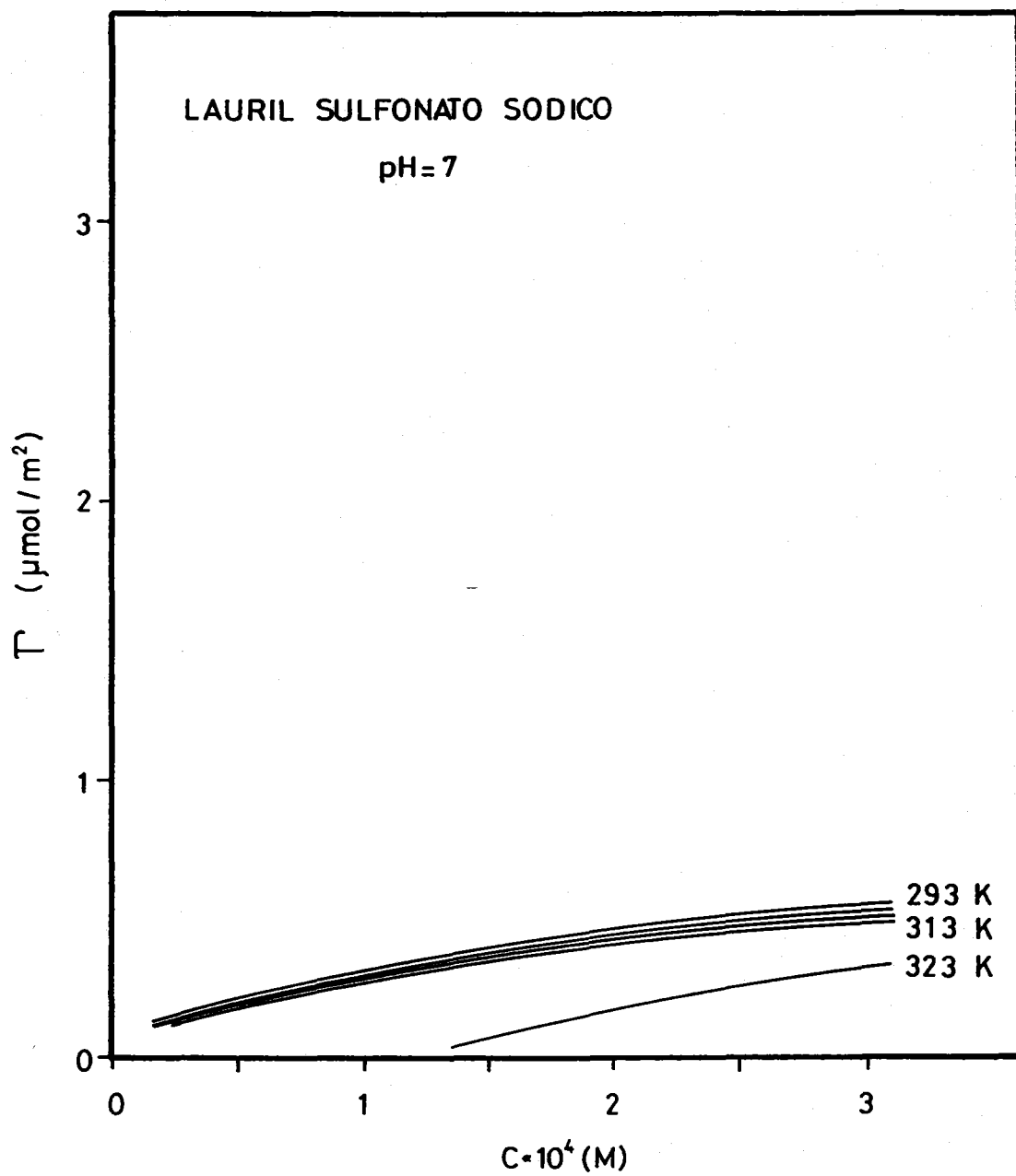


Figura 4.32

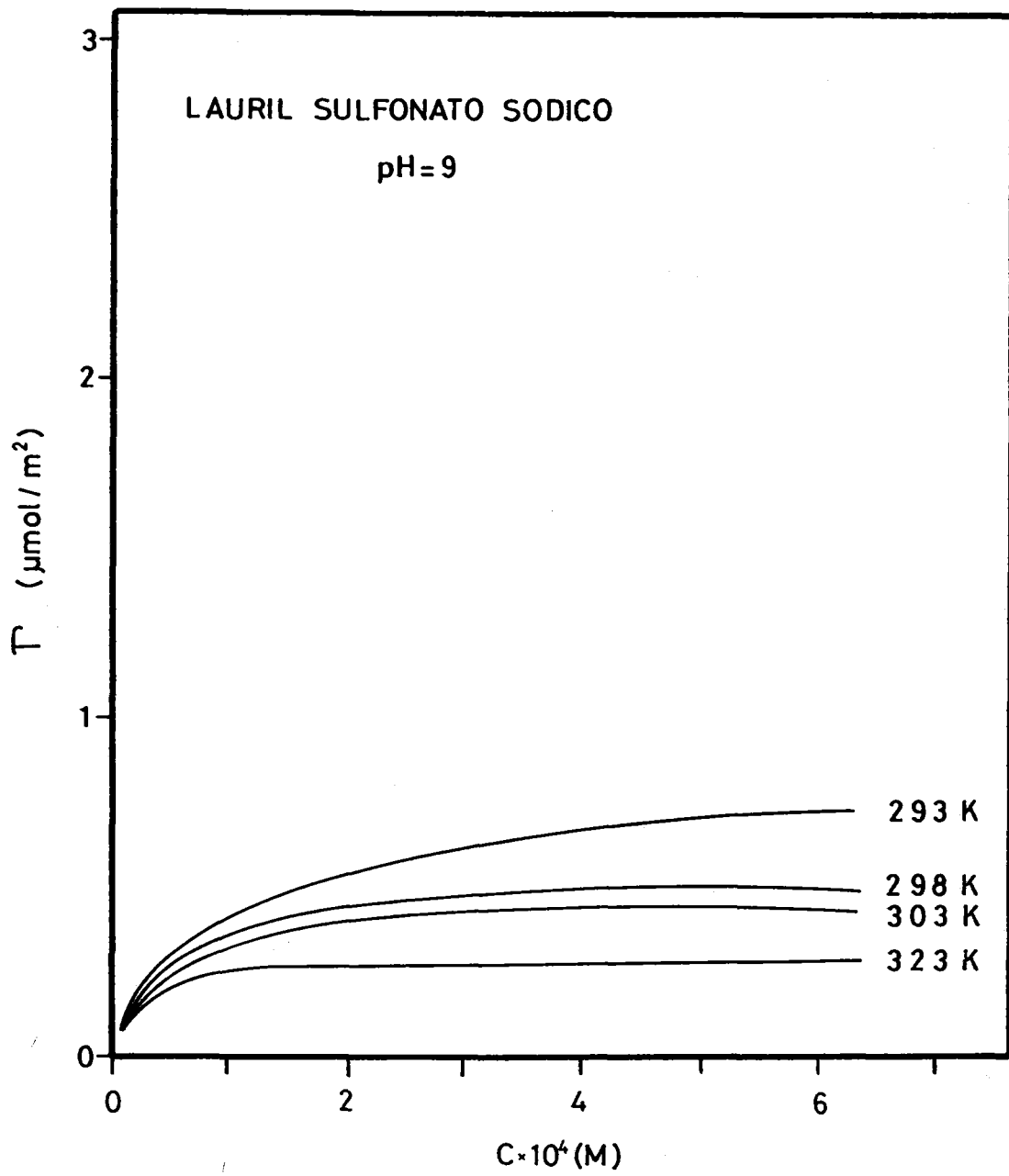


Figura 4.33

nato sódico. Como puede observarse la cantidad adsorbida aumenta con la concentración del agente aunque el efecto disminuye considerablemente con la temperatura y, algo menos, con el pH.

Para pH=5, a 293 y 303 K no se alcanzan valores de saturación, mientras que a 313 K se alcanza el valor de saturación por encima de $3 \cdot 10^{-4}$ M, notándose, así mismo, para esta temperatura que a bajas concentraciones de tensioactivo la adsorción se favorece con el aumento de temperatura hasta un valor de concentración próximo a $3 \cdot 10^{-4}$ M en el que se invierte el efecto.

Perea (1981) obtiene unas isothermas de adsorción para el DSS a 10, 20 y 30°C y pH=6,5 completamente análogas a las representadas en la Figura 4.31, aunque la inversión en el efecto de la temperatura la determina para una concentración de agente próxima a $1 \cdot 10^{-4}$ M. Dicho autor justifica el hecho experimental de que, por encima de una cierta concentración, un incremento en la temperatura provoque una disminución en Γ en el sentido de que la repulsión electrostática entre las moléculas del agente de superficie se ve incrementada al disminuir el grado de solvatación de la especie adsorbida, ya que la desolvatación se favorece con el aumento de la temperatura.

Para pHs 7 y 9 la variación de Γ con la concentración es muy escasa para valores de C superiores a 10^{-4} M, sobre todo para el mayor de los pHs, en el que se consiguen con rapidez valores de saturación a partir de 298 K.

Con objeto de comprobar si las isothermas son del tipo Langmuir, en la Figura 4.34 se han representado los valores de $1/\Gamma$ frente a $1/C$ a 293 K. Como puede observarse, para el intervalo de concentraciones considerado, existe una clara dependencia lineal entre dichas variables lo que confirma que las isothermas son del tipo Langmuir. Para las

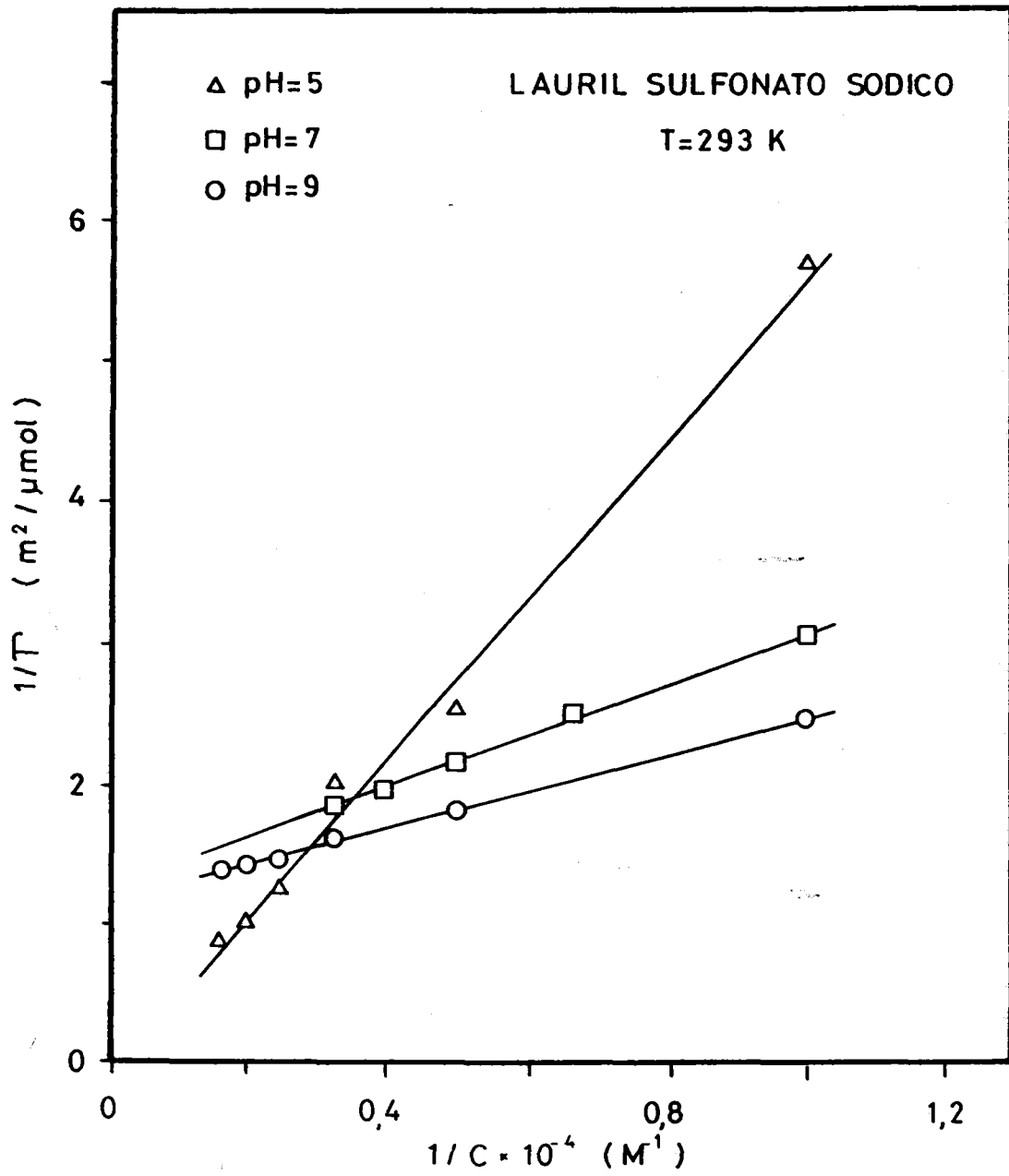


Figura 4.34

otras temperaturas ensayadas se han obtenido análogos resultados.

4.1.6 ECUACIÓN DE ESTADO

Para describir la monocapa de agente de superficie iónico adsorbida en la interfase aire-disolución se han propuesto diversos tipos de ecuaciones de estado, Brady (1949), Phillips y Rideal (1955), Davies (1956), Davies y Rideal (1963), Tajima y col. (1970), Adamson (1982) y Centellas (1989).

Las ecuaciones que relacionan la presión superficial, π , con el área molecular en la película adsorbida, A , reciben el nombre de ecuaciones de estado y su interés radica en el hecho de poder calcular a partir de ellas las magnitudes termodinámicas asociadas a la adsorción.

La presión superficial de una monocapa, de acuerdo con Shaw (1970), es igual a la disminución de la tensión superficial debida a la monocapa; es decir, es la presión de expansión que ejerce la monocapa en oposición a la tensión de contracción de la interfase limpia, luego:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma \quad [4.3]$$

donde σ_0 es la tensión superficial del agua pura y σ la de disolución del tensioactivo.

Así mismo, el área molecular se define mediante la siguiente expresión:

$$A = \frac{1}{\Gamma N_A} \quad [4.4]$$

en la que N_A es el número de Avogadro.

En esta investigación, la relación experimental entre π y A para la película de agente de superficie adsorbida en la interfase aire-disolución se ha evaluado a partir de los datos representados en las Figuras 4.25-4.29 y Figuras 4.31-4.33, utilizando las expresiones antes indicadas. Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 4.35-4.37.

Para una monocapa ideal se establece, Centellas (1989), que:

$$\pi A = k T \quad [4.5]$$

en la que k es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

Sin embargo, el comportamiento ideal sufre una serie de desviaciones en base a que las moléculas son entidades dimensionales y presentan interacciones mutuas, que son tanto más elevadas cuando los tensioactivos presentan carga molecular. Las desviaciones al comportamiento ideal son lo suficientemente importantes, en algunos casos, para que el modelo ideal carezca de interés. Por esta razón se deben de emplear ecuaciones de estado reales.

Davies (1956), para una monocapa cargada en la interfase aire-disolución, propone la siguiente ecuación de estado

$$(\pi - \pi_s - \pi_r) (A - A_0) = k T \quad [4.6]$$

donde A_0 es el área límite molecular en la monocapa a altas presiones

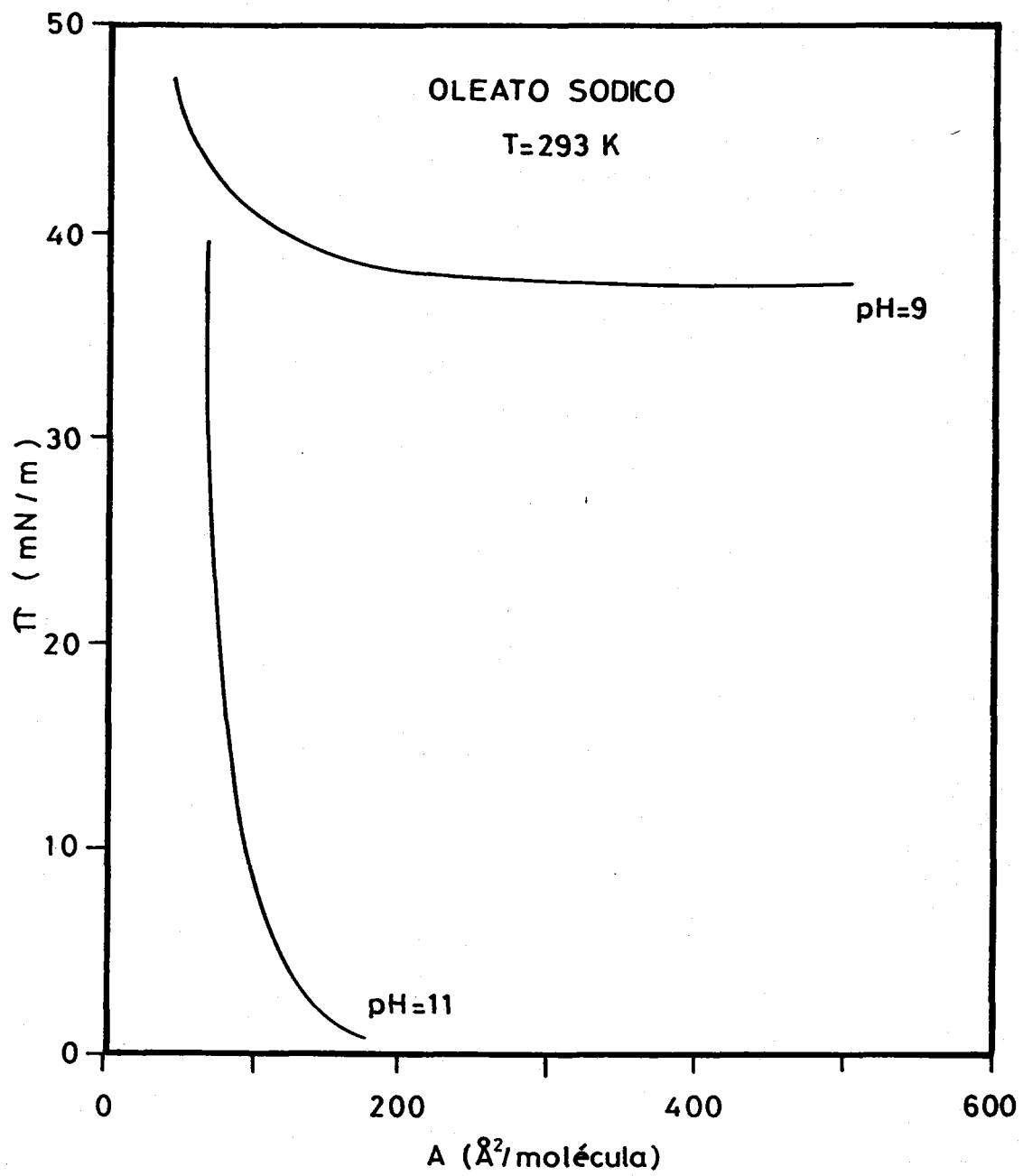


Figura 4.35

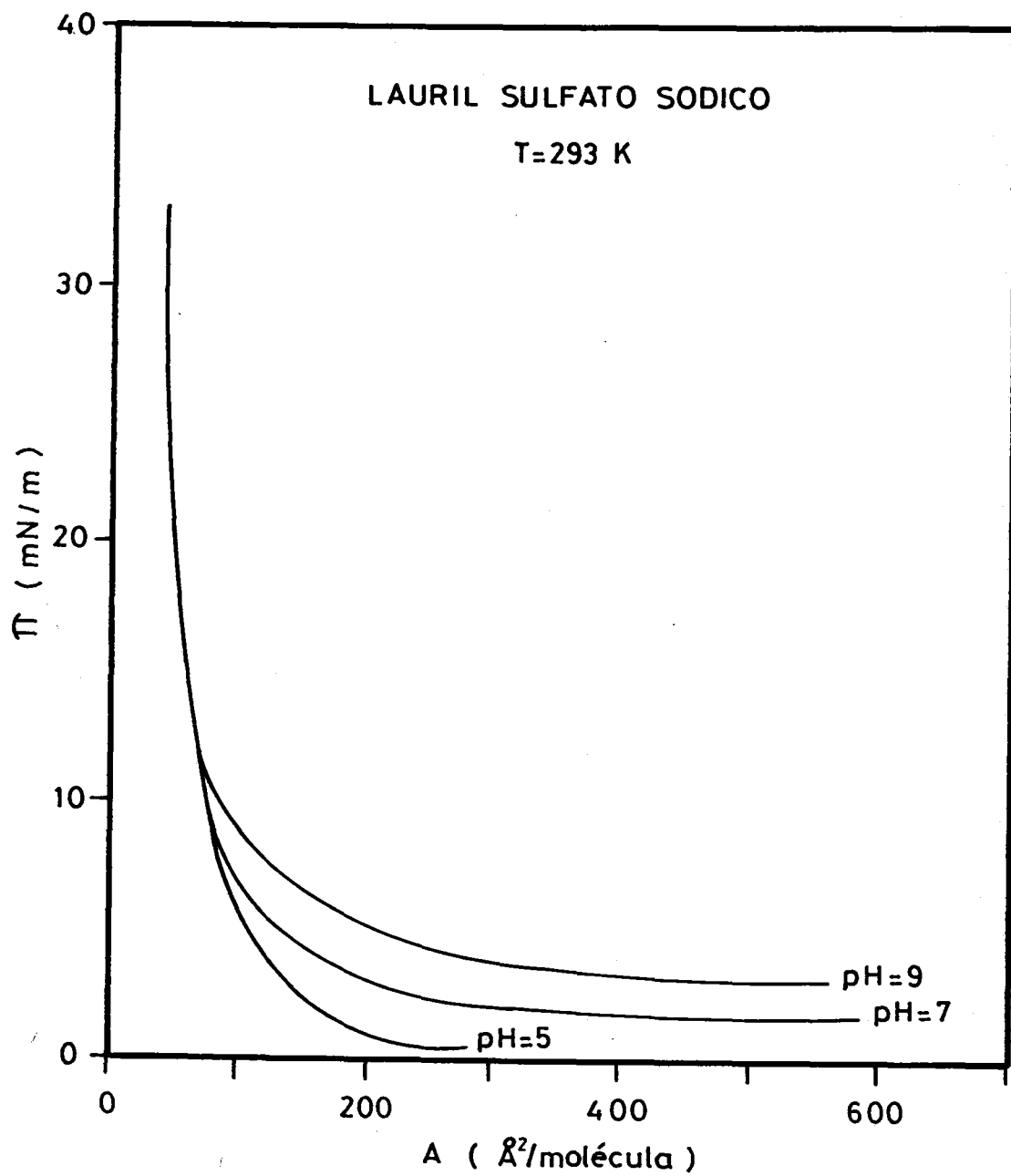


Figura 4.36

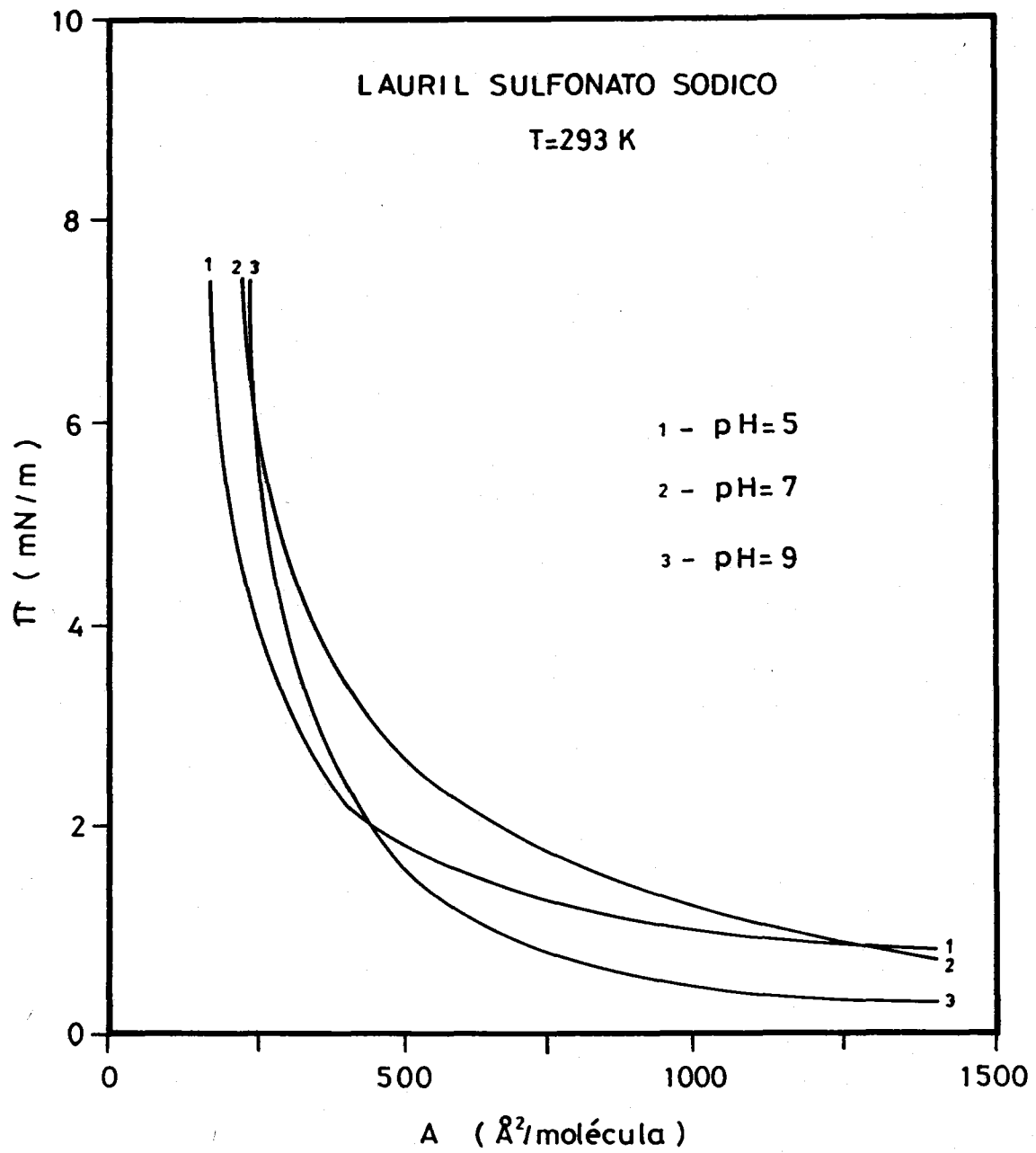


Figura 4.37

superficiales, π_s es la contribución a la presión superficial debida a la cohesión por fuerzas de van der Waals entre cadenas hidrocarbonadas de tensioactivos, π_r es la contribución a la presión superficial debida a la repulsión de los grupos polares de los iones adsorbidos. Los valores de π_s y π_r se obtienen mediante las expresiones:

$$\pi_s = - \frac{400}{A^{2/3}} \quad [4.7]$$

$$\pi_r = - 6,03 \sqrt{C_1} + \frac{2 k T}{A} \quad [4.8]$$

donde C_1 es la concentración de electrolito en disolución ($C_1=0$ en esta investigación).

Tajima y col. (1970), proponen para π_s la siguiente ecuación empírica:

$$\pi_s = - \frac{K}{A} \quad [4.9]$$

en la que K es una constante de proporcionalidad obtenida de la curva π frente a A .

Sustituyendo las expresiones [4.8] y [4.9] en la [4.6] se obtiene la ecuación de una hipérbola equilátera al representar $A(\pi-\pi_r)$ frente a A . Ello supone la existencia de una asíntota horizontal que permite obtener el valor de K por corte en el eje de ordenadas.

Sin embargo, al representar los datos experimentales de este trabajo en la forma $(\pi-\pi_r)A/kT$ frente a A se obtiene, para los tres agentes de superficie investigados, una asíntota oblicua. A título de ejemplo, en las Figuras 4.38-4.40 se muestra dicha asíntota oblicua.

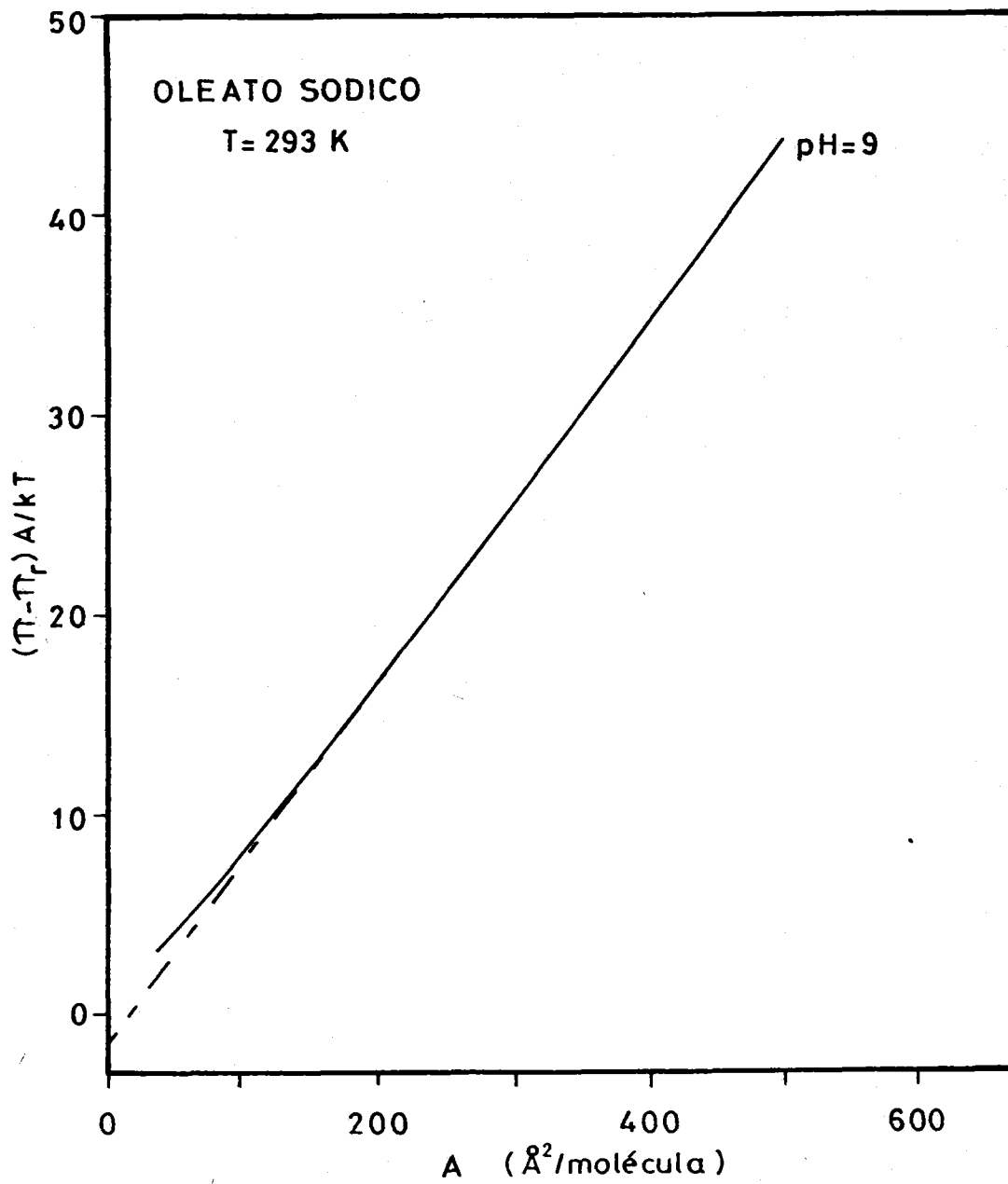


Figura 4.38

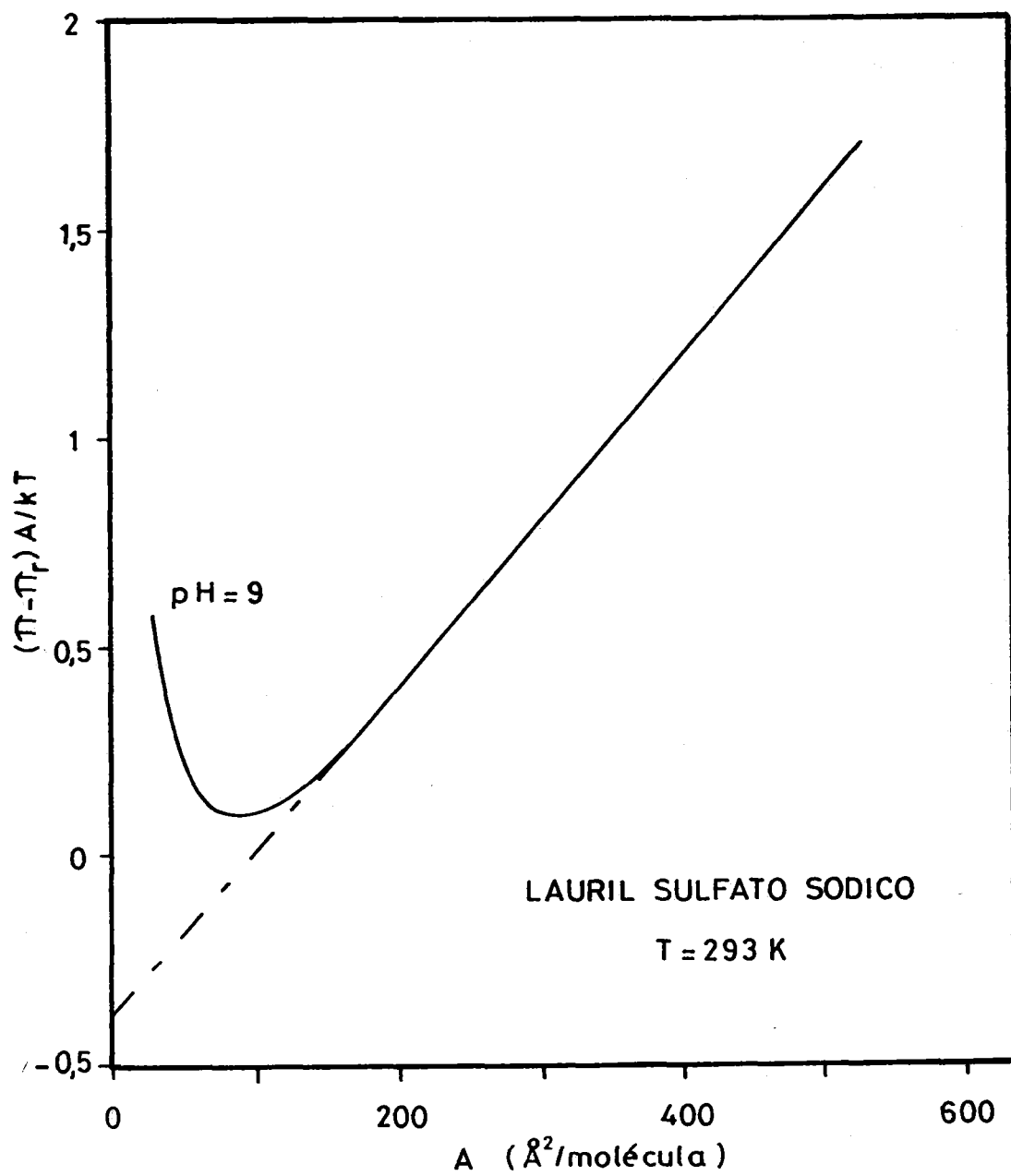


Figura 4.39

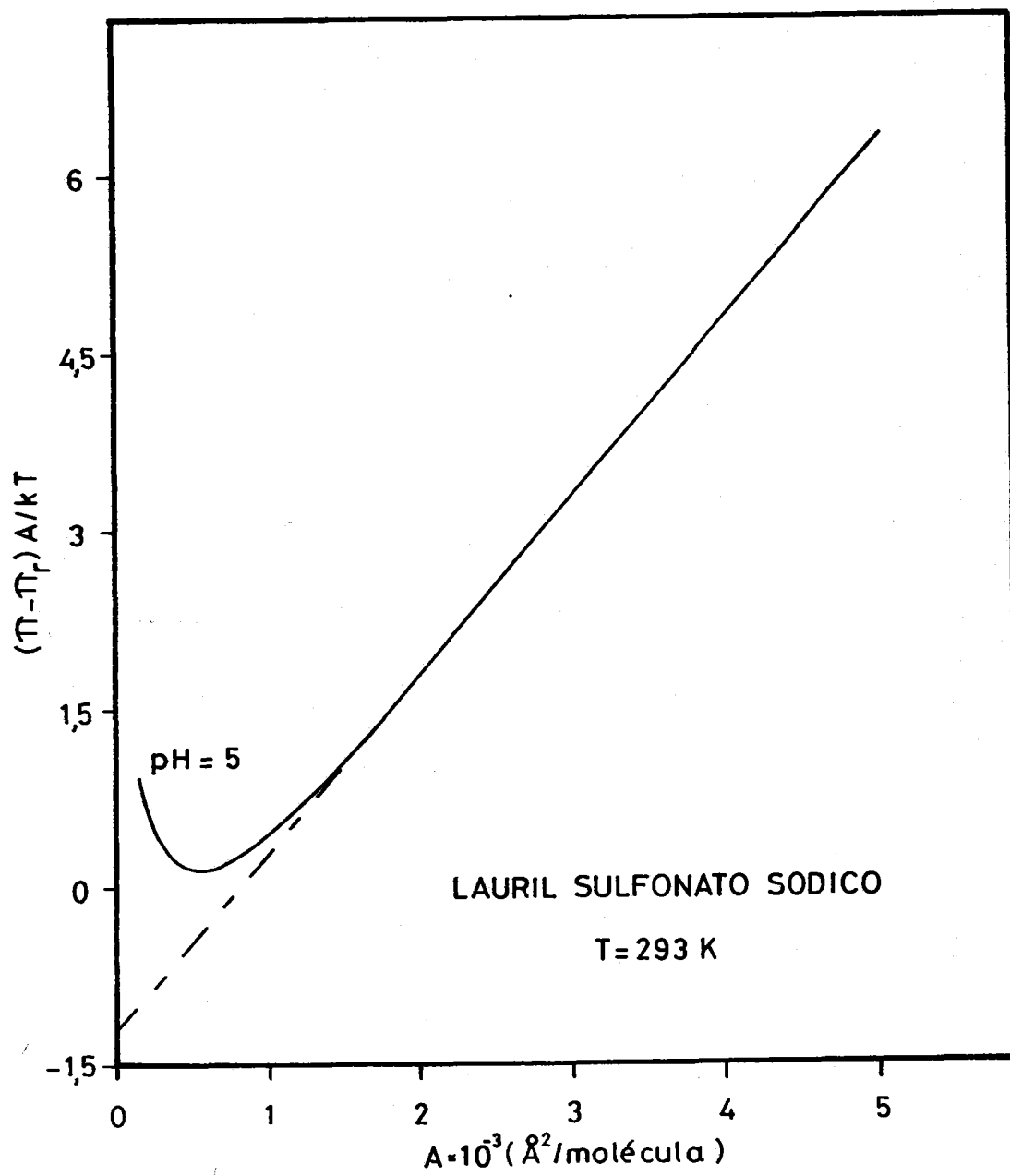


Figura 4.40

para los tres agentes de superficie, en las condiciones operatorias que se especifican.

Cabrerizo (1986) también obtiene asíntota oblicua trabajando con cloruros de alquilamonio y alquil sulfonatos de sodio a pH=6,5, e indica que el K de Tajima, que es una constante, se puede convertir en una función de A, de la siguiente forma:

$$K = (\varphi - 1) k T + M k T A \quad [4.10]$$

en la que φ es la ordenada en el origen de la asíntota oblicua y M la pendiente de dicha asíntota.

Por lo que la ecuación de estado queda finalmente en la forma:

$$\left(\pi - \frac{2 k T}{A} - \frac{(\varphi - 1) k T}{A} - M k T \right) (A - A_0) = k T \quad [4.11]$$

ecuación que se ha usado en este trabajo para el cálculo de A_0 , introduciendo en ella los valores de π y A obtenidos en las condiciones de máxima presión. En este sentido hay que señalar que A_0 suele obtenerse a partir de los valores de σ correspondientes a la concentración micelar crítica, sin embargo al no haberse llegado, en gran parte de los casos, a dicha concentración, se ha seguido el criterio de usar el valor de σ más bajo de los determinados en cada caso.

Otra forma de obtener el valor de A_0 consiste en la representación de $1/(\pi - \pi_r - \pi_g)$ frente a A, suponiendo que π_r y π_g vienen dadas por las expresiones [4.8] y [4.9], respectivamente. Si de dicha representación se deduce dependencia lineal en el intervalo de concentraciones estudiado, al extrapolar hasta $1/(\pi - \pi_r - \pi_g) = 0$ se obtienen los valores de A_0 .

En las Figuras 4.41-4.48 se ha representado $1/(\pi-\pi_r-\pi_g)$ frente a A para los tres agentes de superficie, observándose una clara dependencia lineal entre ambas variables, lo que permite determinar A_0 , para cada caso, mediante el valor de la abcisa en el origen.

En la Tabla 4.4 se muestran los valores de A_0 calculados tanto gráficamente como a partir de la ecuación [4.11]

Tabla 4.4

AGENTE DE SUPERFICIE	pH	A_0 (Ec. [4.11])	A_0 (Gráfico)
Oleato sódico	9	8	20
	11	69	61
SDS	5	30	36
	7	27	41
	9	13	11
DSS	5	113	168
	7	65	81
	9	172	164

De esta tabla se deduce que existe, en algunos casos, concordancia entre los valores de A_0 , si bien en otros hay diferencia apreciable entre los valores analíticos y gráficos. En cualquier caso, y con

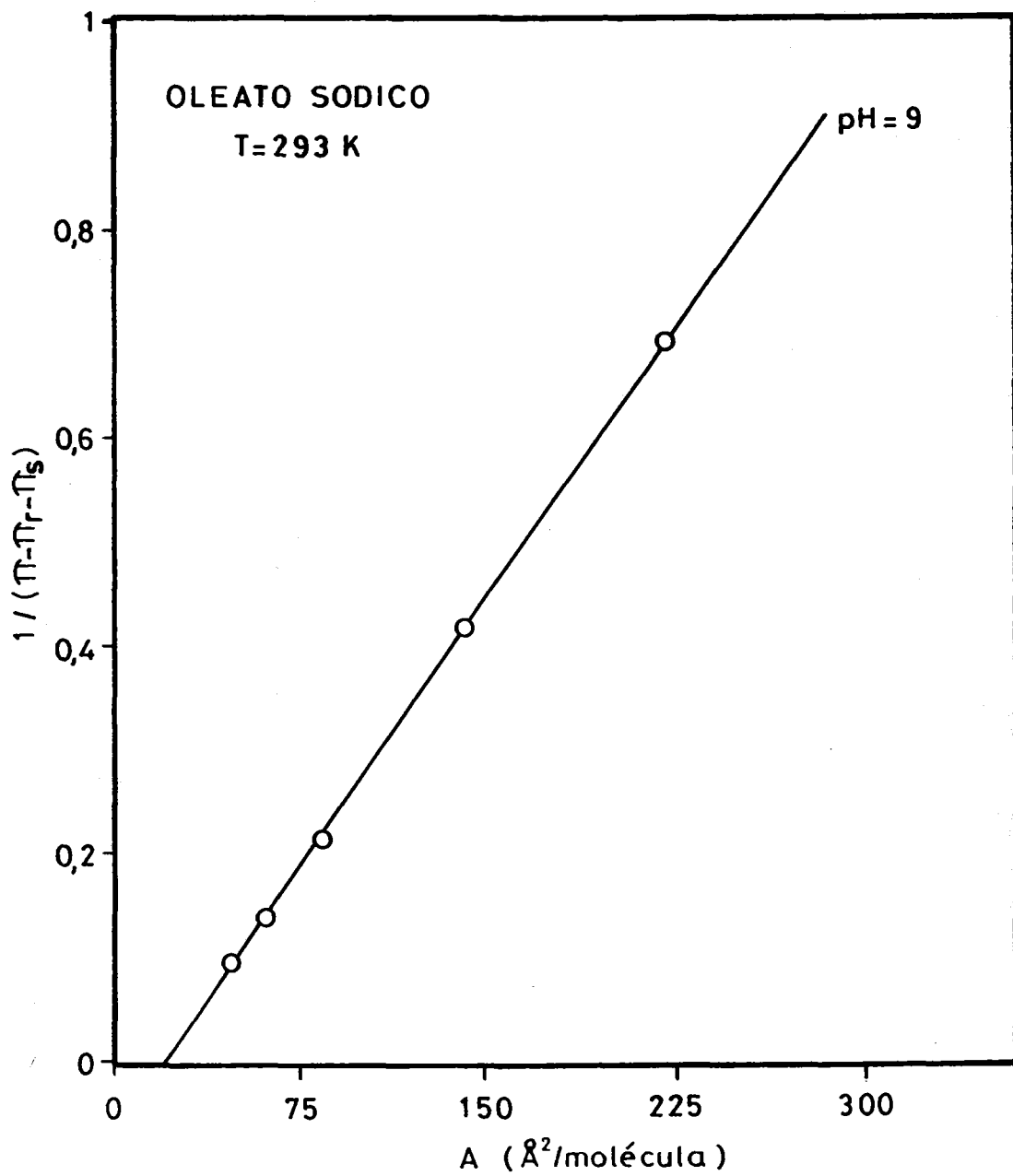


Figura 4.41

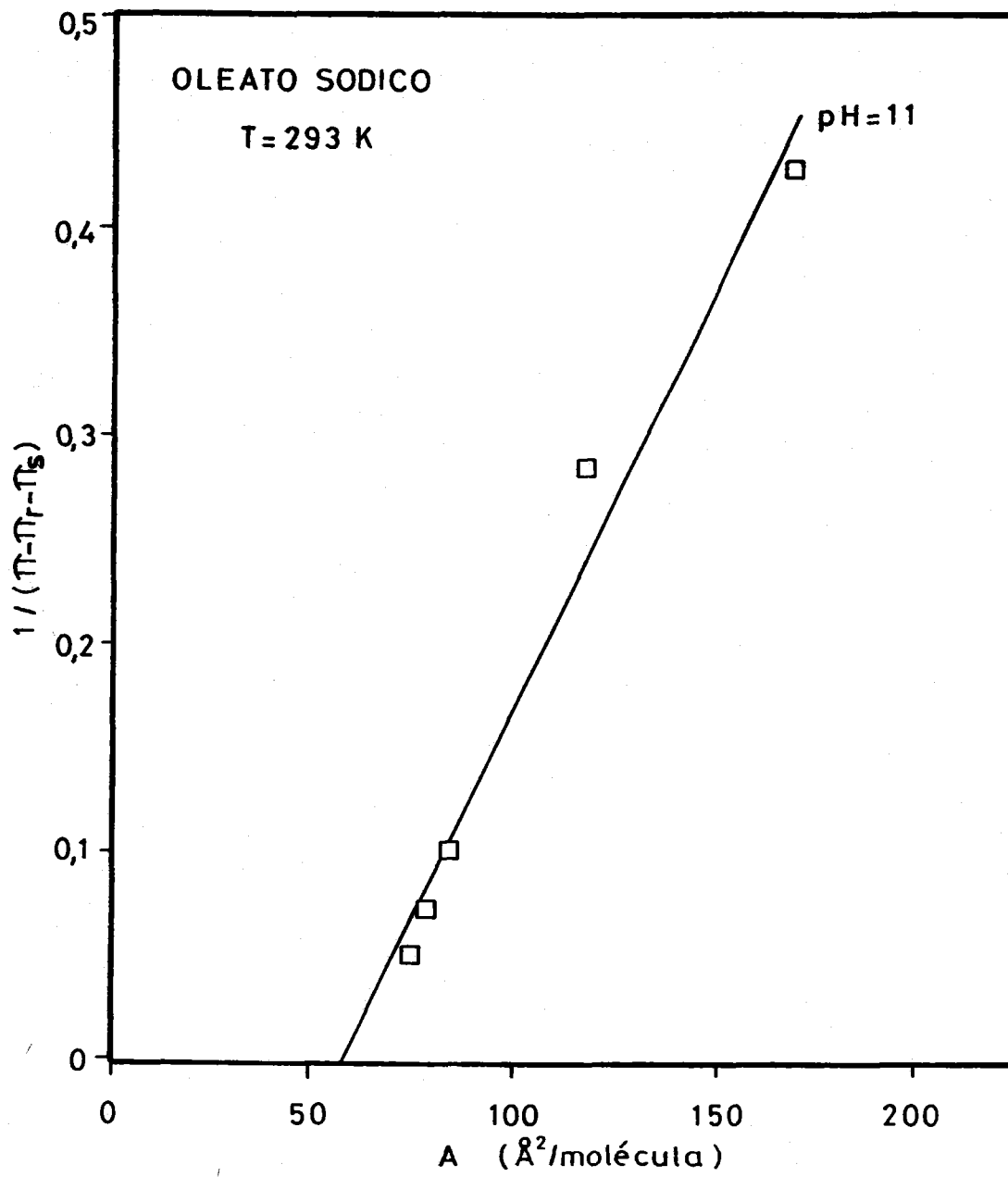


Figura 4.42

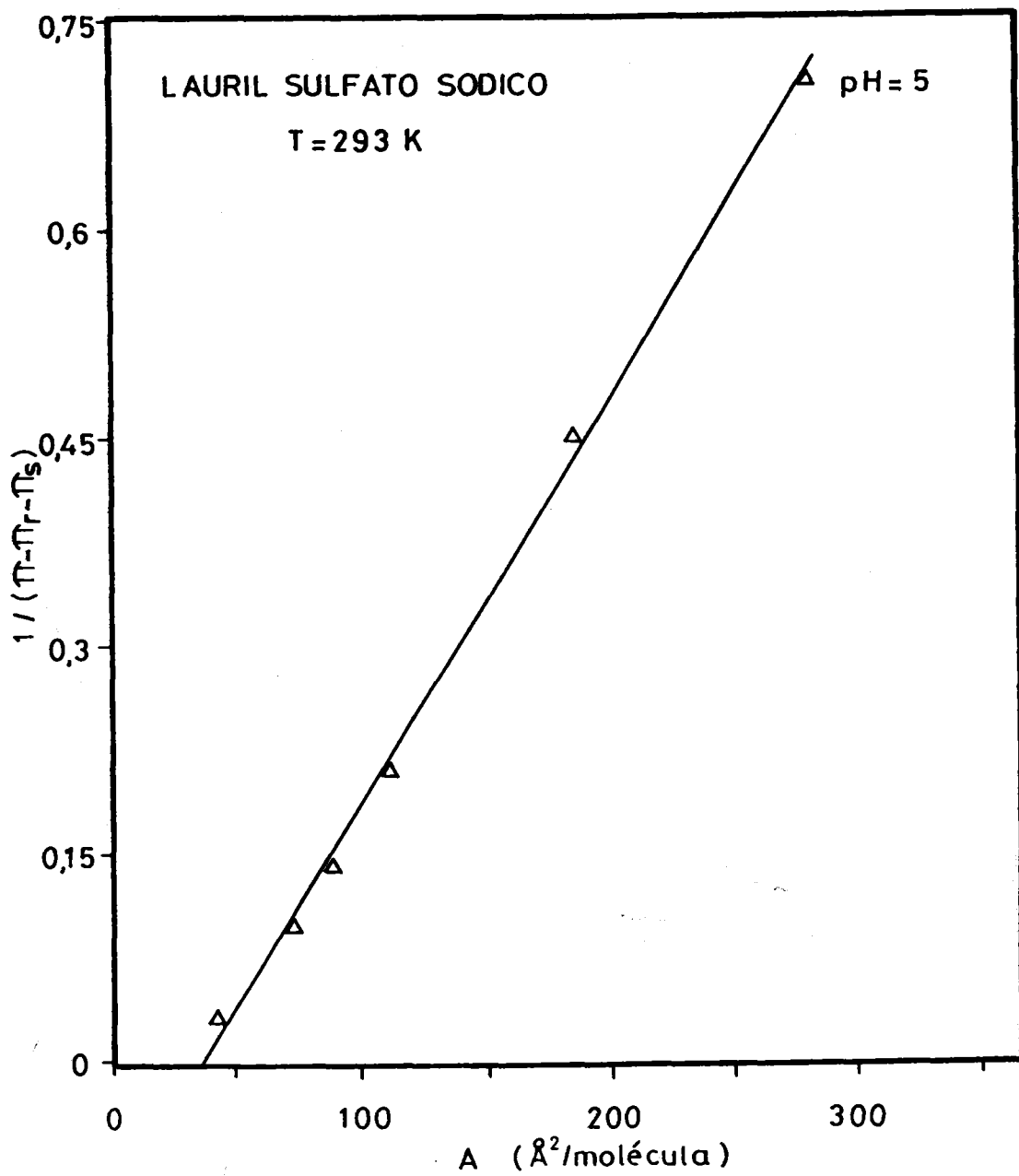


Figura 4.43

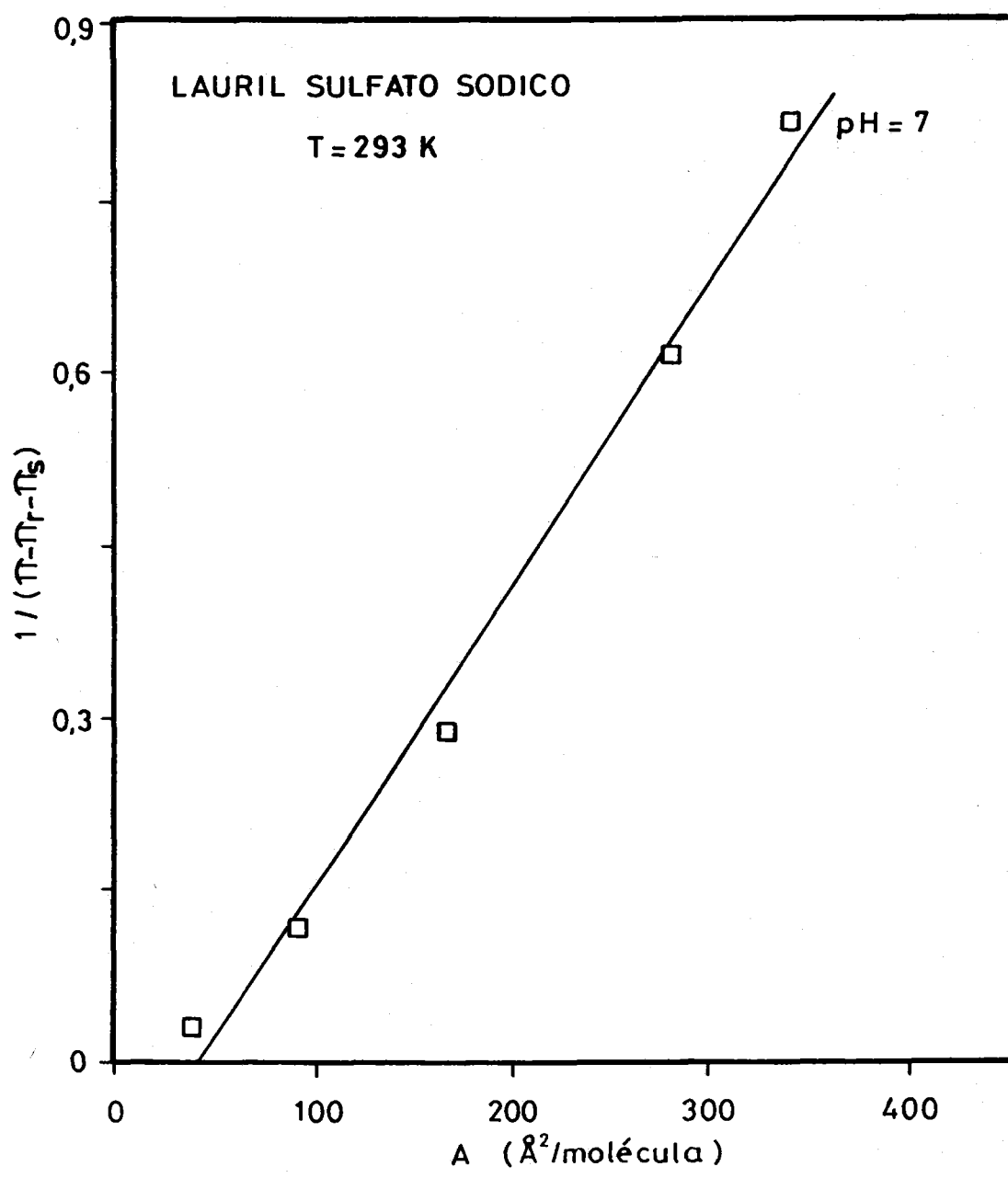


Figura 4.44

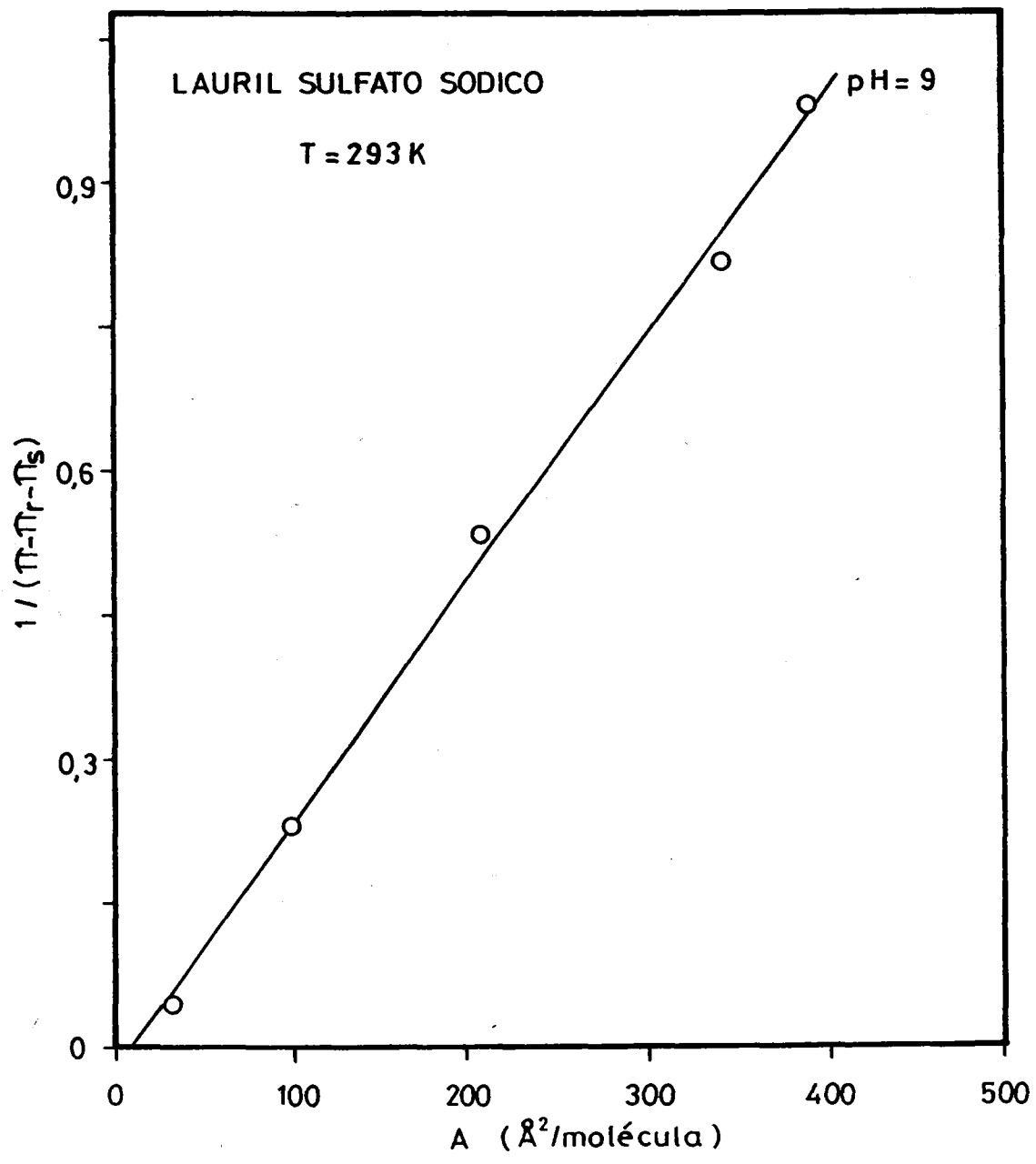


Figura 4.45

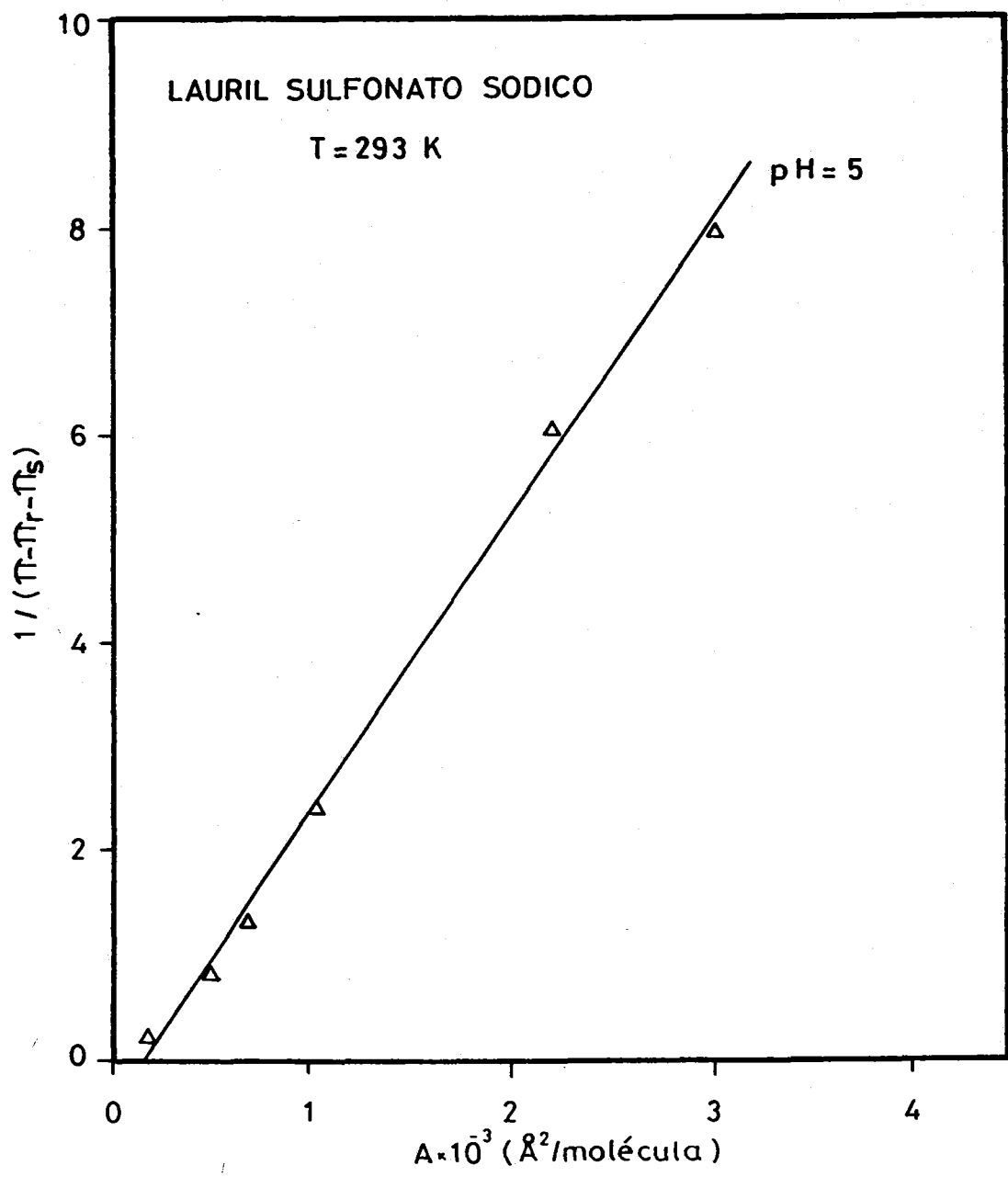


Figura 4.46

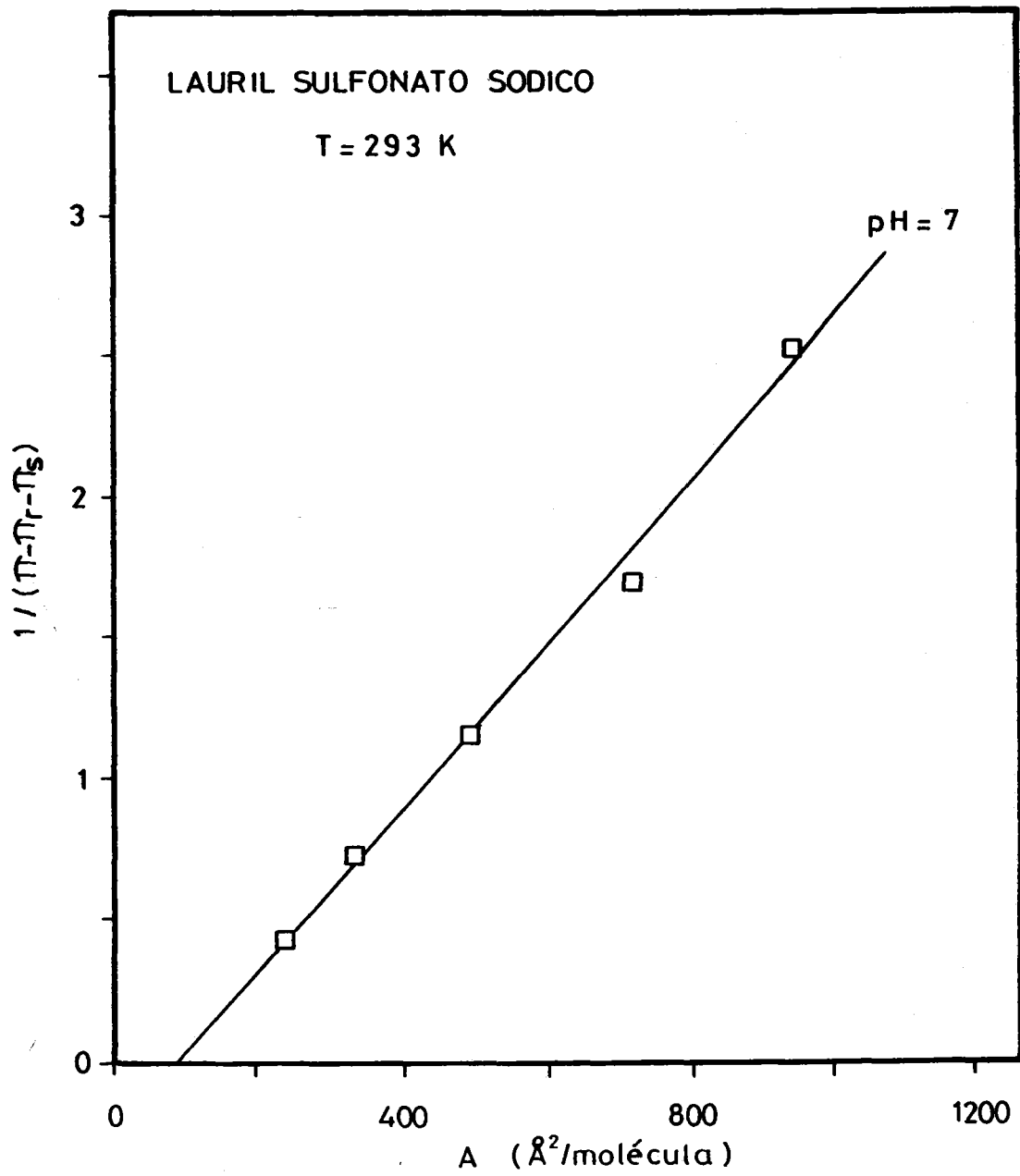


Figura 4.47

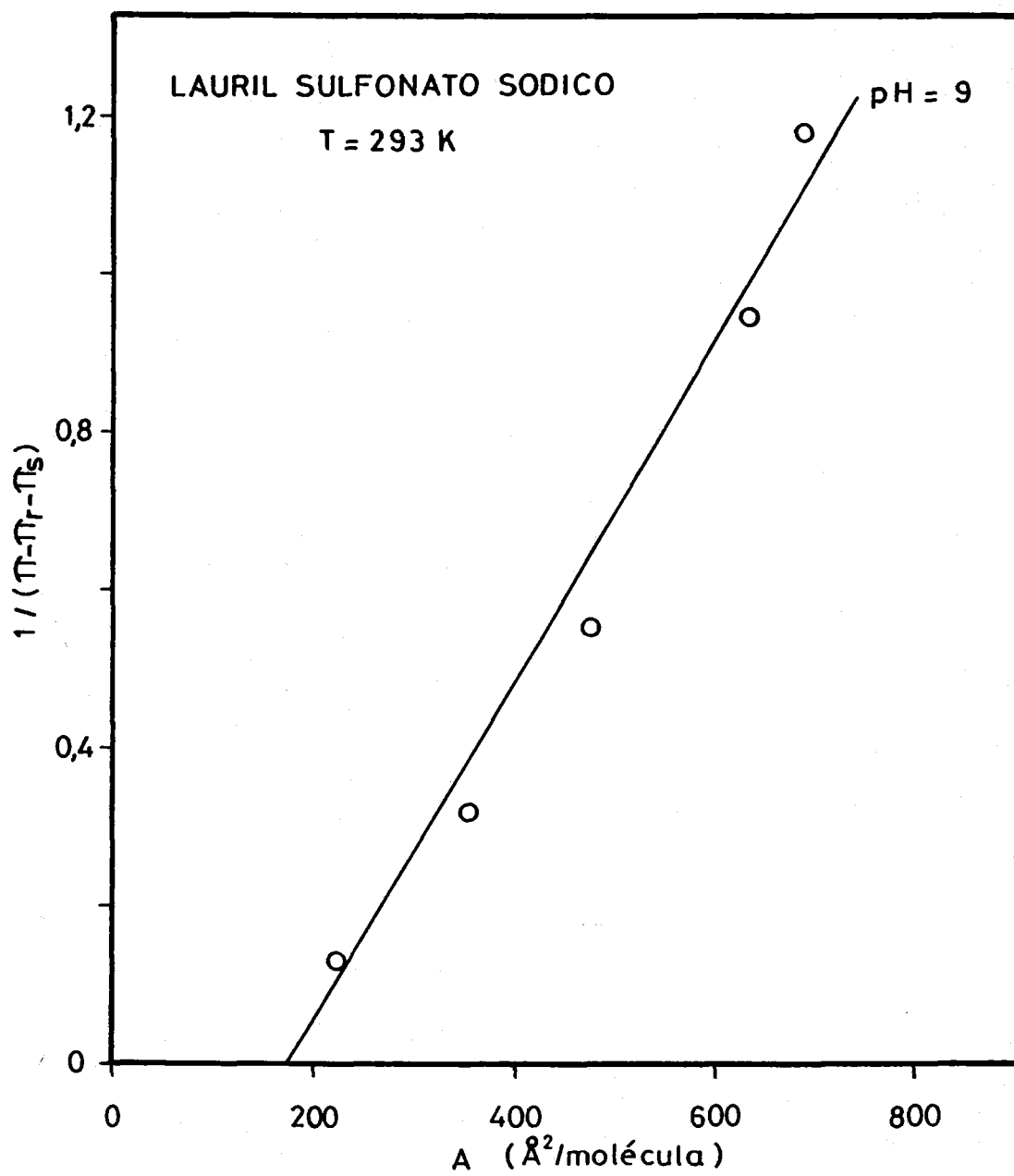


Figura 4.48

objeto de fijar un valor de A_0 para su uso en los cálculos de la energía libre estándar de adsorción, se ha tomado la decisión de usar el obtenido a partir de la ecuación [4.11] ya que es el que se encuentra sujeto a menor error de cálculo.

Por otra parte, los valores obtenidos para A_0 están en concordancia con los que aparecen en la bibliografía. En este sentido, para lauril sulfato sódico Tajima (1970) obtiene valores de 33 y 38 $\text{\AA}^2/\text{molécula}$; Phillips y Rideal (1955) dan un valor de 20 \AA^2 ; Davies (1956) 33 \AA^2 ; Wilson y col. (1957) 40 \AA^2 ; Padday (1967) 31 \AA^2 y Cook y Talbot (1952) 50 $\text{\AA}^2/\text{molécula}$.

Para el lauril sulfonato sódico, Cabrerizo (1986) obtiene valores para A_0 hasta de 34,47 $\text{\AA}^2/\text{molécula}$; Perea (1981) obtiene valores de hasta 46 \AA^2 , aunque para áreas moleculares comprendidas entre 50 y 70 $\text{\AA}^2/\text{molécula}$ las isothermas se hacen prácticamente verticales. Resultados similares a los comentados obtienen Cockbhain (1954), Haydon y Taylor (1960), Mingins y Pethica (1963) y Brooks y Pethica (1964).

Por otra parte, con objeto de comprobar el efecto que ejerce la temperatura, se han determinado los valores de π y A a 303, 313 y 323 K, haciendo uso de las expresiones [4.3] y [4.4]. En las Figuras 4.49-4.51 se han representado dichos valores, conjuntamente con los obtenidos a 293 K, para oleato sódico a pH=9 y lauril sulfato y lauril sulfonato sódico a pH=7.

Como puede observarse, un aumento en la temperatura de la disolución provoca la expansión de la monocapa adsorbida en la interfase aire-disolución ya que se obtienen valores de A más elevados para una misma presión superficial.

Así mismo, para oleato sódico y, sobre todo, para lauril sulfato

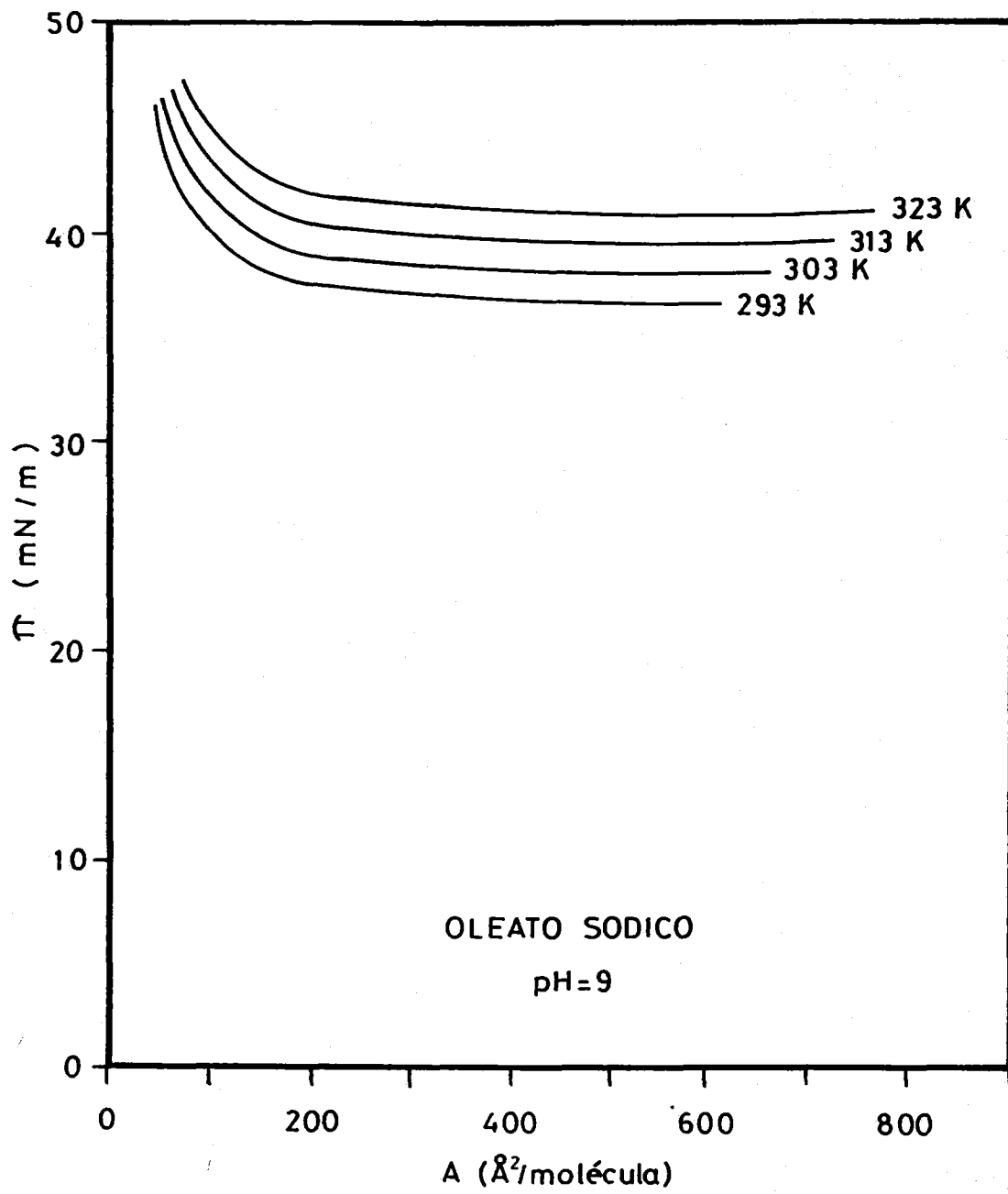


Figura 4.49

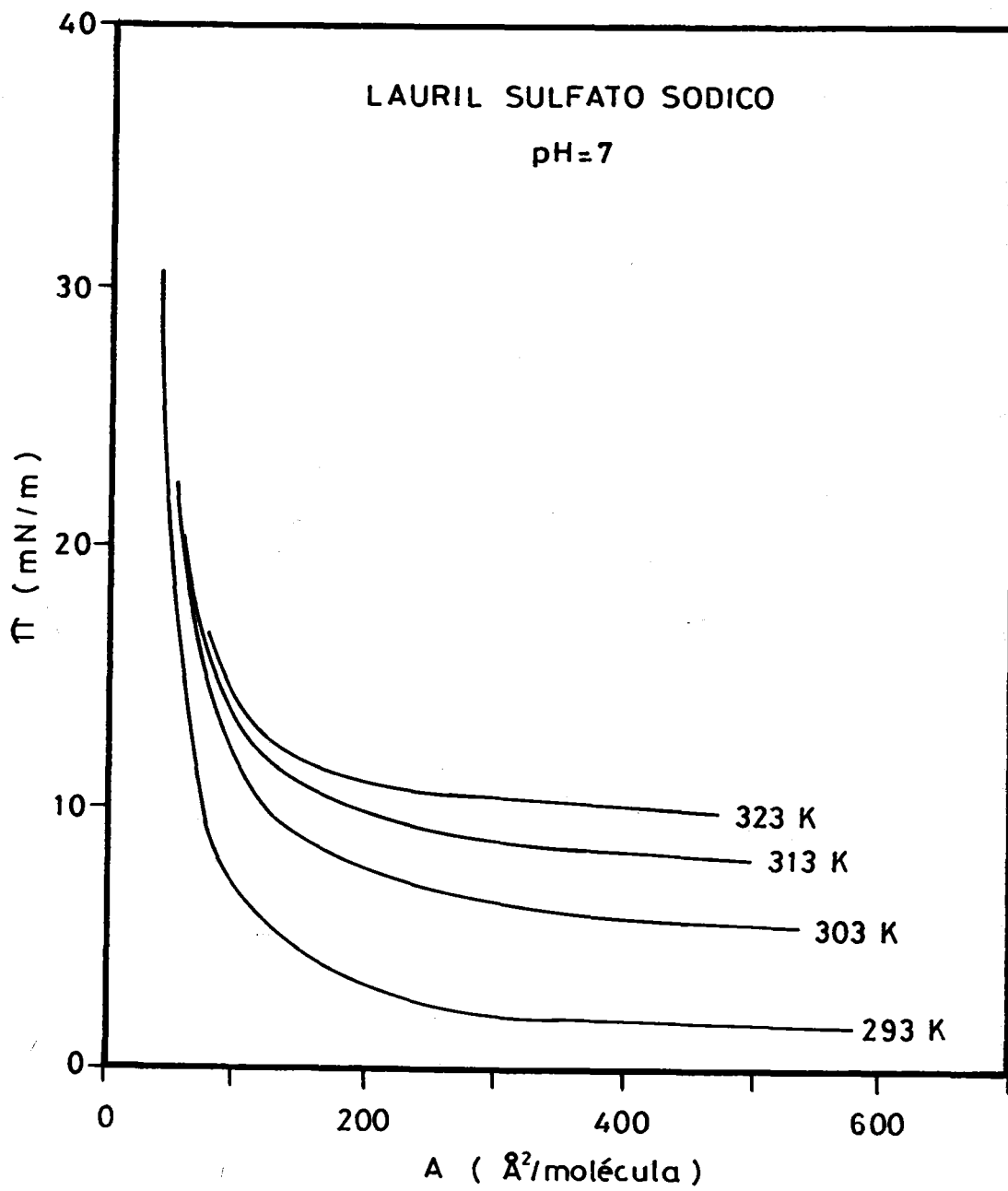


Figura 4.50

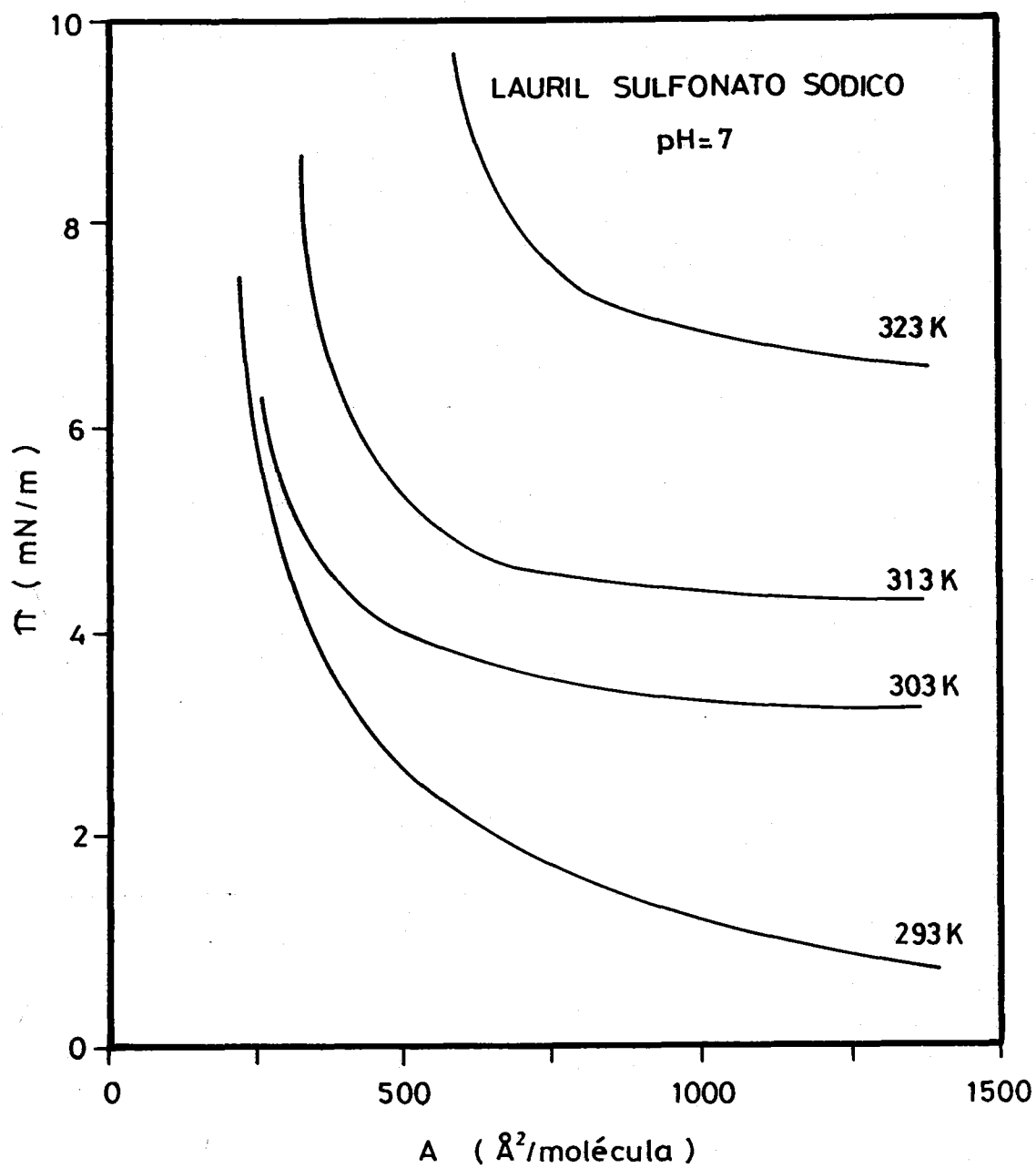


Figura 4.51

sódico se aprecia con claridad que al aumentar la presión superficial las curvas correspondientes a las cuatro temperaturas se unen (o tienden a ello) en una sola línea, que finalmente sería asintótica para un valor de $A=A_0$. Para lauril sulfonato sódico, aunque la tendencia es la misma, se hubiera apreciado mejor a valores de presión superficial más elevados o, lo que es lo mismo, a concentraciones de agente más altas, para obtener una mayor disminución en la tensión superficial.

Los resultados obtenidos muestran concordancia con los de otros investigadores, así Brooks y Pethica (1964), trabajando con disoluciones de octadecil sulfato sódico y bromuro de octadeciltrimetil amonio en la interfase heptano-NaCl y tetracloruro de carbono-NaCl, y temperaturas de 5, 10, 15 y 20°C, también ponen de manifiesto que un descenso en la temperatura trae como consecuencia una compresión en la monocapa adsorbida. Así mismo las curvas π frente a A de estos autores son de la misma forma a las obtenidas en este trabajo.

También Perea (1981), indica que el aumento en la temperatura, para las disoluciones acuosas de lauril sulfonato sódico, provoca la compresión de la monocapa adsorbida para valores pequeños de A . Resultados similares obtienen Matijevic y Pethica (1958), en la interfase aire-disolución y Motomura y col (1978 b) en la interfase hexano-agua.

4.1.7 ENERGÍA LIBRE ESTÁNDAR DE ADSORCIÓN

Un método ampliamente usado para calcular la energía libre estándar de adsorción de un agente de superficie en la interfase aire-disolución, es el basado en el modelo de adsorción de Stern, que supone que las moléculas adsorbidas son inmóviles y que la adsorción tiene lugar sobre zonas concretas de la superficie, que es a su vez energé-

ticamente homogénea. En estas condiciones, la ecuación que se obtiene es:

$$\frac{A_0}{A - A_0} = \frac{C}{55,5} \exp\left(-\frac{\Delta G^0_{ads}}{RT}\right) \quad [4.12]$$

en la que A_0 se calcula de la expresión [4.11], R la constante de los gases ideales, T la temperatura absoluta, C la concentración molar de agente de superficie y ΔG^0_{ads} la energía libre estándar de adsorción.

ΔG^0_{ads} se obtiene fácilmente si al representar $A_0/(A-A_0)$ frente a C se encuentra relación lineal. En las Figuras 4.52-4.59 se muestran dichas representaciones para los tres agentes de superficie considerados y en las condiciones experimentales que se indican; como puede apreciarse hay una clara relación lineal en todos los casos (r^2 superior a 0,99) que permite, a través del valor de la tangente o coeficiente angular, obtener los distintos valores de ΔG^0_{ads} . Dichos valores se encuentran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5

AGENTE DE SUPERFICIE	pH	ΔG^0_{ads} , kJ/mol	ΔG^0_{ads} , kcal/mol
Oleato sódico	9	-24,60	-5,9
	11	-36,69	-8,8
SDS	5	-29,60	-7,1
	7	-29,60	-7,1
	9	-27,10	-6,5
DSS	5	-29,19	-7,0
	7	-25,02	-6,0
	9	-30,85	-7,4

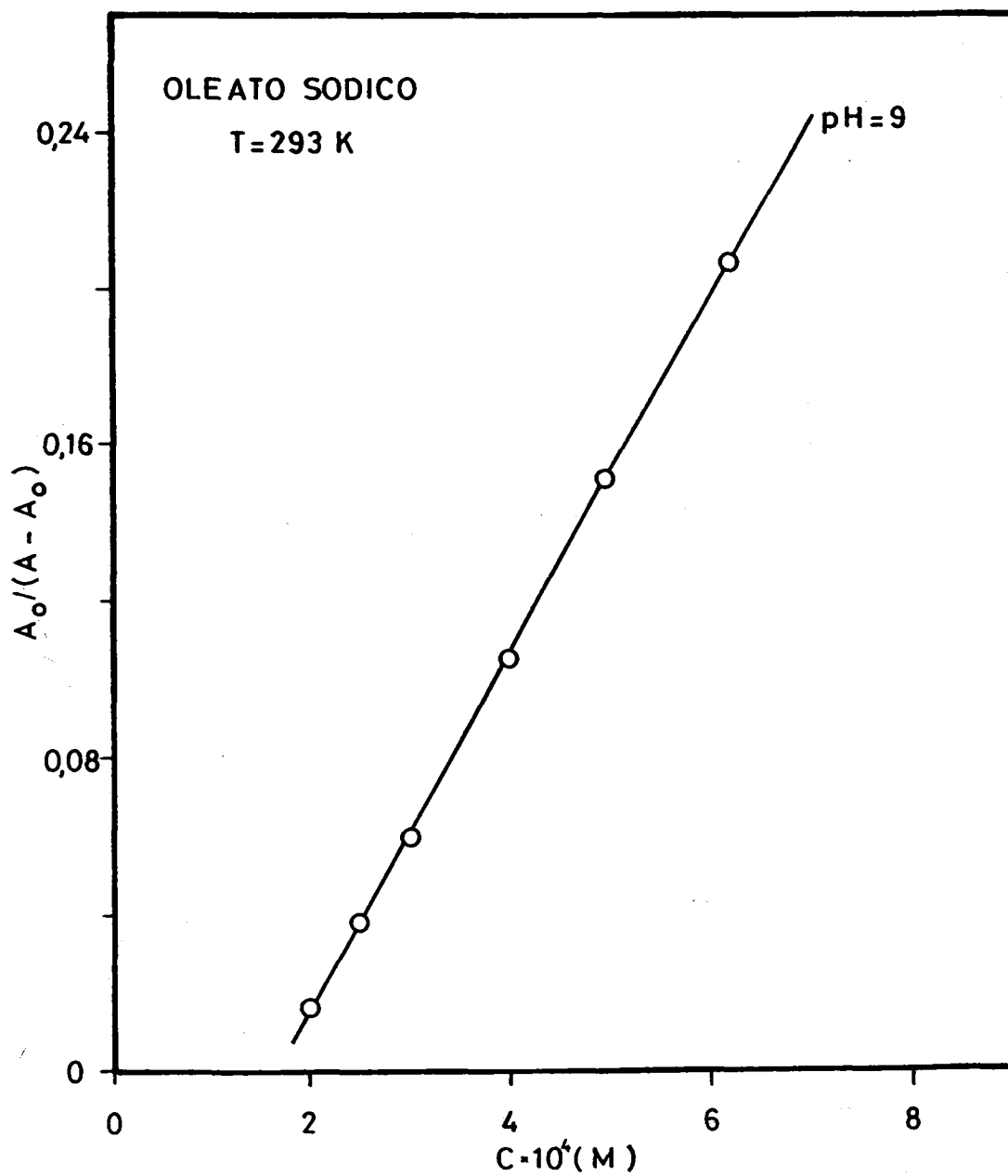


Figura 4.52

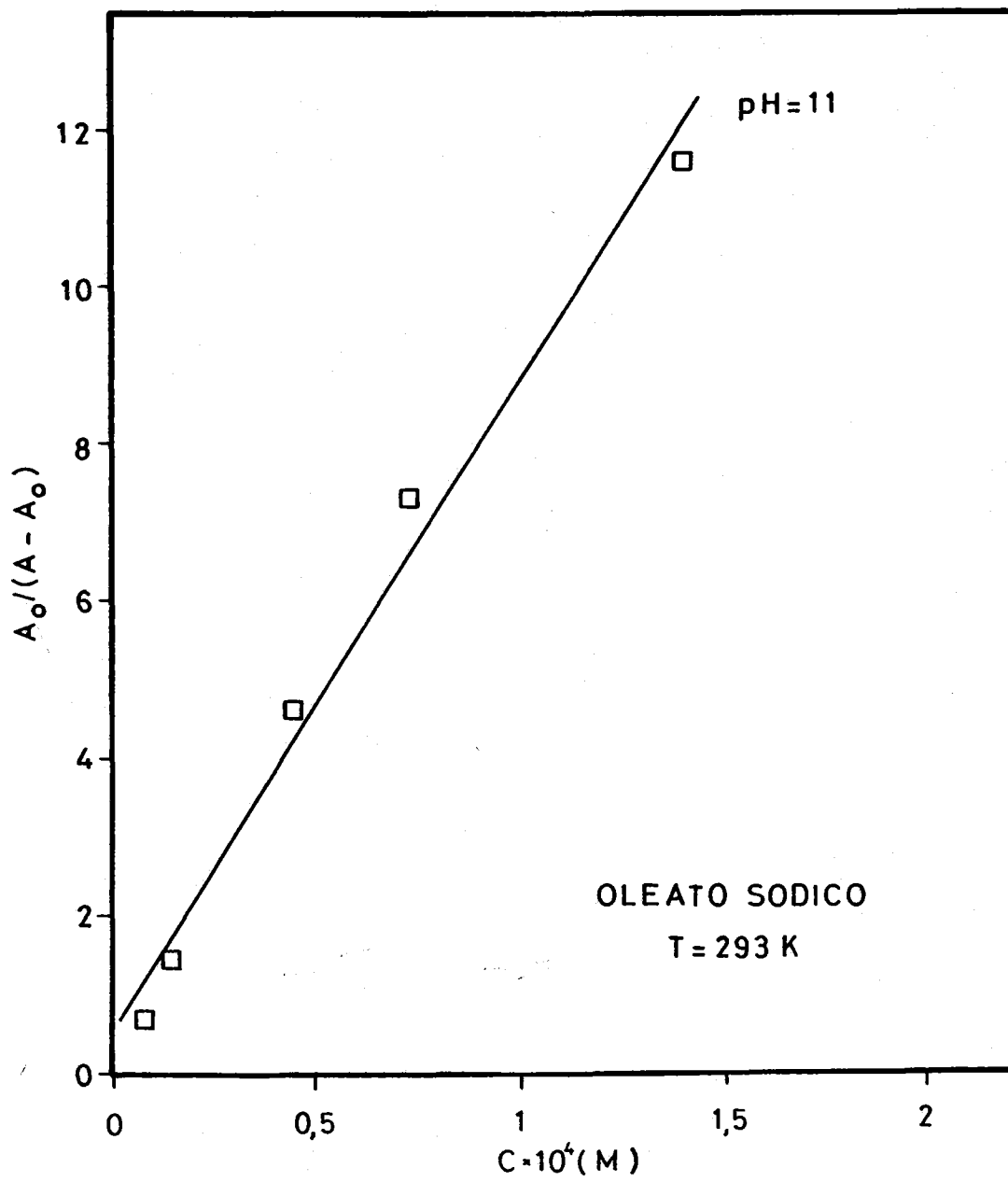


Figura 4.53

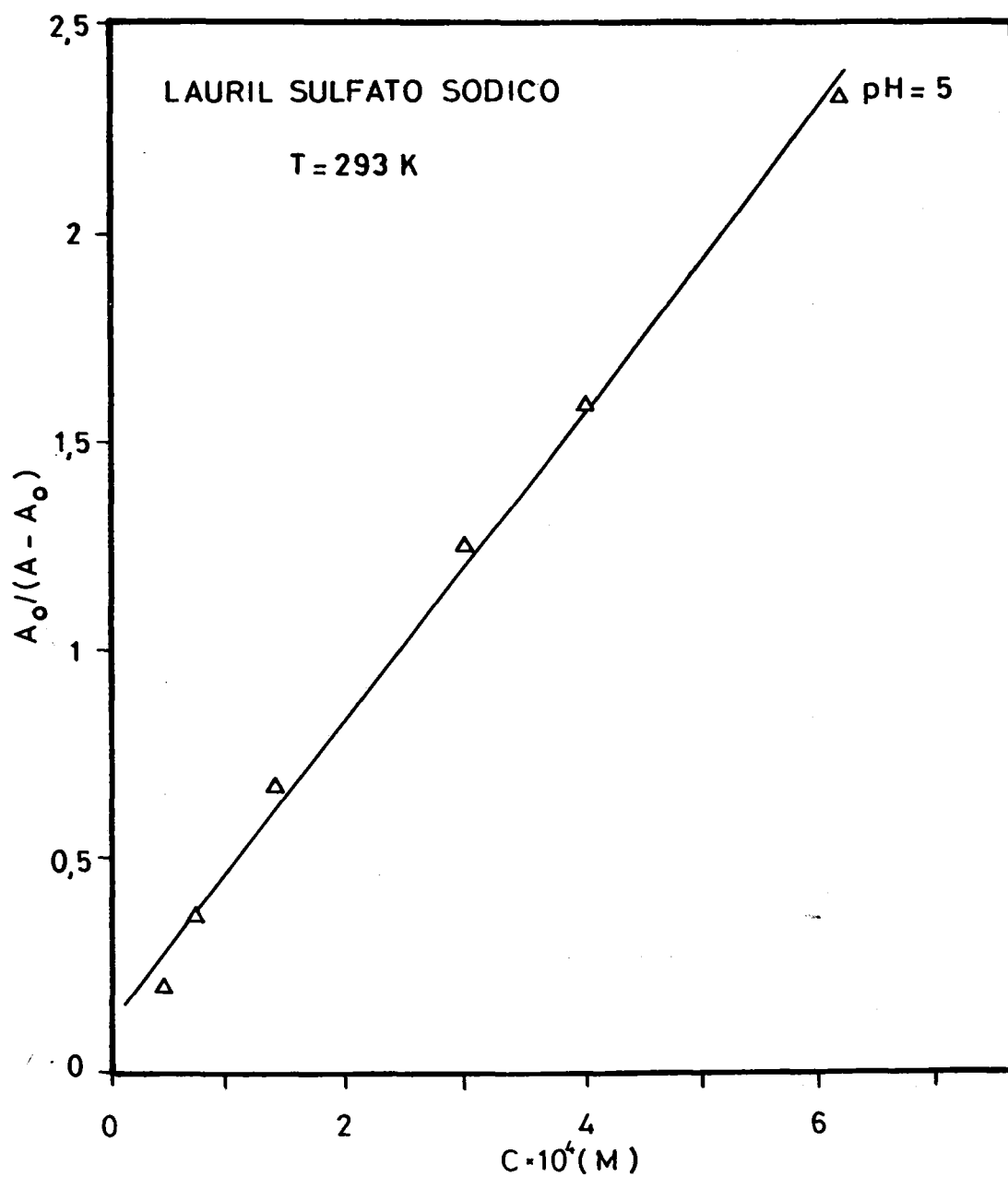


Figura 4.54

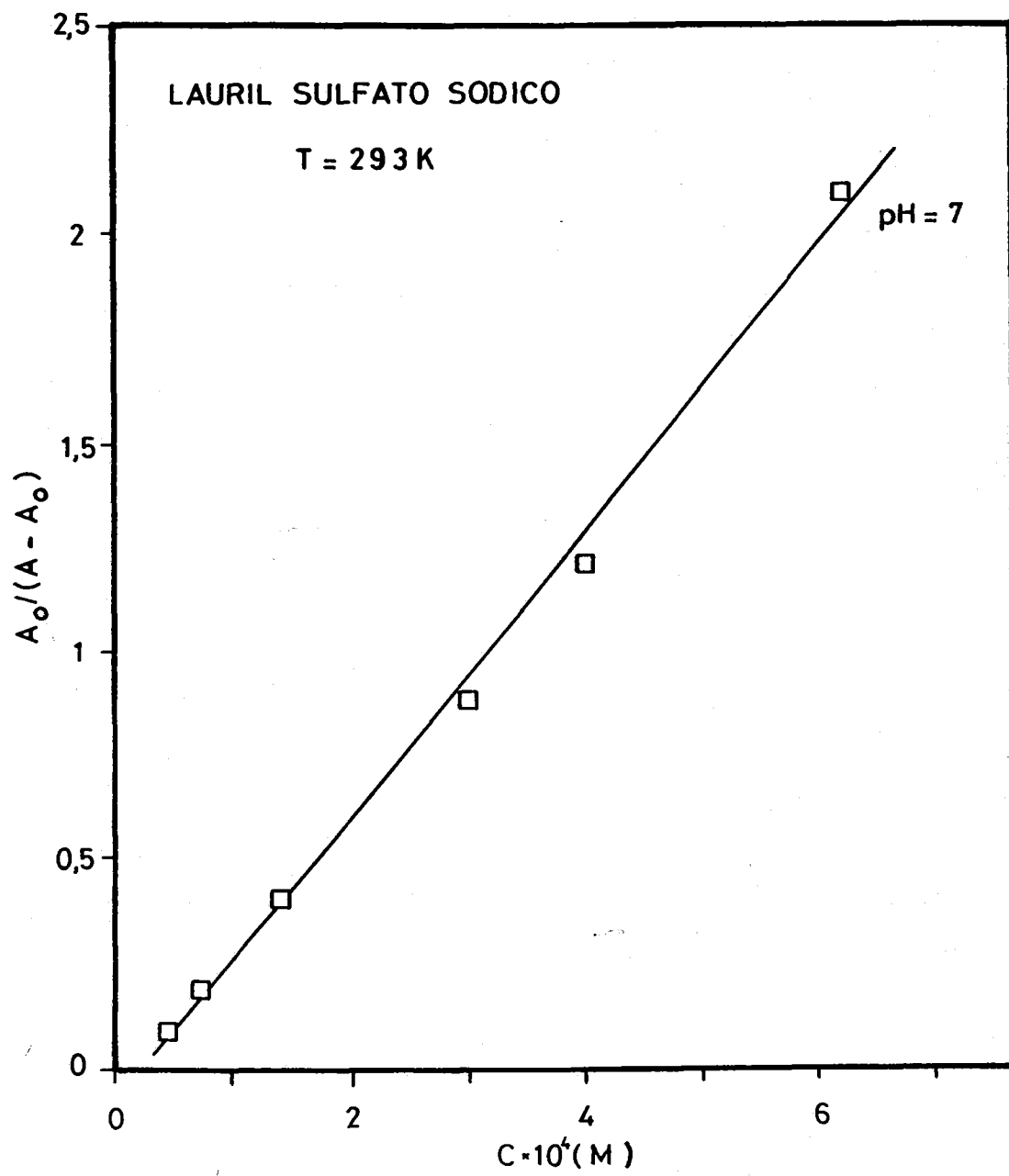


Figura 4.55

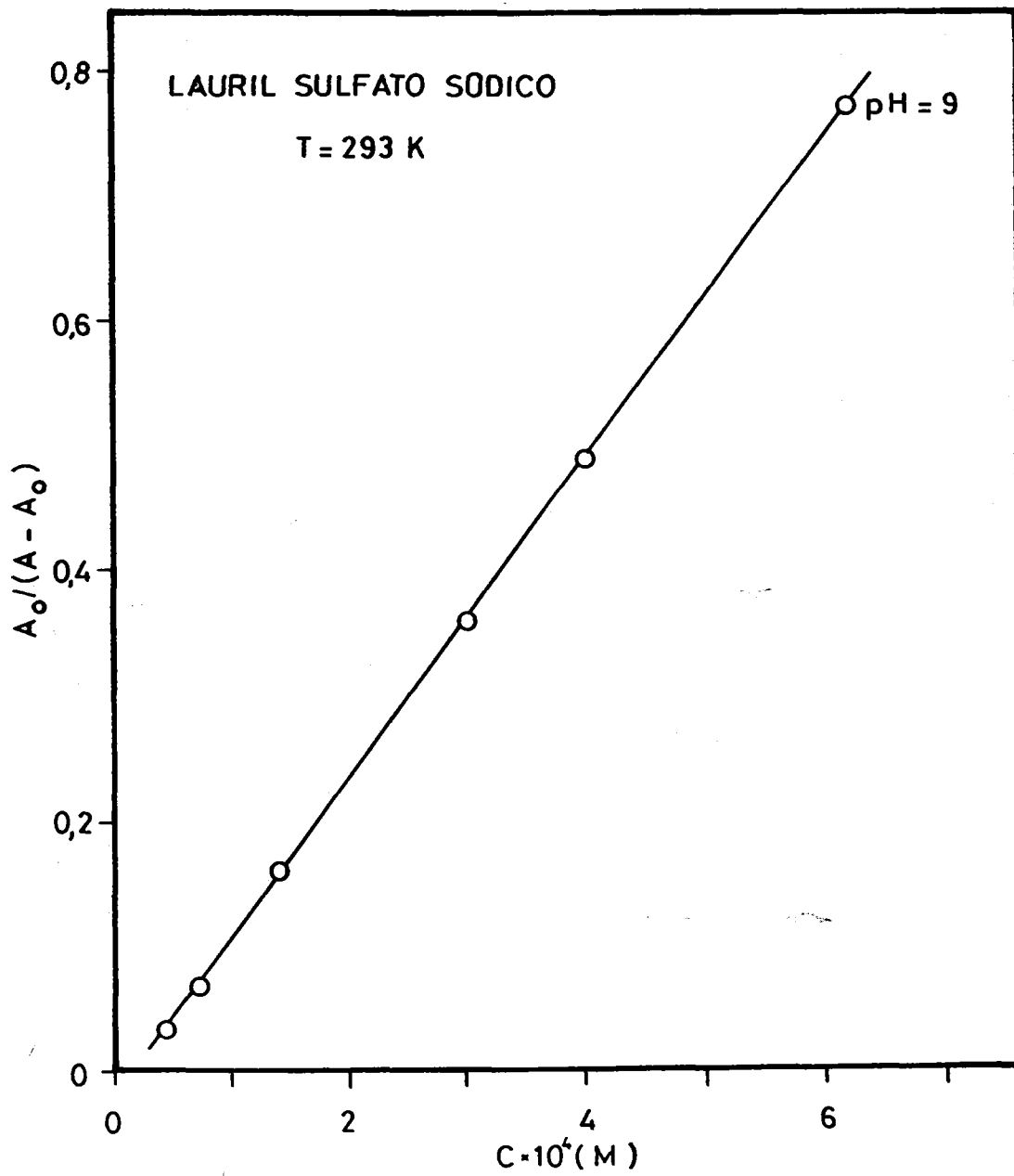


Figura 4.56

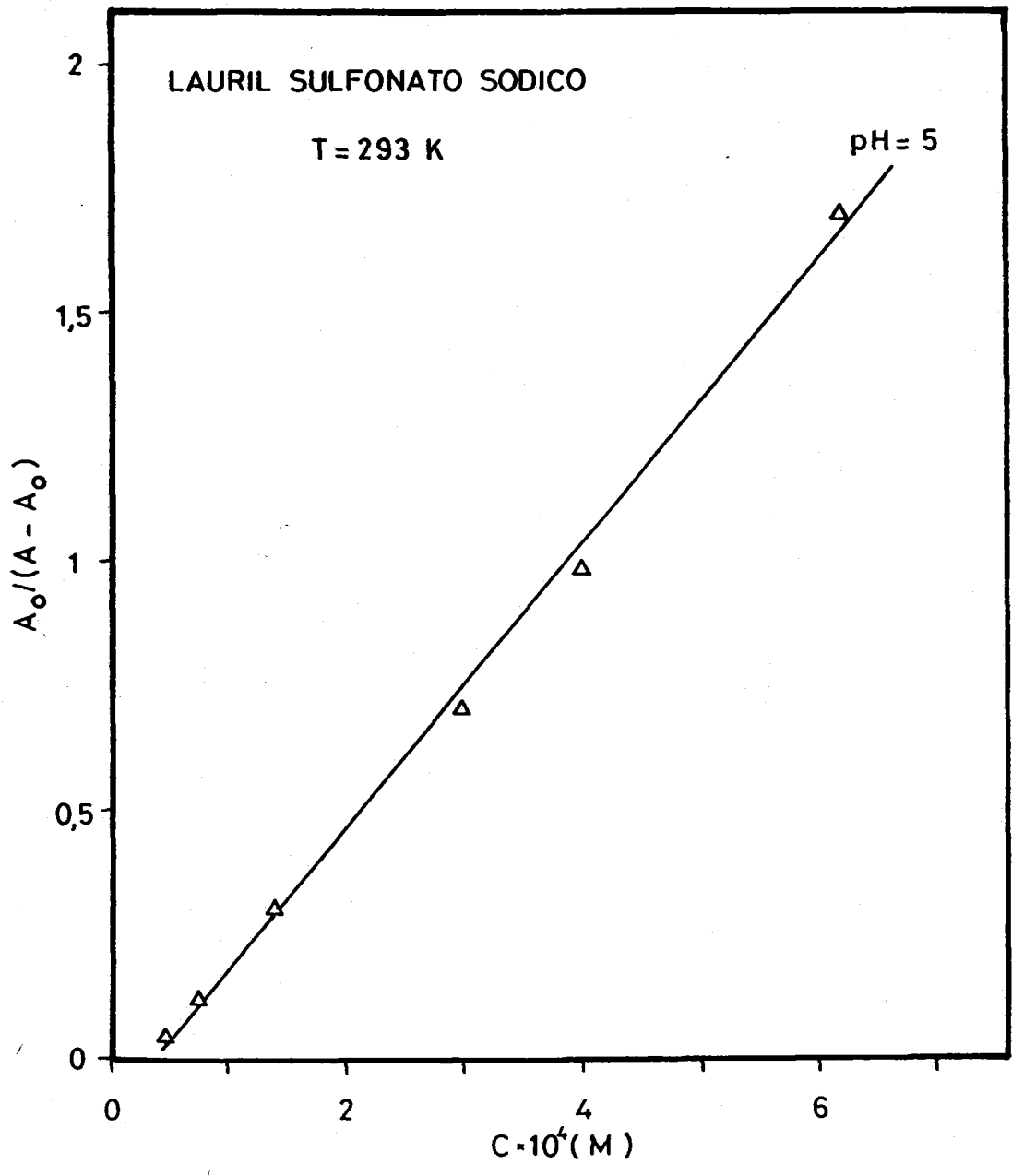


Figura 4.57

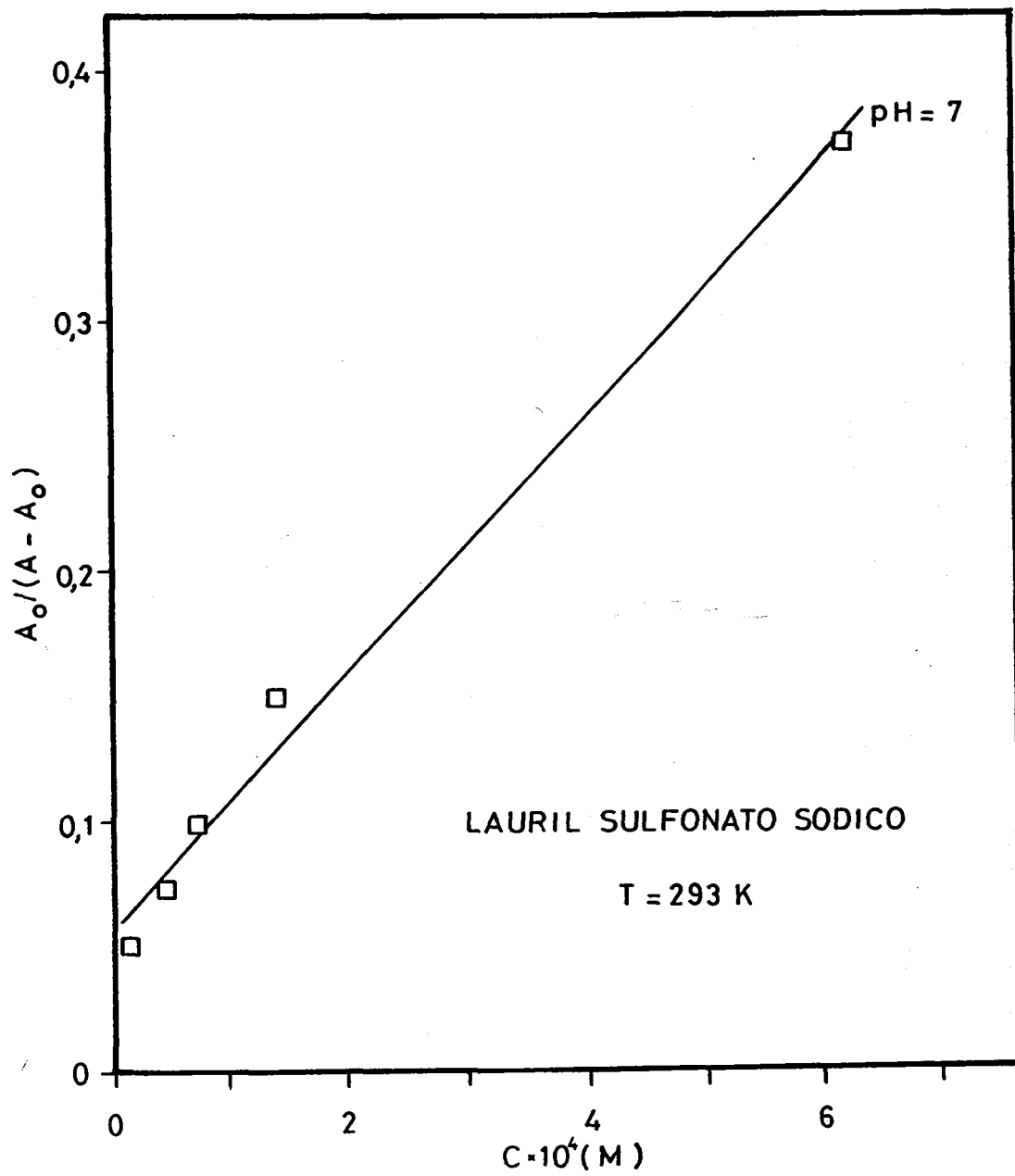


Figura 4.58

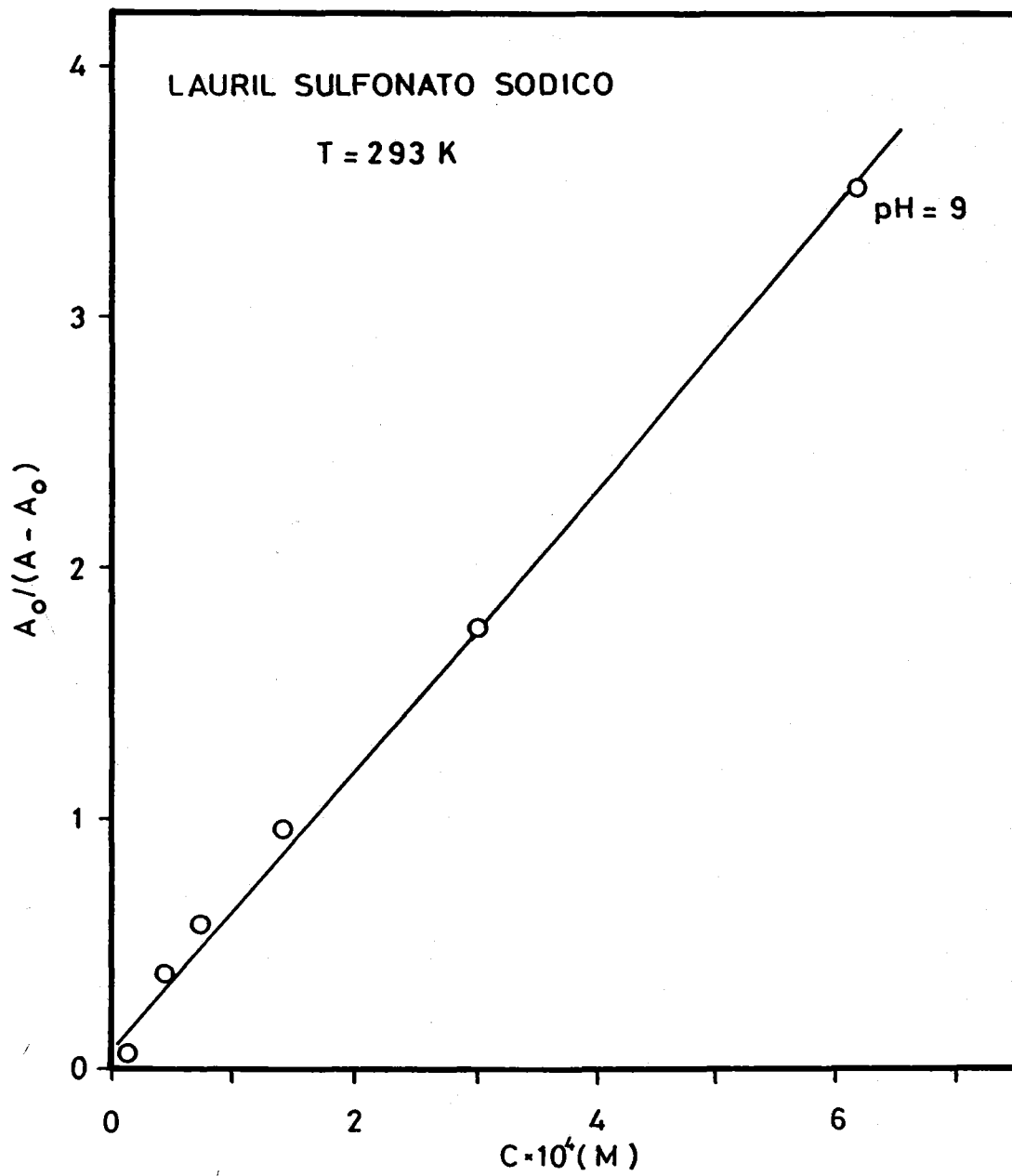


Figura 4.59

Como puede observarse, para estos agentes de superficies de tipo aniónico, la adsorción en la interfase aire-disolución origina una disminución de la energía libre lo que indica que las moléculas del tensioactivo se adsorberán y orientarán en dicha interfase de forma que las cadenas se alejen de la fase acuosa.

Así mismo, salvo en el oleato sódico, la variación en el pH de la disolución no modifica de forma sustancial la energía libre estándar de adsorción.

Los valores de ΔG_{ads}^0 encontrados para el DSS son muy parecidos a los hallados en la bibliografía, así Perea (1981) obtiene un valor de $-7,1$ kcal/mol y Cabrerizo (1986) de $-7,15$ y $-6,1$ kcal/mol. Por otra parte, para el SDS Tajima y col. (1970) dan un valor coincidente con el nuestro. Así mismo, Rodakiewicz (1981), investigando con alquilsulfonatos de sodio de 6, 8 y 10 átomos de carbono, encuentra unos valores de ΔG_{ads}^0 de $-5,2$; $-6,75$ y $-8,0$ kcal/mol, respectivamente, lo que está de acuerdo con lo obtenido en esta investigación.

4.1.8 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA TENSIÓN SUPERFICIAL

En las Figuras 4.60 y 4.61 se muestra la variación de la tensión superficial con la temperatura para distintas concentraciones de oleato sódico a pHs 9 y 11. Similares representaciones se reflejan en las Figuras 4.62-4.64 y Figuras 4.65-4.67 para el lauril sulfato sódico y lauril sulfonato sódico a pHs 5, 7 y 9, respectivamente. Como puede observarse, para el oleato sódico, en todos los casos, la tensión superficial disminuye gradualmente cuando aumenta la temperatura, poniéndose de manifiesto una relación prácticamente lineal entre ambas

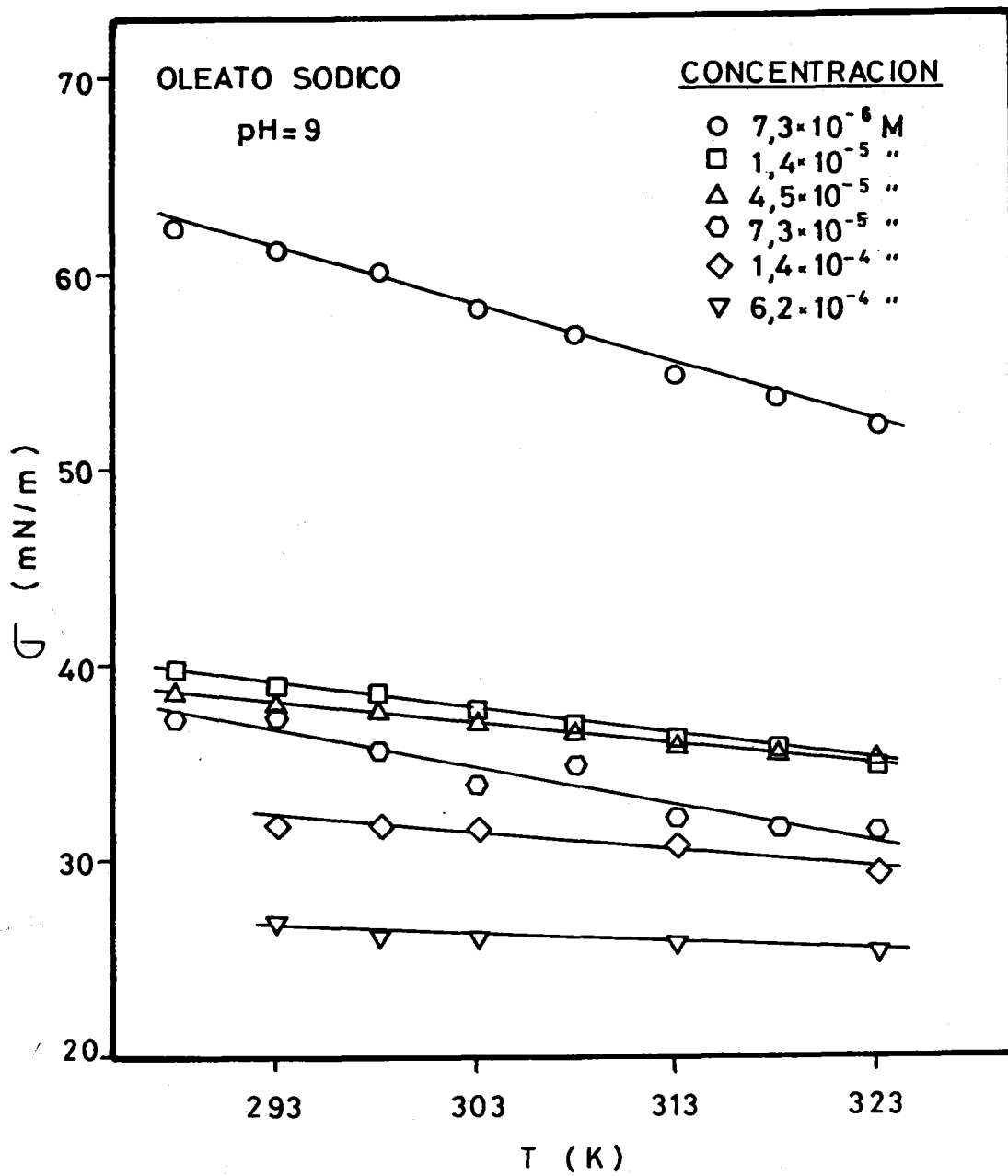


Figura 4.60

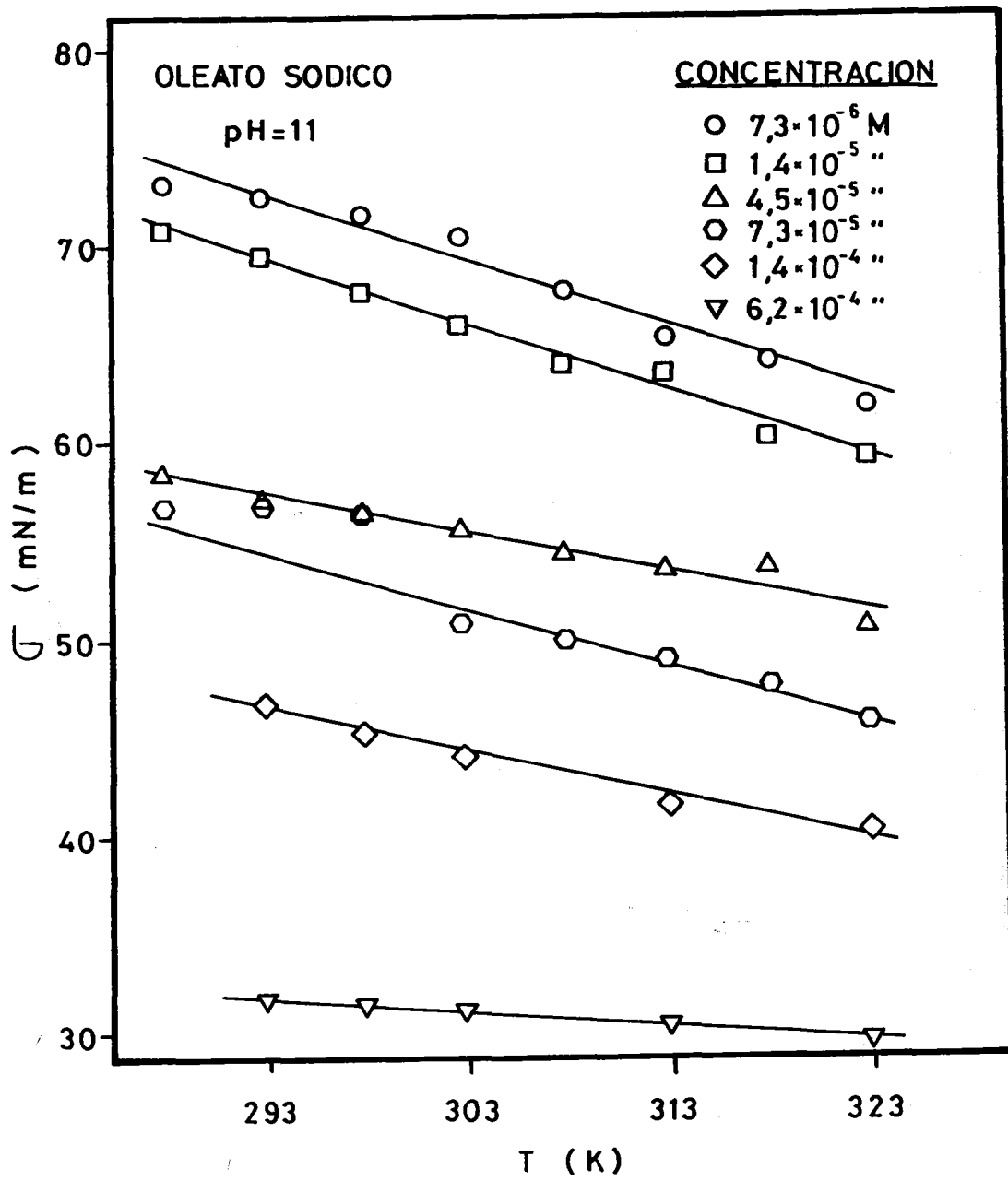


Figura 4.61

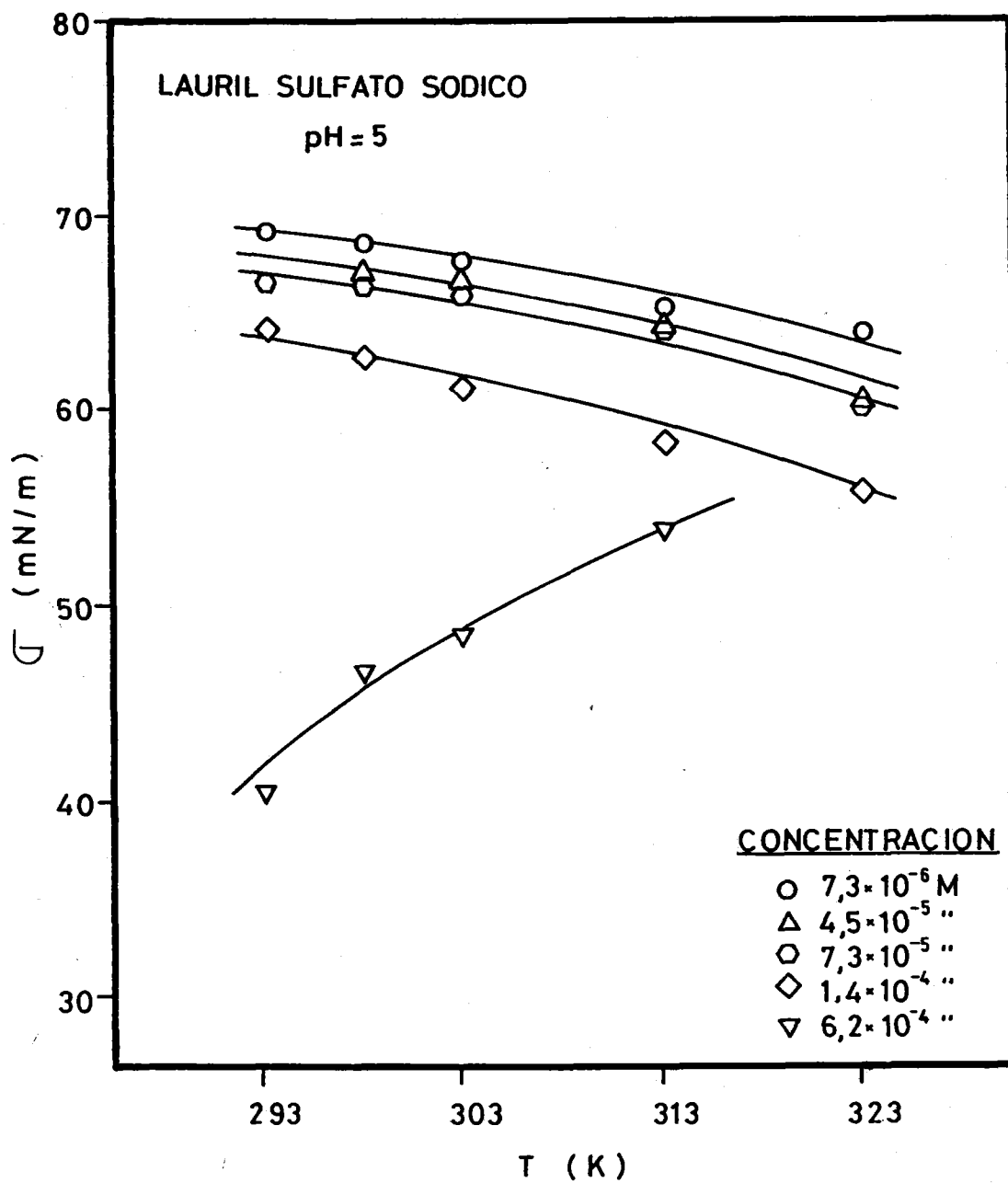


Figura 4.62

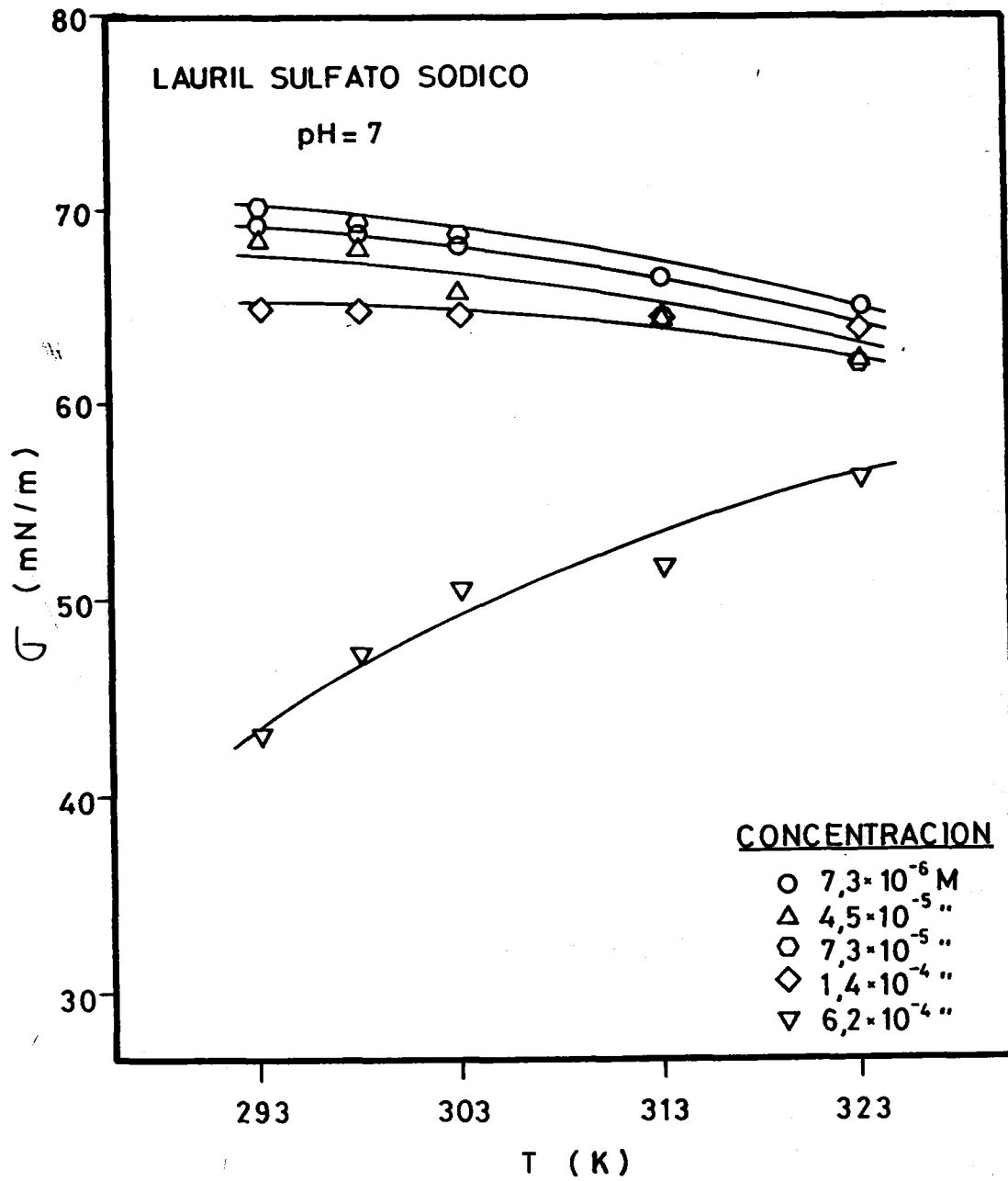


Figura 4.63

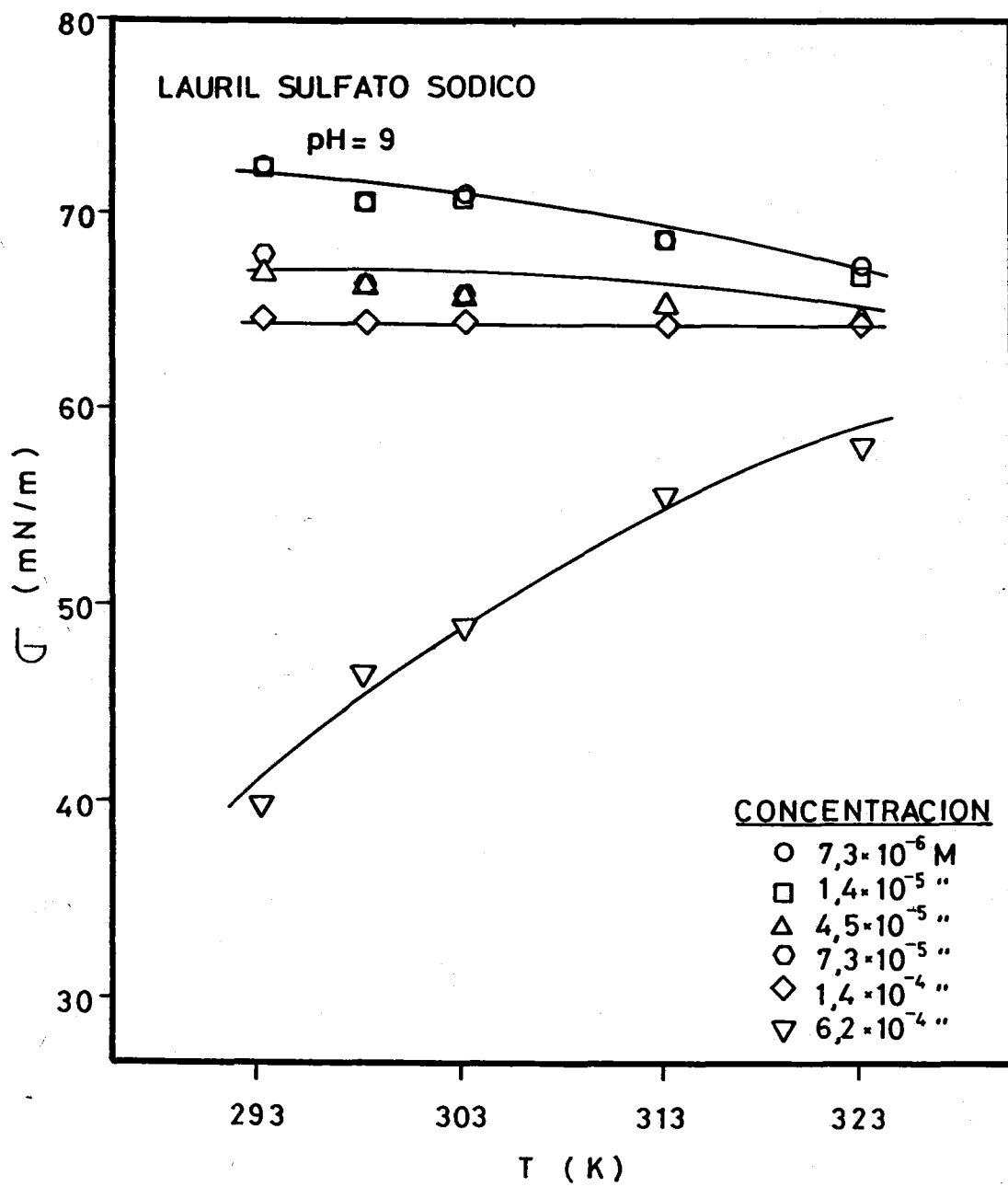


Figura 4.64

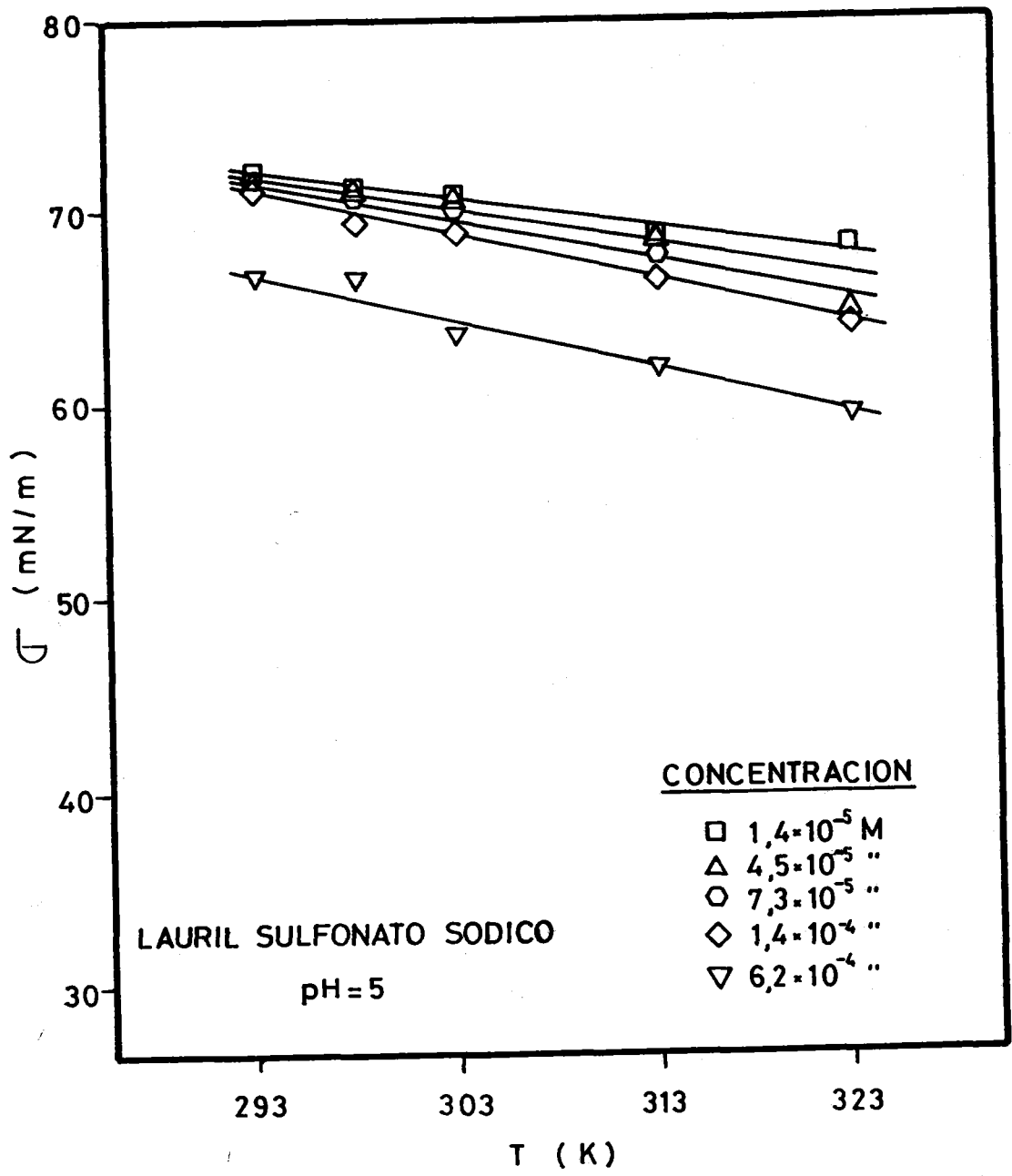


Figura 4.65

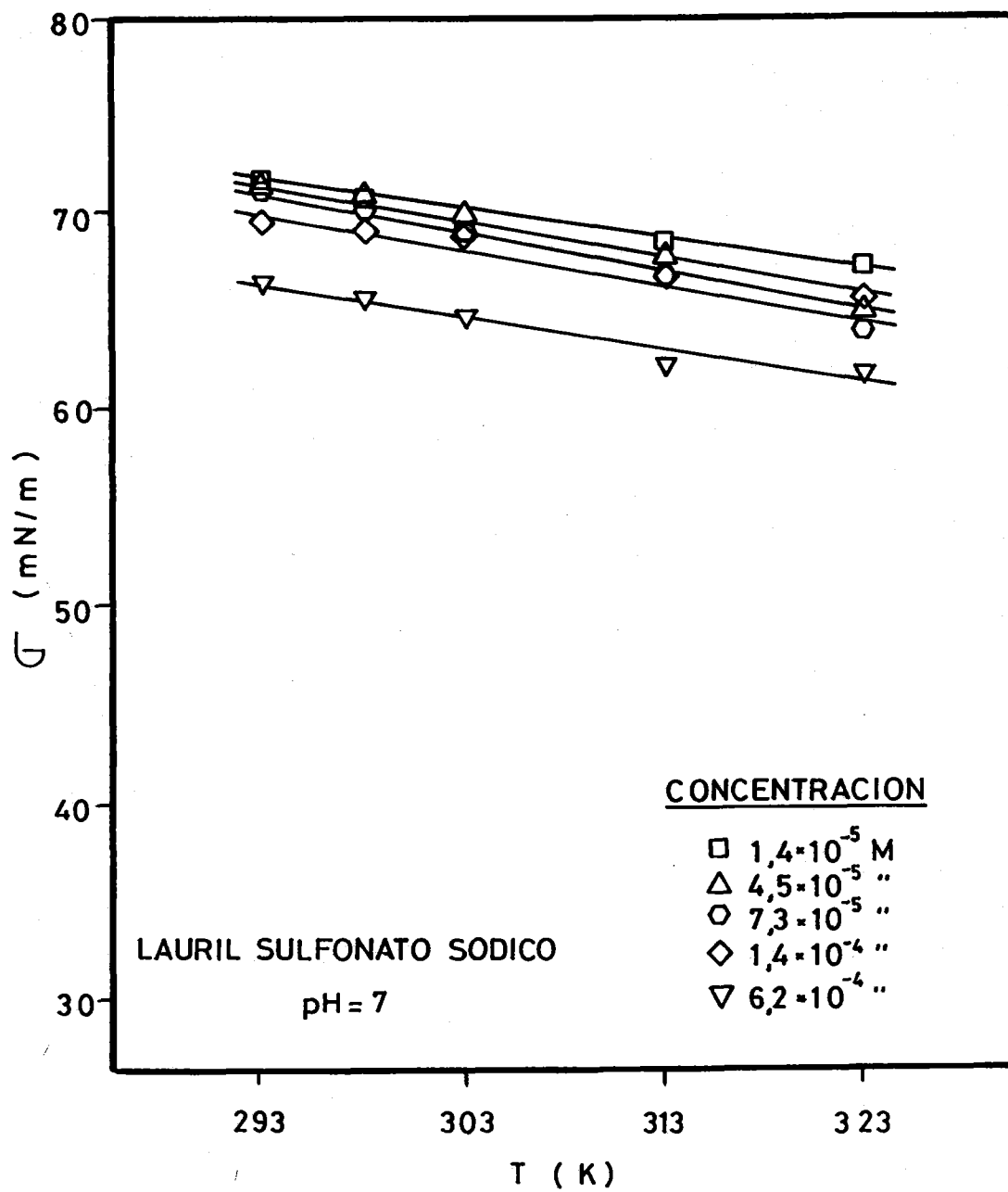


Figura 4.66

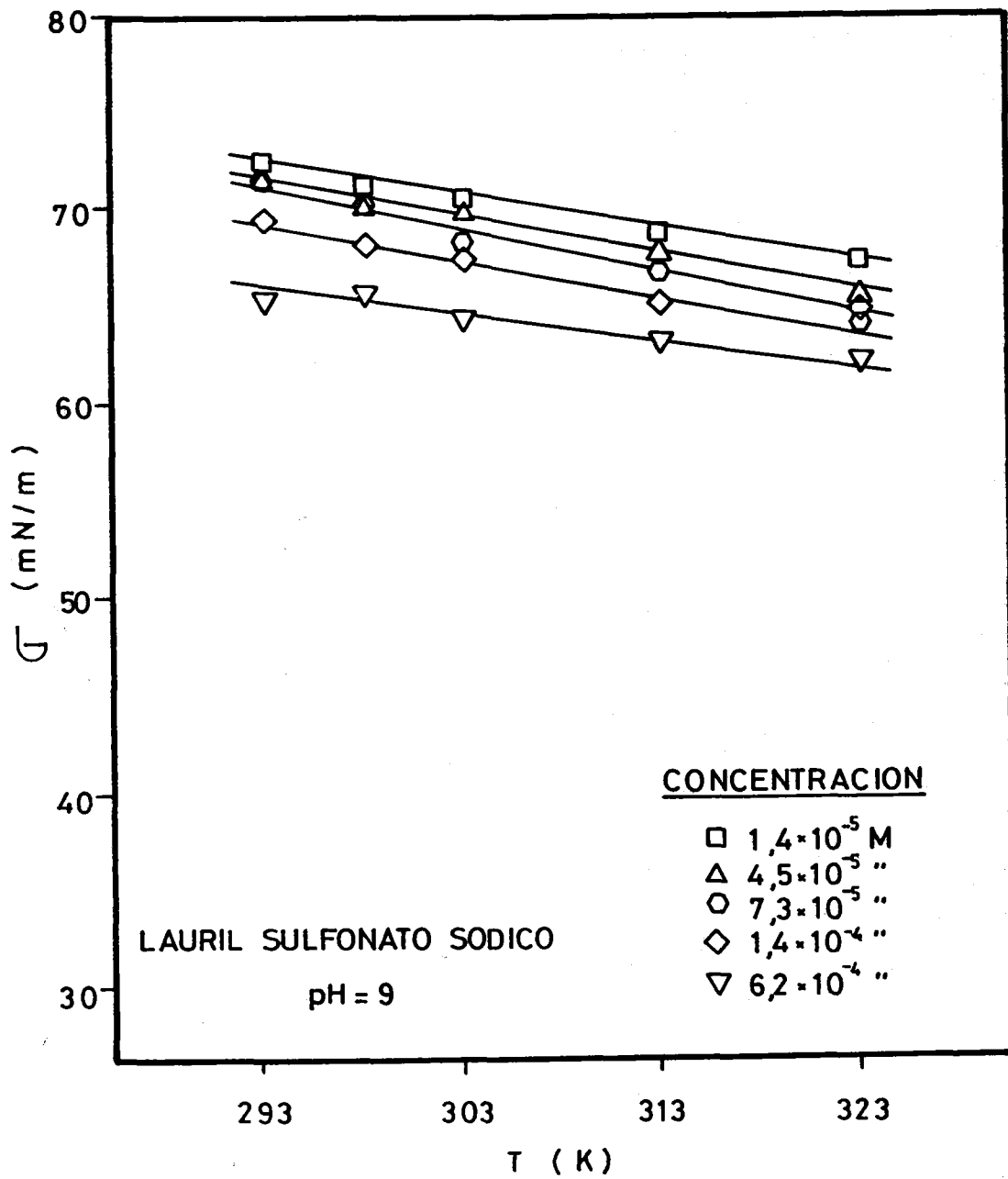


Figura 4.67

variables. Así mismo, dichas líneas tienen pendiente negativa y, en la mayor parte de los casos, al aumentar la concentración de oleato sódico disminuye el valor negativo del coeficiente angular σ , lo que es igual, el efecto de la temperatura sobre la tensión superficial de la disolución del agente de superficie se hace menos acusado a medida que se incrementa la concentración del tensioactivo.

Resultados parecidos se han obtenido para el lauril sulfonato sódico, Figuras 4.65-4.67, si bien en este caso al aumentar la concentración del surfactante a pH=5 aumenta ligeramente la pendiente, a pHs 7 y 9 prácticamente no hay variación en dicha pendiente. Estos resultados son muy parecidos a los encontrados por Perea (1981) para el mismo sistema.

Sin embargo para el lauril sulfato sódico, Figuras 4.62-4.64 los resultados obtenidos muestran que la relación entre la tensión superficial y la temperatura se ve fuertemente influenciada por la concentración del SDS. En este sentido, se observa, en primer lugar, que la relación entre ambas variables no es lineal, en la mayor parte de las concentraciones usadas, y, en segundo lugar, que a partir de una cierta concentración del agente σ aumenta con T, lo que supone una inversión en el efecto de la temperatura. Así a pHs 5 y 7 dicho cambio aparece para una concentración de SDS de $6,2 \cdot 10^{-4}$ M, mientras que para pH=9 el cambio se encuentra para concentraciones superiores a $7,3 \cdot 10^{-5}$ M.

El comportamiento distinto de los tres agentes de superficie empleados en esta investigación está en consonancia con los datos encontrados en la bibliografía, incluso para agentes de superficie del mismo tipo. En este sentido, Vochten y Petre (1975), investigando la adsorción de tetracosanol en la interfase tetracloruro-agua, obtienen relación lineal entre σ y T con pendiente negativa y sin cambio en la

tendencia.

Motomura y col. (1983), con hidrocarburos alifáticos de C_6 a C_{12} en la interfase agua-aceite, y Motomura y col. (1988), con mezcla ciclohexano-benceno, al relacionar σ y T encuentran curvas cóncavas de pendiente negativa con la misma tendencia en todo el margen de concentraciones que investigan.

Aratono y col. (1980), con cloruro de dodecilamonio en agua-hexano, y Motomura y col. (1978 b), con dodecil sulfato sódico en agua-hexano, hallan curvas convexas al relacionar σ y T . Ambos investigadores encuentran el cambio en la tendencia a $4 \cdot 10^{-3}$ mol/kg (Aratono) y 1,25 mol/kg (Motomura).

Grange y Levis (1986), con cloruro de dodecilamonio en la interfase aire-disolución, obtienen relación no lineal entre σ y T con curvas de muy diversos tipos según la concentración del tensioactivo. Determinan el cambio a una concentración de $5,08 \cdot 10^{-3}$ M.

Motomura y col. (1978 a) investigando la adsorción de tetradecanol en el sistema agua-hexano, encuentran relación lineal entre σ y T , y cambio en el efecto a una concentración de $2 \cdot 10^{-4}$ M.

Finalmente, Motomura y col. (1981) y (1982), con cloruro de dodecilamonio en la interfase aire-disolución, obtienen relación lineal entre ambas variables para concentraciones altas de agentes, y no lineal para bajas concentraciones. Determinan, así mismo, el cambio en la proximidades de $7,1 \cdot 10^{-3}$ mol/kg de agente.

Independientemente del interés que tiene el conocimiento de la variación de la tensión superficial con la temperatura en las disoluciones que posteriormente se usarán como baños de flotación, desde el punto de vista termodinámico puede ser de gran utilidad ya que a par-

tir de estos datos se pueden calcular otras magnitudes termodinámicas asociadas con la formación de la interfase, tales como entropía, entalpía y energía interna.

4.2 FLOTACIÓN DE CELESTINA Y CALCITA

4.2.1 INTRODUCCIÓN

La celestina, SrSO_4 , es un mineral que pertenece, al igual que la fluorita, barita, scheelita, etc., al grupo de los denominados generalmente como *ligeramente solubles*, Hanna y Somasundaran (1976). Actualmente, su extracción y concentración tienen un gran interés en los países altamente industrializados por las numerosas aplicaciones de los productos derivados de ella, principalmente de las formas carbonato y nitrato.

Sin embargo, las exigencias del mercado hacen necesaria una concentración del mineral por encima del 90%, mediante separación de las otras especies que lo acompañan. Dicha separación puede efectuarse, principalmente, por lixiviación, diferencia de densidad, o bien, por flotación, siendo esta última técnica la que tiene mejores perspectivas de futuro por su bajo coste y facilidad operativa. En este sentido, conviene reseñar los muy escasos estudios realizados con el mineral, sobre todo procedentes del mundo occidental, si bien algunos autores soviéticos como Glembotskii y col. (1961 a), Glembotskii y Uvarov (1962), Uvarov y Glembotskii (1964) y Taha y col. (1985) han llevado a cabo diversas investigaciones sobre la flotación de celestina usando distintos colectores y diversos depresores, aunque no siempre quedan bien definidas las condiciones experimentales.

Recientemente, Cabrerizo (1986) ha efectuado un estudio sistemá-

tico de la adsorción de colectores iónicos sobre el mineral con algunas aplicaciones a su flotación. Igualmente, en los últimos años, el grupo de trabajo *Flotación* de este Departamento viene realizando investigaciones sobre la concentración de celestina y otros minerales de su mismo grupo, no sólo a escala de laboratorio mediante pruebas de tipo test en el tubo de Hallimond modificado, Fuerstenau y col. (1957), reflejados en los trabajos de Gálvez (1987) y Heredia (1992), sino también a escala planta piloto en máquina de subaireación, Calero (1990), Hernáinz y Calero (1992).

La calcita, CaCO_3 , es un mineral que también pertenece al grupo de los *ligeramente solubles* del que forma parte celestina. Aunque por sí misma es de gran valor por ser la materia prima más importante para la industria del cemento y de otros conglomerantes, Witt (1950), Taylor (1967), Vian (1976), la calcita contemplada como acompañante de los minerales de estroncio constituye la parte menos valiosa del conjunto, que es necesario separar. A ello contribuye también el que la calcita normalmente aparece en la naturaleza en grandes yacimientos de muy elevada pureza por lo que hasta ahora, no ha sido necesario aplicar las técnicas de concentración para beneficiarse de ella. Por todo ello, es de gran importancia el conocimiento de la respuesta de este mineral a técnicas mediante las que se pretende concentrar otras especies, consideradas actualmente más valiosas.

Por esta parte, el porcentaje de recuperación, para celestina y calcita, se obtiene por diferencia de peso ya que ambos minerales se consideran puros, aunque celestina contenga aproximadamente un 2% de impurezas calcáreas. En este sentido, se ha preferido no eliminar la presencia de carbonato mediante lixiviación ácida para evitar cualquier posible alteración en la superficie natural del sólido aunque los resultados queden afectados por un ligero error, que es permisible

en pruebas de este tipo.

4.2.2 OLEATO SÓDICO COMO COLECTOR EN LA FLOTACIÓN DE CELESTINA. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA, pH Y CONCENTRACIÓN DEL AGENTE.

La mayor parte de las escasas referencias encontradas en la flotación de celestina coinciden en el uso del agente colector, el oleato sódico. En algunos casos también se ha usado el ácido oleico, Glembotskii y col. (1961 a), sin embargo su sal sódica presenta la ventaja de su solubilidad en agua, 10 g/100 g, Weastt (1984), que es suficiente para los márgenes de concentraciones que se emplean en esta técnica, lo que facilita su manejo y asegura una concentración constante en el seno de la fase líquida del baño.

En trabajos anteriores efectuados con celestina, Hernáinz (1989) Hernáinz y Gálvez (1989 a y b), Hernáinz y Gálvez (1990) se puso de manifiesto, por una parte, que uno de los tamaños más adecuado para el tratamiento de celestina en tubo de Hallimond es el correspondiente a 80/100 mallas A.S.T.M. equivalente a 177/149 μm , y, por otra, que el empleo de baños de flotación muy ácidos trae como consecuencia la formación de ácido oleico, a partir del oleato, que por su baja solubilidad puede precipitar en forma de fina dispersión. Por ello se ha seleccionado el tamaño 80/100 A.S.T.M. y se ha investigado la flotación del mineral en un intervalo de pH siempre comprendido entre 6 y 12.

Por otra parte, a pesar de que existe constancia de que el incremento en la temperatura del baño de flotación favorece, la mayor parte de las veces, la operación de concentración de minerales mediante esta técnica, Bjerne y Keeley (1964), Blazy y col. (1964), Taggart

(1966), Roche (1973) y Kulkarni y Somasundaran (1975), no se ha encontrado referencia bibliográfica alguna con respecto al efecto de dicha variable sobre la concentración de celestina. En este sentido, aunque generalmente las operaciones de concentración de minerales, por razones económicas, se suelen efectuar a pie de mina usando agua a temperatura ambiente, puede ocurrir que el precio del concentrado en el mercado justifique elevar el coste de producción por el empleo de temperaturas más altas. Minerales como fluorita suelen ser flotados a temperaturas incluso superiores a 40°C, Roche (1973). Por ello, teniendo en cuenta el elevado precio de celestina en el mercado internacional, se justifica plenamente la necesidad de conocer, en primer lugar a escala de laboratorio, la influencia de la temperatura durante su recuperación por flotación. En este sentido se han efectuado experimentos con una temperatura del baño comprendida entre 20 y 50°C (293 y 323 K).

En las Figuras 4.68 a 4.71 se ha representado el porcentaje de recuperación de celestina frente al pH del baño de flotación, para concentraciones de oleato sódico de $1,4 \cdot 10^{-6}$, $4,5 \cdot 10^{-6}$, $7,3 \cdot 10^{-6}$ y $1,4 \cdot 10^{-5}$ M y temperaturas de 293, 303, 313 y 323 K.

Como puede observarse, para la menor de las concentraciones de oleato sódico usadas, Figura 4.68, el mineral prácticamente no flota ya que se obtienen porcentajes de recuperación inferiores al 10% en todos los casos y ni la variación del pH ni la modificación de la temperatura ejercen acción alguna. Sin embargo, al incrementar la concentración del agente colector a $4,5 \cdot 10^{-6}$ M, Figura 4.69, empieza a ponerse de manifiesto el efecto de la temperatura del baño, en el sentido de mejorar de forma sensible la flotación de celestina con su incremento, pues, aunque los porcentajes de recuperación sean globalmente muy bajos, en algún caso se duplican al pasar de 293 a 323 K.

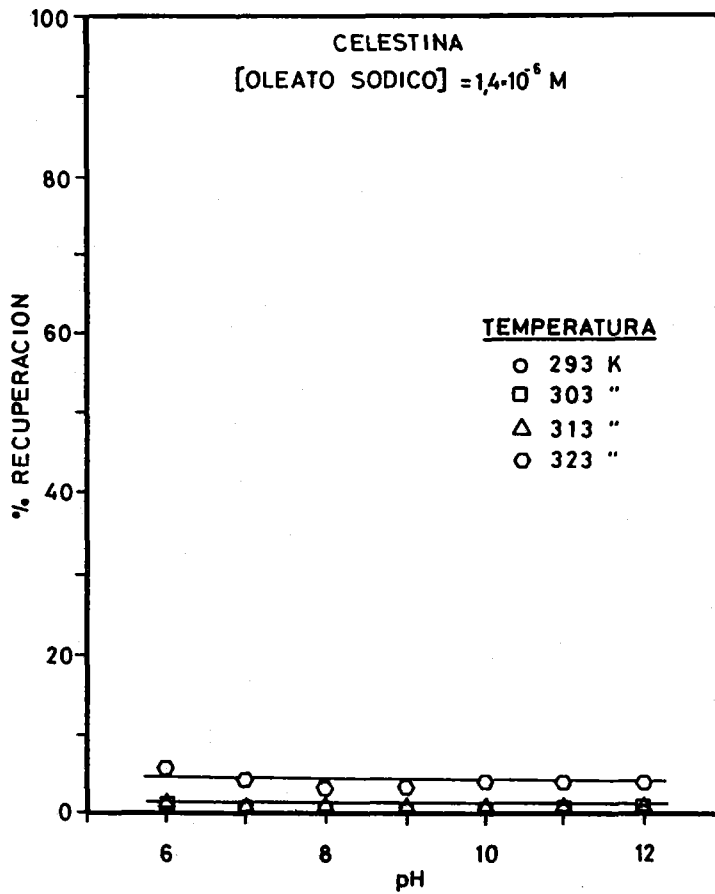


Figura 4.68

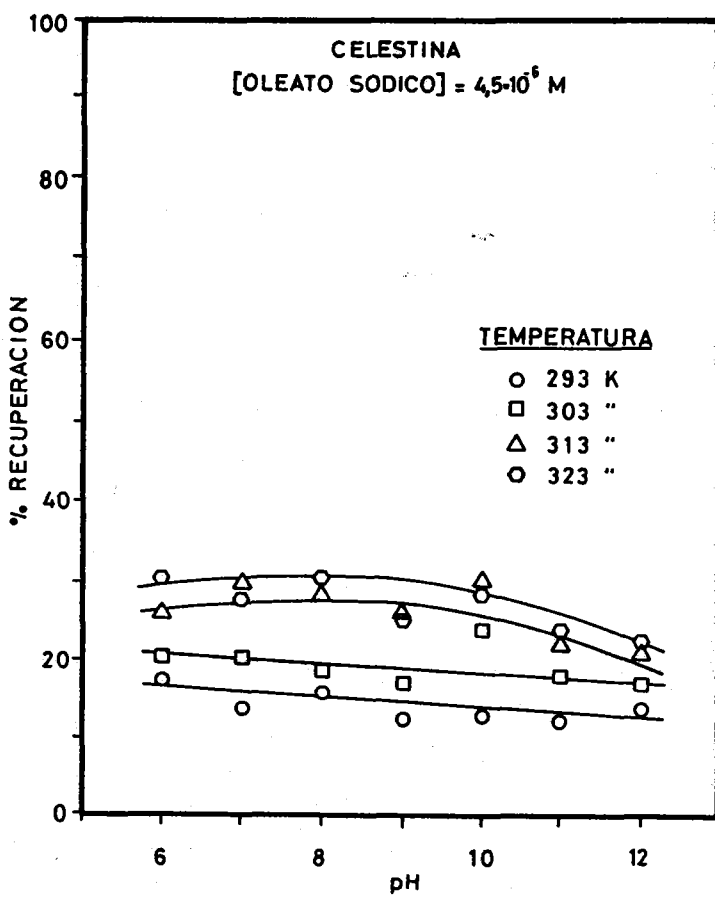


Figura 4.69

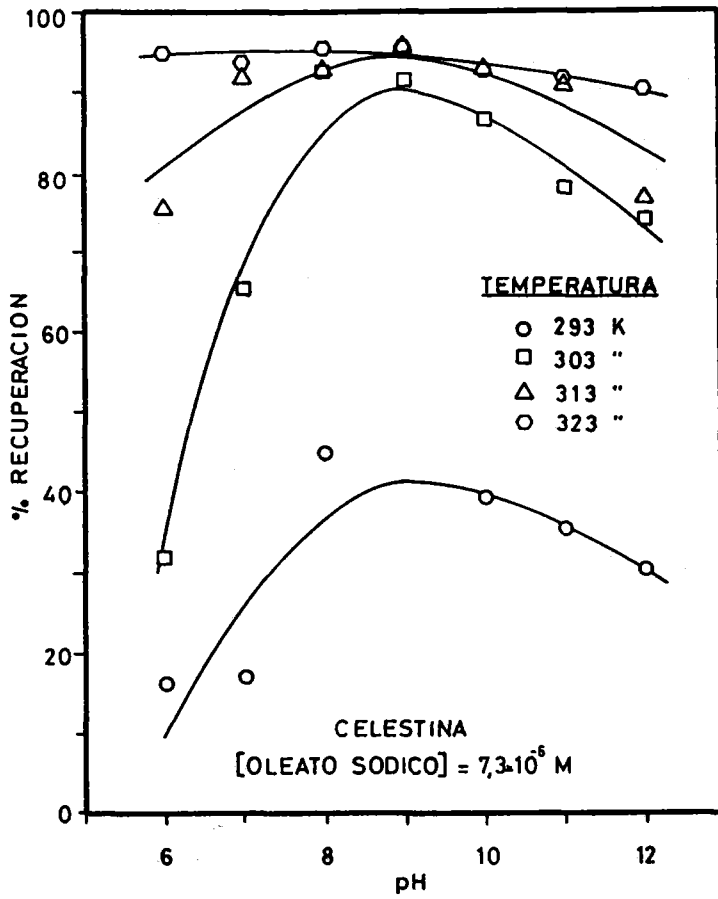


Figura 4.70

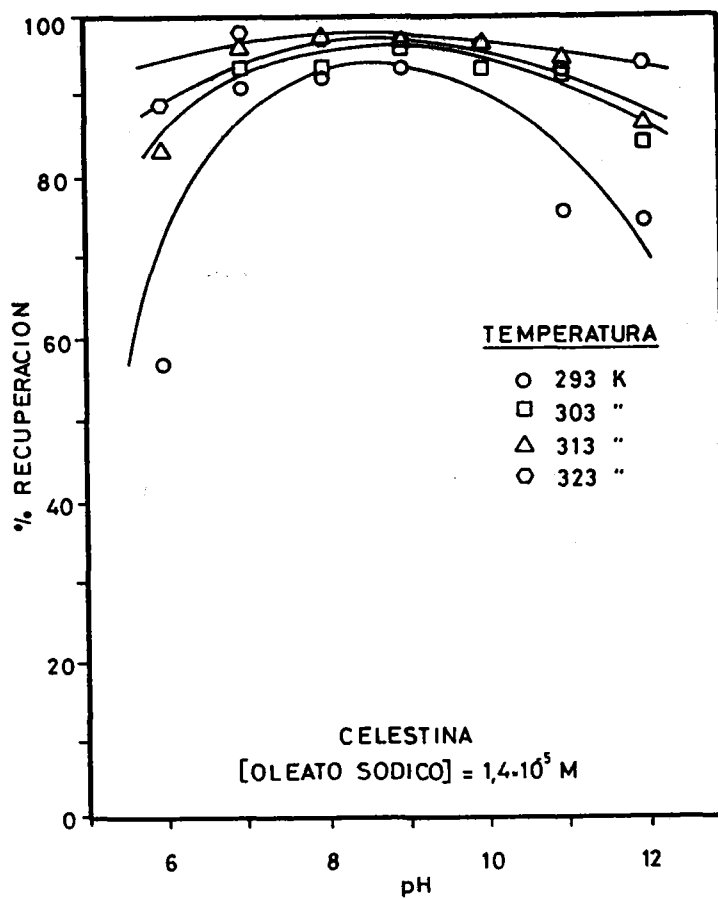


Figura 4.71

Sin embargo, el efecto de la temperatura se muestra claramente cuando la concentración de oleato sódico es de $7,3 \cdot 10^{-6}$ M, Figura 4.70. Para esta concentración los porcentajes de recuperación del mineral aumentan de forma muy considerable a medida que aumenta la temperatura del baño, siendo el efecto más acusado y gradual a pHs 6 y 12, pues se pasa de recuperaciones próximas al 20% a recuperaciones superiores al 90% desde 293 a 323 K. Así mismo, también aparece la influencia que ejerce el pH del baño sobre la concentración del sólido en el sentido de encontrarse los máximos de recuperación en el intervalo de pHs comprendido entre 8 y 9. Taha y col. (1985), indican que, en este intervalo de pH, el oleato sódico puede formar sales de estroncio de baja solubilidad sobre la superficie de celestina siendo responsables de la adherencia a las burbujas de aire y por tanto de la flotación del mineral. El descenso de la recuperación en circuitos fuertemente alcalinos, también encontrado por estos investigadores, se puede explicar en función de la competitividad ejercida por los iones oxidrilo, que se adsorberían sobre la superficie del mineral, impidiendo, en parte, la adherencia de burbujas de aire.

Desde un punto de vista básico, la adsorción de colector en la interfase sólido-líquido puede ser el resultado de una interacción de tipo químico, físico o una combinación de ambas. En el caso de celestina se ha podido comprobar, Cabrerizo (1986), que se produce una carga superficial negativa para valores de pH superiores a 3, por lo que, de acuerdo con los resultados obtenidos, puede considerarse que existe, principalmente, una interacción de tipo químico entre el colector, oleato sódico, y la superficie del mineral, pues de otra manera existiría repulsión por el signo, también negativo, de la cabeza polar del tensioactivo y el mineral flotaría con dificultad.

En este sentido, según Dudenhov y col. (1980), tanto los ácidos

carboxílicos como sus jabones son bastante activos sobre la superficie de los minerales que contienen en su red metales alcalinotérreos, como calcio y estroncio, cuyos oleatos se destacan por su bajo producto de solubilidad. Por ello los colectores carboxílicos entran en acción química con la superficie de estos minerales, enlazándose sólidamente con su red cristalina.

La rápida caída de la recuperación, sobre todo a temperaturas bajas (293 y 303 K) en circuitos ácidos puede atribuirse a la acción competitiva de los iones cloruro procedentes del regulador de pH, HCl, sin despreciar que un aumento de la solubilidad de celestina en estas condiciones haga a su superficie inestable y poco receptiva para la adsorción de reactivos.

Así mismo, el efecto del pH que se comenta también coincide con los resultados obtenidos por Calero (1990) en celda mecánica de subai-reacción; mientras que Uvarov y Glembotskii (1964) obtienen un 95% de recuperación a pH=8,5, siendo del 80% y 40% a pHs 6,9 y 10,3, respectivamente.

Resultados parecidos han sido encontrados por Cabrerizo (1986) empleando oleato sódico a concentraciones comprendidas entre 10^{-4} y 10^{-6} M, mineral de 180/200 mallas y un flujo de nitrógeno de 10 L/h. Los resultados de este investigador son ligeramente inferiores a los de este trabajo en cuanto a porcentajes de recuperación del mineral, probablemente debido al tamaño de mineral usado. No obstante, encuentra que el margen de pHs adecuado está comprendido entre 7 y 9. En este sentido, Taha y col. (1985), usando también oleato sódico, indican que la máxima recuperación de celestina se encuentra en el intervalo de pH 5,5-12.

Por otra parte, el máximo en la recuperación de celestina en el

intervalo de pH 8-9, coincide precisamente con los mínimos valores obtenidos para la tensión superficial del baño de flotación con oleato sódico, indicados en el apartado 4.1.2 de esta Memoria, Figuras 4.1 a 4.6, por lo que, para el sistema oleato sódico-celestina, hay una clara dependencia entre el mínimo de tensión superficial y el máximo de flotación de la especie mineral. Este hecho ha sido señalado por Puhg y Stenius (1985), si bien indican que la disminución de la tensión superficial puede, en ciertos casos, no ser el mayor factor de eficacia en la separación por flotación, pero es índice de la presencia de especies surfactantes que incrementan el carácter hidrofóbico de los minerales. También Hernáinz y Gómez (1986), investigando la flotación de fluorita con ácido oleico y con lauril sulfato sódico, comprueban que el mineral responde mejor a la técnica en aquellos valores de pH que hacen mínima a la tensión superficial del baño.

Así mismo, Kulkarni y Somasundaran (1975), usando oleato potásico en la flotación de hematites, encuentran una clara dependencia entre los valores del porcentaje de recuperación del mineral y la presión superficial, determinando que el máximo de dicho porcentaje se encuentra para los valores mínimos de la tensión superficial del baño, que en este caso están en las proximidades de pH=8.

También es de notable interés, por un lado, que el aumento en la temperatura del baño supone, en todos los casos, un ligero descenso en la tensión superficial del mismo, Figuras 4.1 a 4.6, y por otro, que dicho aumento eleva considerablemente la recuperación por flotación de celestina, sobre todo a concentración de oleato sódico de $7,3 \cdot 10^{-6}$ M, Figura 4.70. Este hecho incide sobre lo anteriormente comentado y confirma plenamente para este sistema que una disminución de la tensión superficial eleva el porcentaje de recuperación, de manera muy considerable en algunos casos.

En la Figura 4.71, se han representado los resultados del porcentaje de recuperación de celestina para la mayor de las concentraciones de oleato sódico ensayadas ($1,4 \cdot 10^{-5}$ M). En ella se aprecia todo lo que se ha señalado para la concentración de $7,3 \cdot 10^{-6}$ M, aunque aquí las acciones son más atenuadas, ya que se consiguen muy rápidamente porcentajes de recuperación altos. Se deduce de ello que cuando la concentración de agente colector es alta la recuperación del mineral no se ve apenas afectada por la influencia de otras variables. Este hecho ha sido puesto de manifiesto por diversos investigadores, Roche (1973), Morales (1977), Hernáinz y Gómez (1986), trabajando con otros minerales e indicando, además que por encima de una determinada concentración de colector la recuperación es totalmente independiente del pH del baño de flotación.

4.2.2.1 Efecto del quebracho como depresor

Puesto que la base de la flotación consiste en la captación de las especies minerales por agentes colectores de naturaleza orgánica, es necesario modular el fenómeno si se quiere obtener una flotación selectiva, Blazy (1977). Por ello, en ciertos casos, se utilizan determinados agentes, bien para permitir la fijación del colector sobre una superficie en la que no podría fijarse (activadores), o bien para impedir esta fijación (depresores).

No obstante, es importante indicar que la tendencia actual persigue la obtención de un concentrado global conteniendo varios minerales a partir del todo-uno. La flotación selectiva se ejerce a continuación sobre el concentrado global después de que los primeros reactivos usados hayan sido eliminados, bien por calor, por oxidación, o por cualquier otra técnica, lo que supone una cierta desventaja. Sin

embargo la flotación selectiva se aplica sólo a una fracción concentrada, resultando de ello unos circuitos más cortos con disminución de gastos de inversión y ganancia de reactivos.

Dentro de los agentes depresores de tipo orgánico, el quebracho es de los que se usan con más frecuencia para impedir la flotación de ganga, principalmente calcárea que acompaña a determinados minerales, por la escasa selectividad de los colectores al uso en la separación de la fracción valiosa. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que con el uso de agentes depresores existe el riesgo de que también actúen sobre el mineral que se pretende recuperar, sobre todo por encima de determinadas concentraciones del agente, Hernáinz y Gálvez (1989 a y b), Hernáinz y Calero (1991 a y b).

El quebracho, es un tanino vegetal procedente de la madera del árbol de su mismo nombre. De las diversas variedades del quebracho la más apreciada es la procedente de la especie vegetal *Quebrachia lorentzii*, denominada quebracho colorado que contiene un 20-23% de taninos extraíbles. Su composición es variable, aunque la siguiente podría ser considerada como representativa, Kirk y Othmer (1963-72): celulosa 36,78%; extracto acuoso 27,21%; resinas 1,12% y no celulosa 34,89%, de la que el extracto acuoso, que es la fracción de uso, tiene la siguiente composición aproximada: sólidos totales 28,63%; sólidos solubles 23,77%; taninos 20,65%; resto 7,98%.

Dada la naturaleza química extremadamente compleja de este agente depresor, su concentración se expresa en gramos por litro, habiéndose utilizado en esta investigación el margen de concentraciones comprendido entre 0,0012 y 1,2 g/L, de acuerdo con la experiencia adquirida en un trabajo anterior, Hernáinz y Gálvez (1989 b). En las Figuras 4.72 a 4.75 se ha representando, para 293, 303, 313, y 323 K,

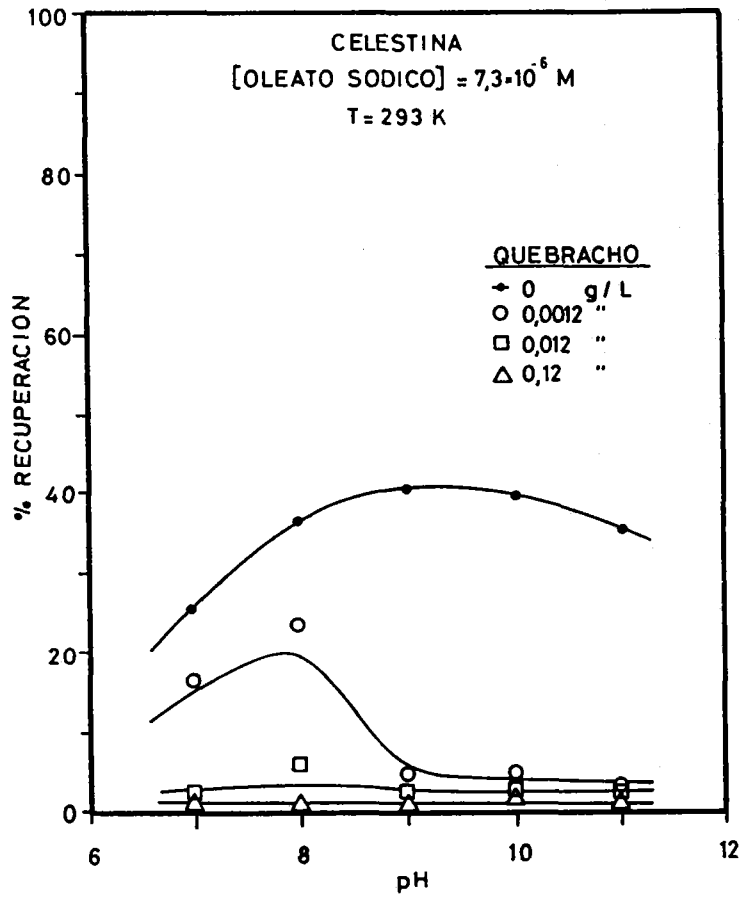


Figura 4.72

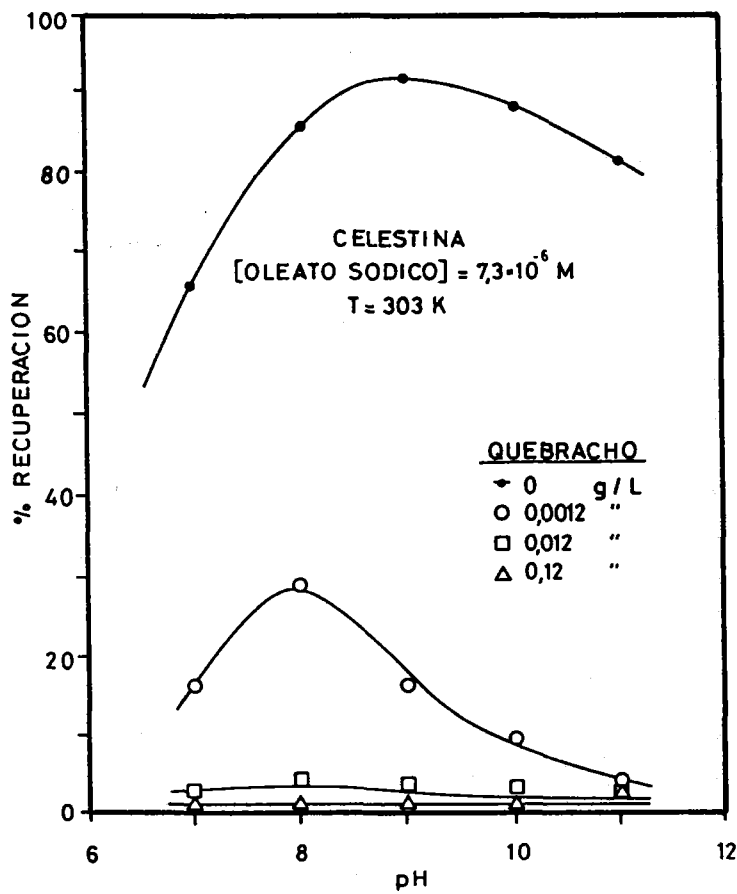


Figura 4.73

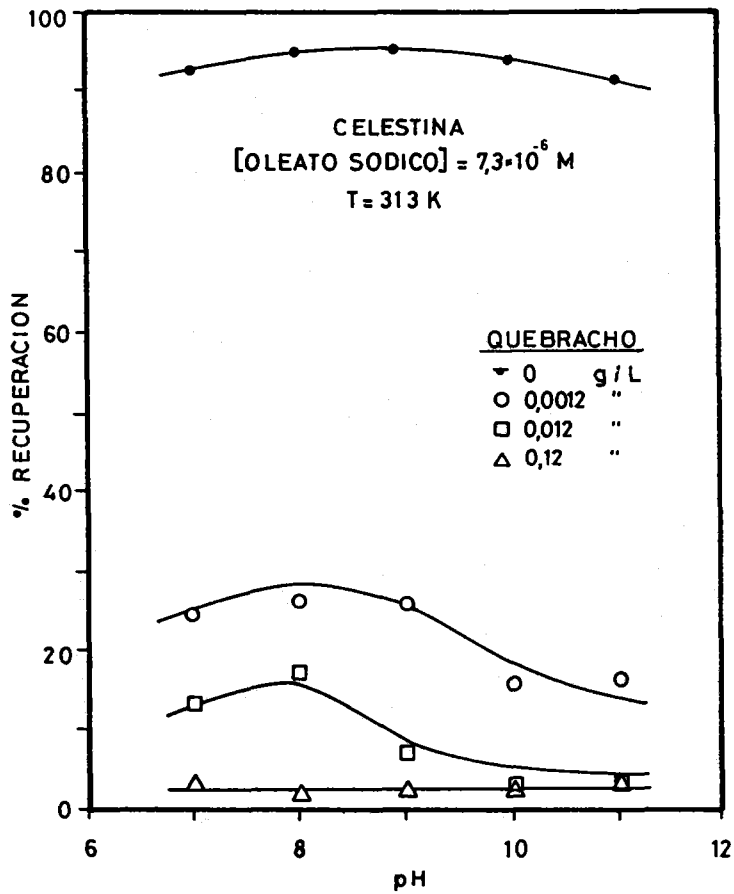


Figura 4.74

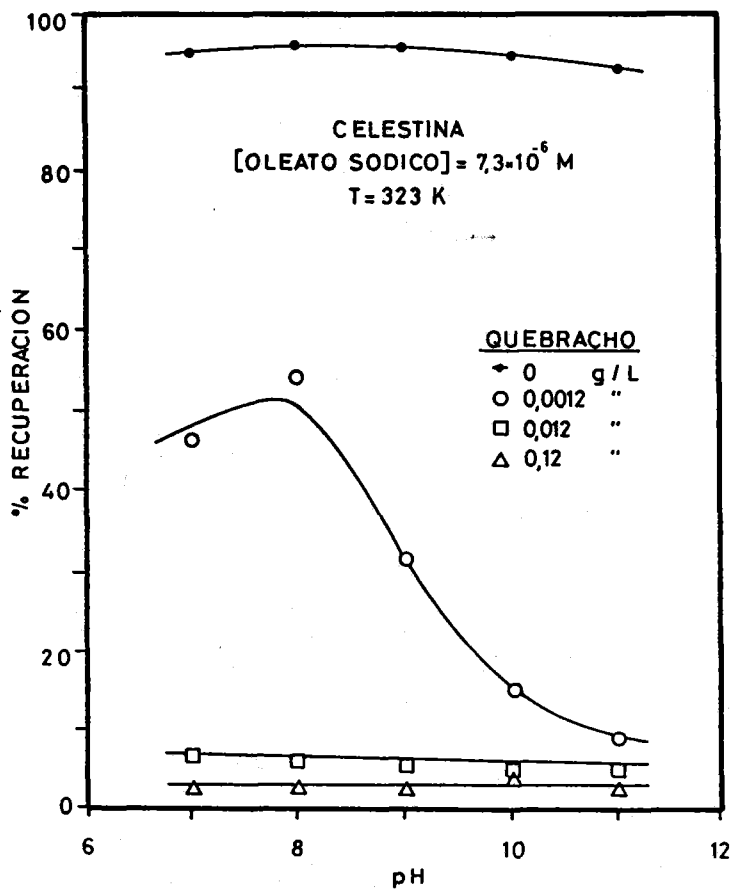


Figura 4.75

respectivamente, el porcentaje de recuperación de celestina en función del pH del baño, usando una concentración de oleato sódico de $7,3 \cdot 10^{-6}$ M y diversas concentraciones de quebracho. Como puede observarse, a 203 K la depresión de celestina en estas condiciones es muy fuerte, incluso a bajas concentraciones de depresor pues en la mayor parte de los experimentos la recuperación del mineral es prácticamente despreciable. Comparando estos resultados con los encontrados en ausencia del agente (línea punteada en la misma figura) se aprecia bien la acción depresora del quebracho.

No obstante el efecto depresor se pone más claramente de manifiesto al elevar la temperatura ya que, como se ha descrito anteriormente en el apartado 4.2.2 de esta Memoria, esta variable favorece la flotación del mineral. A 303, 313 y 323 K, el mineral, en ausencia de quebracho, muestra una buena flotación, sobre todo en el intervalo de pH comprendido entre 8 y 10, sin embargo al adicionar quebracho se deprime totalmente para las concentraciones de 0,012 y 0,12 g/L, y de manera bastante intensa para 0,0012 g/L.

En este sentido, dentro de las muy escasas referencias bibliográficas relacionadas con la depresión de celestina, Glembotskii y col. (1961 a), a 293 K y con ácido oleico como colector, medios alcalinos y microcelda de flotación de 75 cm^3 , encuentran que los taninos deprimen completamente a celestina a concentraciones de 150 g/Tm siendo más eficaces en su acción que otros depresores como glucosa, peptona, gelatina y dextrina.

En las Figuras 4.76 a 4.79 se representa la recuperación de celestina en similares condiciones operatorias a las ya descritas, pero elevando la concentración de oleato sódico a $1,4 \cdot 10^{-5}$ M. Los resultados encontrados, aunque cualitativamente son similares a los

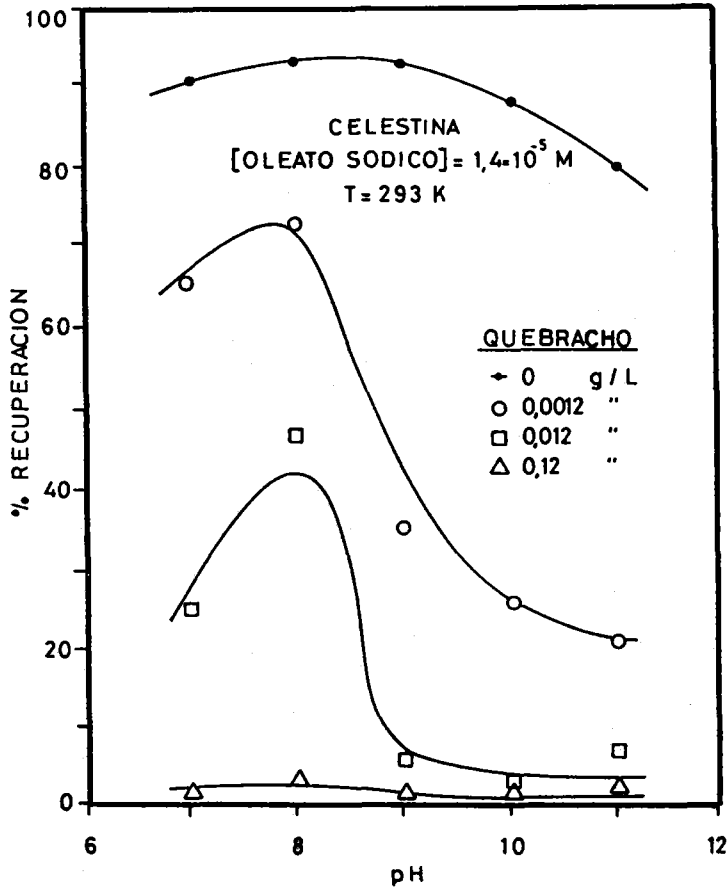


Figura 4.76

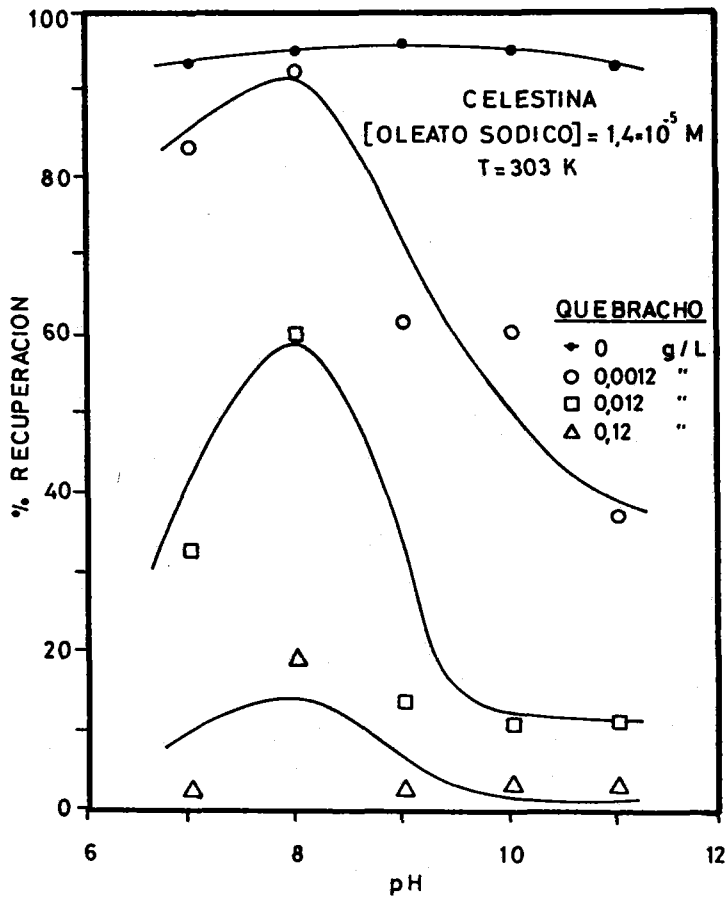


Figura 4.77

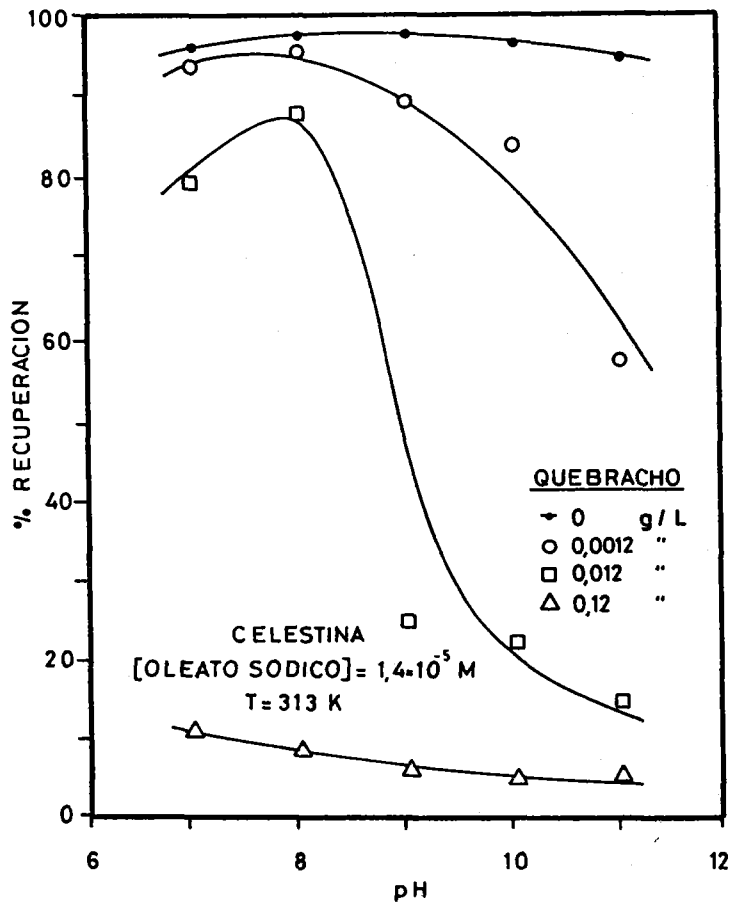


Figura 4.78

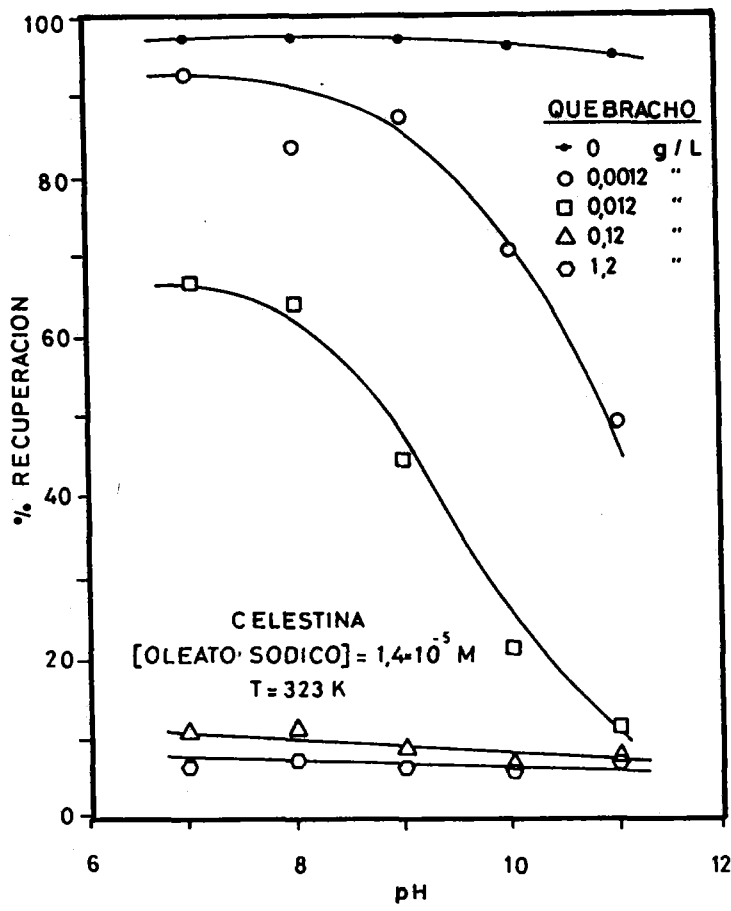


Figura 4.79

antes comentados, indican que el aumento en la concentración de agente colector, oleato sódico, disminuye sensiblemente el efecto depresor del quebracho, siendo éste más acusado a bajas concentraciones de depresor. El aumento en la temperatura también disminuye dicho efecto, sobre todo en circuitos neutros o débilmente alcalinos.

Aunque el mecanismo de la acción depresora no está aún bien determinado, Blazy (1977), Dudenhov y col. (1980), si está demostrado que el depresor impide la adsorción del colector sobre la superficie del sólido, por ello, de los resultados que se han obtenido, se deduce que existe una competencia en el recubrimiento del mineral por parte del tensioactivo y el depresor, o bien otro tipo de bloqueo de la acción colectora del agente de superficie por parte del quebracho. Dicha acción depende fundamentalmente de la concentración de ambos agentes. En este sentido, en las Figuras 4.80 a 4.83 se ha representado el porcentaje de recuperación de celestina frente al pH para una concentración de oleato sódico tres veces superior, $4,5 \cdot 10^{-5}$ M, observándose como, efectivamente, la acción depresora del quebracho desciende aún más en iguales concentraciones; así mismo la temperatura atenúa el efecto depresor. De lo expuesto se deduce que celestina puede ser deprimida durante su flotación con oleato sódico por la acción del quebracho, por lo que se debe de tener muy en cuenta que tanto la mínima concentración de colector a usar como la máxima del depresor presentan valores muy críticos de los que depende la buena o mala separación del mineral. Igualmente, es preciso considerar la temperatura a la que se va a realizar la concentración pues su incremento favorece por una parte la recuperación del mineral y por otra inhibe parcialmente la acción depresora del quebracho.

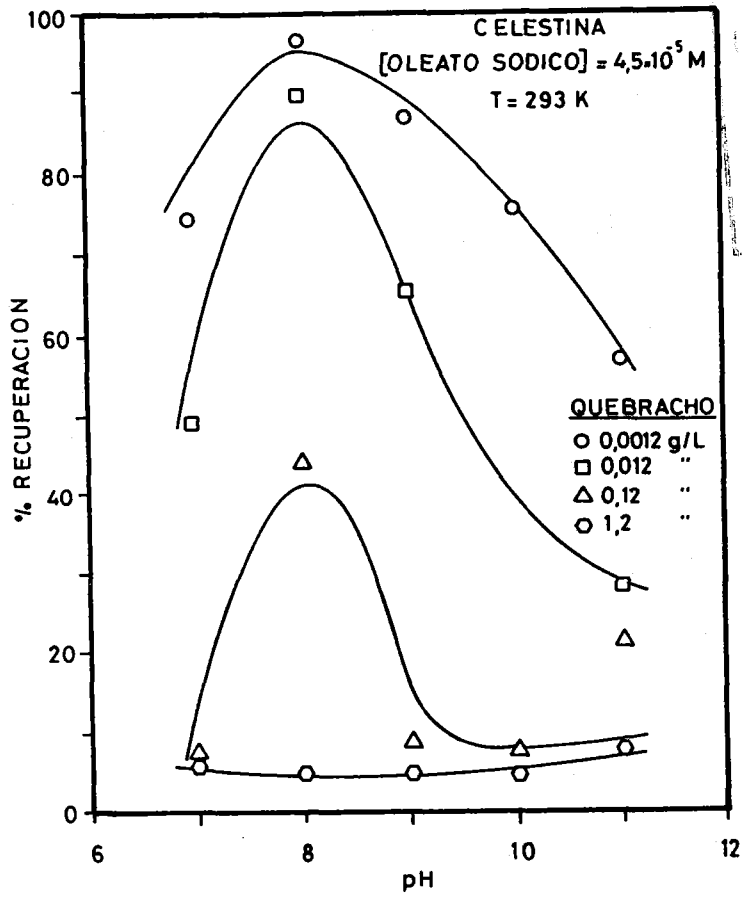


Figura 4.80

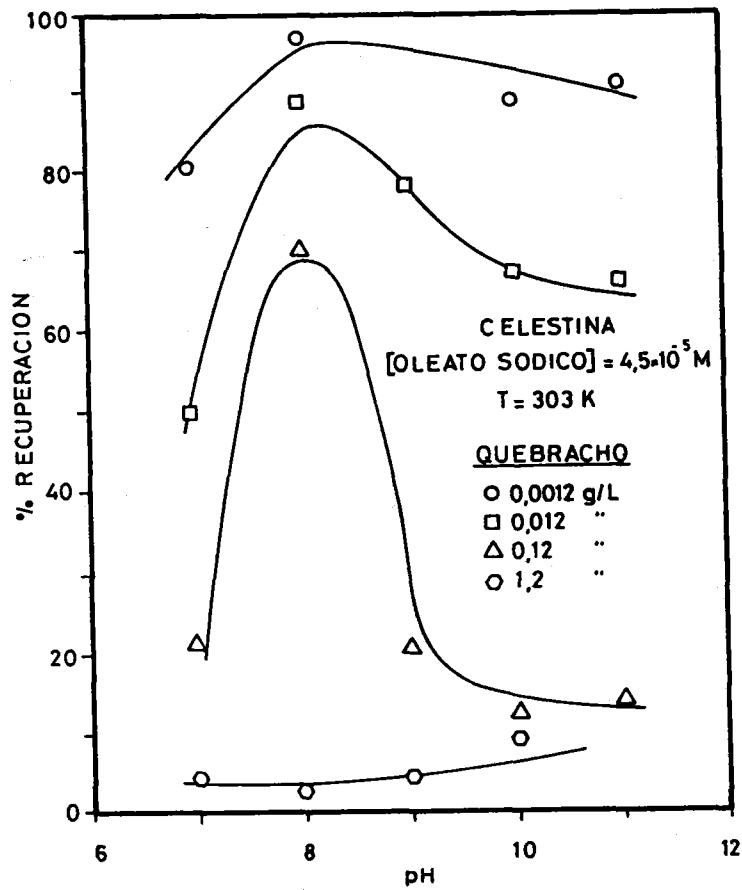


Figura 4.81

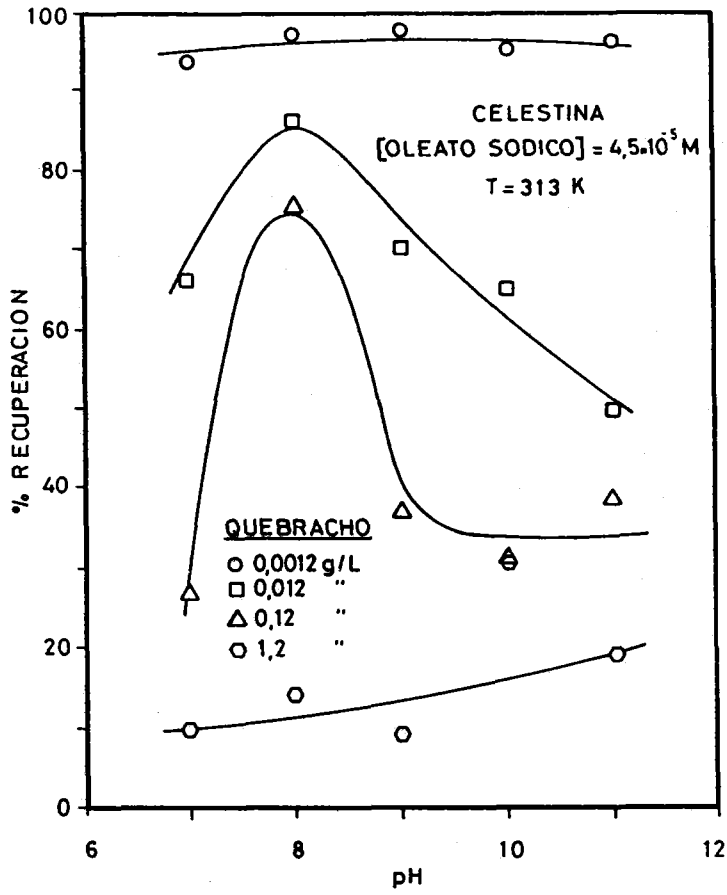


Figura 4.82

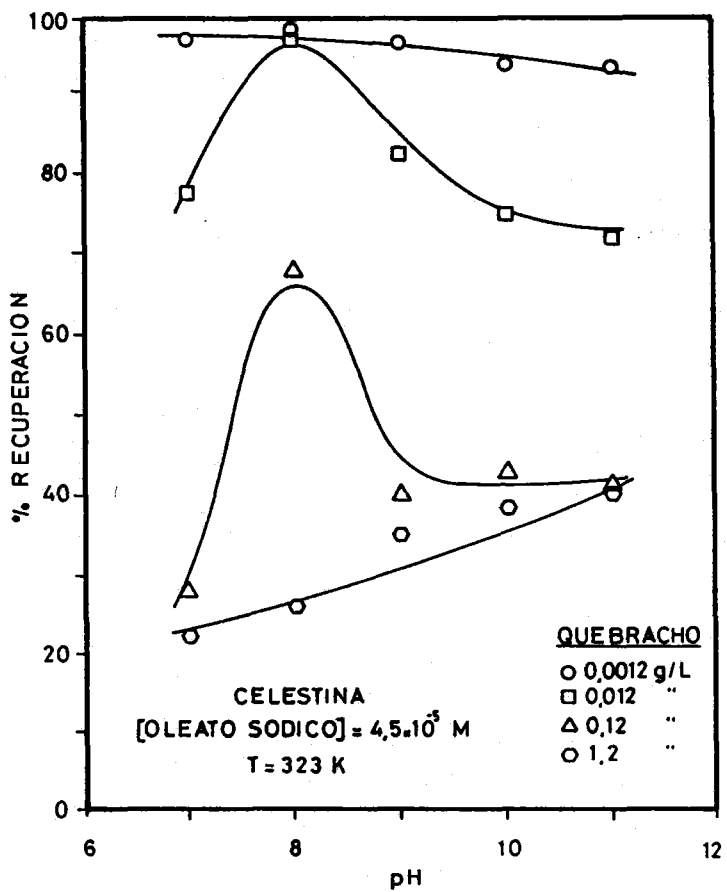


Figura 4.83

4.2.2.2 Efecto del metasilicato sódico como depresor

El metasilicato sódico, Na_2SiO_3 , es un depresor inorgánico que se usa en las operaciones de concentración para impedir la flotación de determinadas especies minerales. Además tiene la ventaja de ser un compuesto químico perfectamente definido, por lo que su empleo en esta técnica no se encuentra sujeto a variaciones de composición como sucede con el quebracho. Con objeto de poder comparar los resultados de este depresor en la flotación de celestina con los obtenidos con quebracho, se han empleado las mismas concentraciones, es decir, 0,0012; 0,012; 0,12 y 1,2 g/L que equivalen a 10^{-5} ; 10^{-4} ; 10^{-3} y 10^{-2} M de Na_2SiO_3 , respectivamente.

En las Figuras 4.84 a 4.87 se ha representado el porcentaje de recuperación de celestina frente al pH, a 293, 303, 313 y 323 K, usando una concentración de oleato sódico de $7,3 \cdot 10^{-6}$ M y diversas concentraciones de metasilicato sódico. Se observa en ellas que la acción depresora del metasilicato sódico sobre celestina es considerable sobre todo a altas concentraciones de depresor (10^{-2} M). A medida que decrece la cantidad de silicato adicionada el efecto depresor se hace menor, sobre todo en baños neutros y débilmente alcalinos.

Por otra parte, al aumentar la temperatura se observa con mayor claridad la acción depresora del agente ya que, aunque los porcentajes de recuperación de celestina en presencia de metasilicato sódico no se modifican demasiado, su comparación con los experimentos realizados en ausencia de depresor (línea punteada) permiten establecer el efecto depresor del Na_2SiO_3 .

Comparando estos resultados con los obtenidos en condiciones similares con quebracho, Figuras 4.72 a 4.75, se deduce que la acción depresora del metasilicato sobre celestina es de menor intensidad que

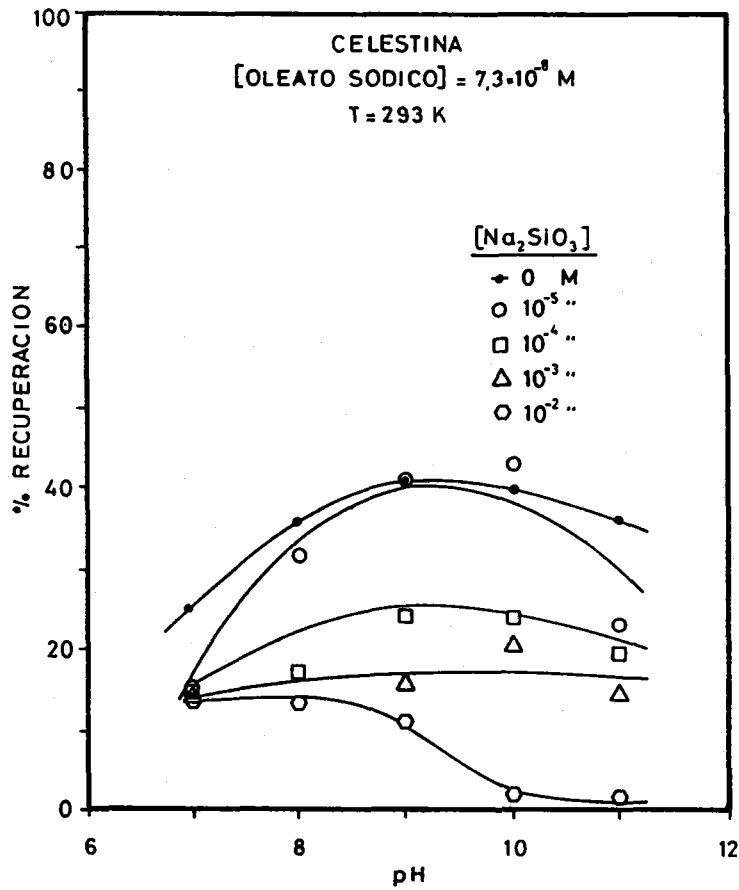


Figura 4.84

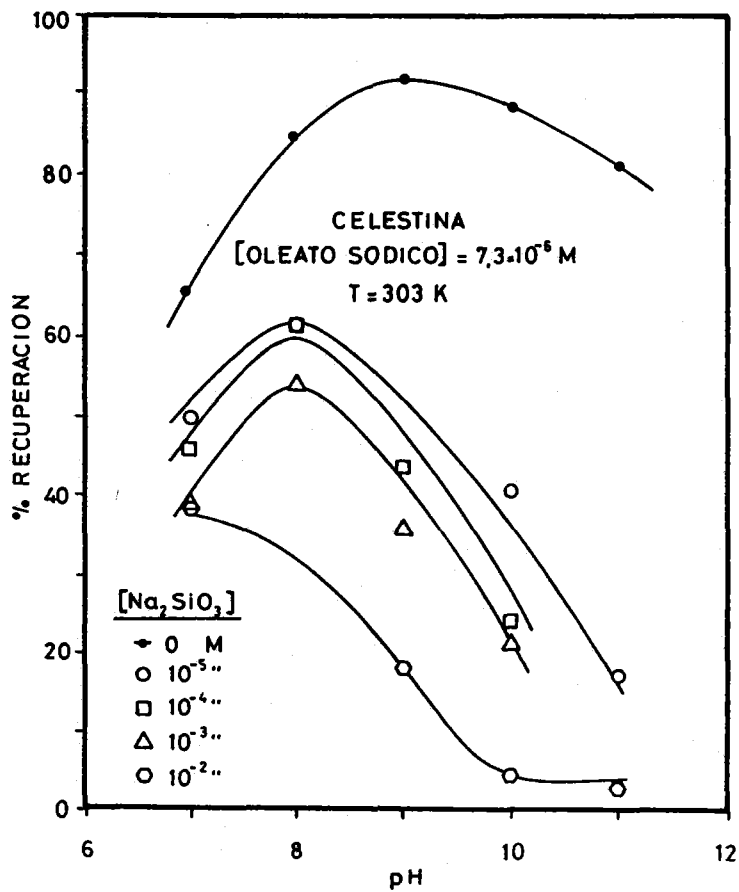


Figura 4.85

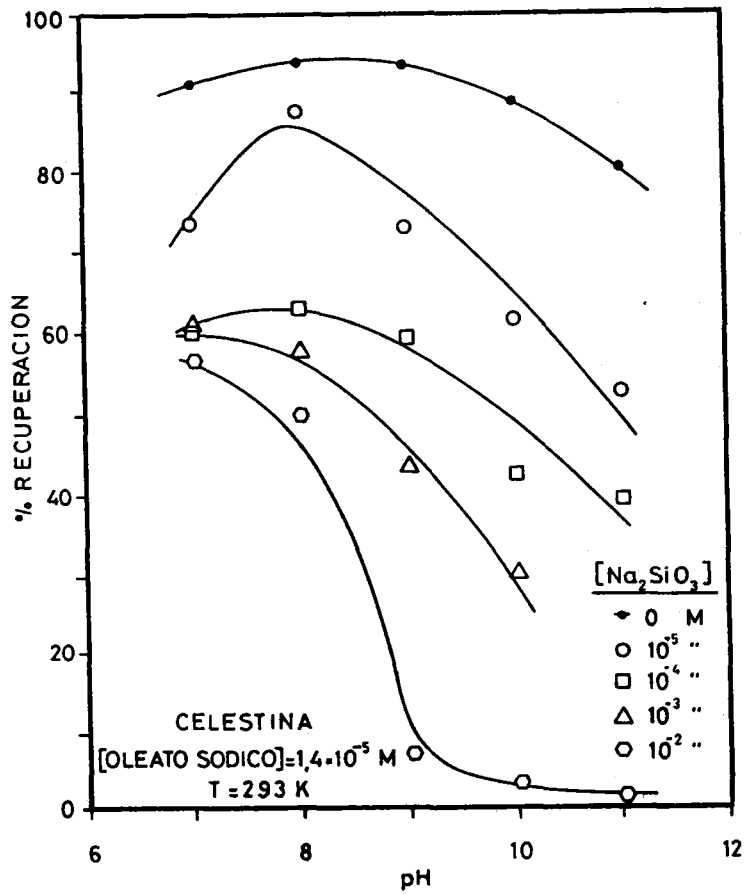


Figura 4.88

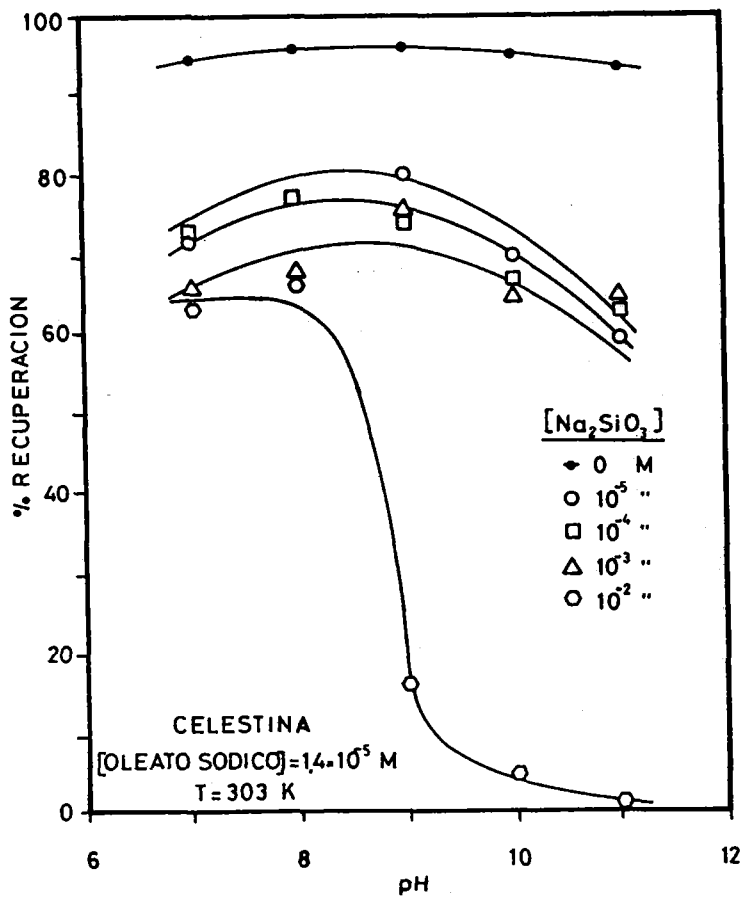


Figura 4.89

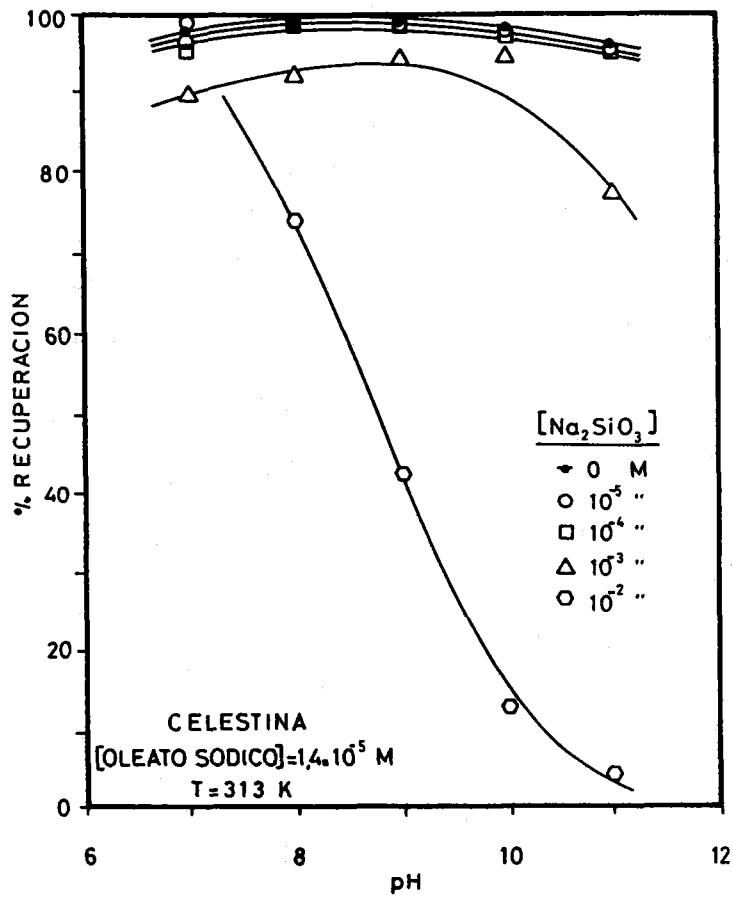


Figura 4.90

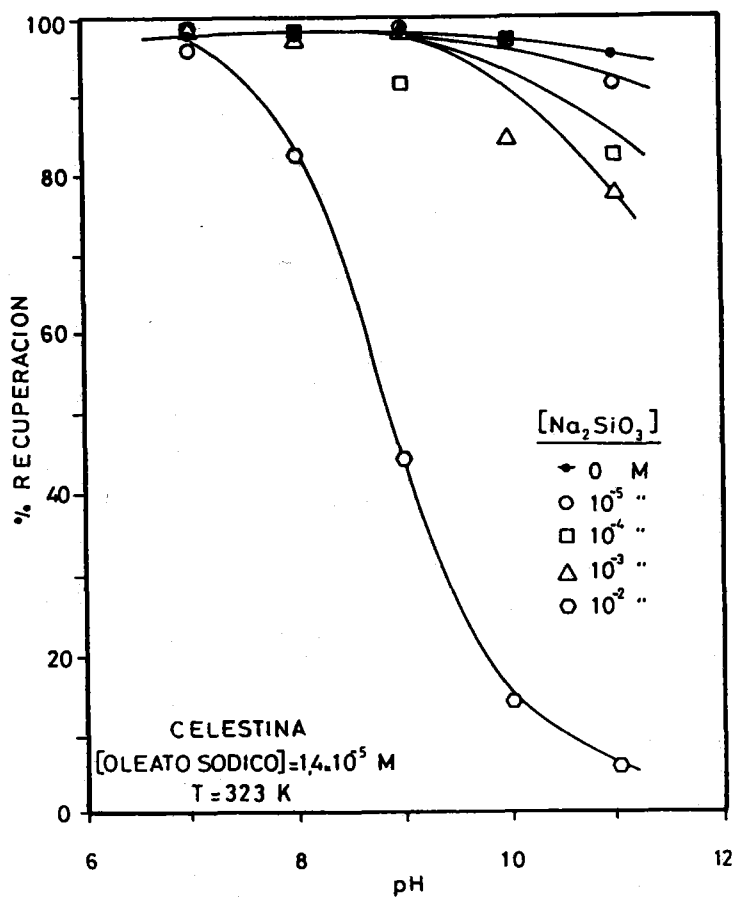


Figura 4.91

de este agente sobre celestina. Solamente en baños de flotación con pH=9 o superior y concentraciones de metasilicato sódico de 10^{-2} M, se ha encontrado acción depresora efectiva.

Sí se aumenta la concentración de oleato sódico a $4,5 \cdot 10^{-5}$ M, Figuras 4.92 a 4.95, los resultados obtenidos son similares a los que se acaban de comentar, si bien el efecto depresor del metasilicato sódico desaparece prácticamente, para la mayor parte de las concentraciones utilizadas, incluso a temperatura de 293 K, que suele ser la usual en las operaciones de concentración por flotación. Así mismo, el efecto del incremento de la temperatura para estas concentraciones de colector afecta muy considerablemente al efecto depresor del metasilicato sódico. En este sentido para 323 K, Figura 4.95, incluso a concentraciones del agente de 10^{-2} M y medios muy alcalinos, los porcentajes de recuperación de celestina son casi del 80%, lo que indica la poca efectividad de dicho agente en estas condiciones.

4.2.3 OLEATO SÓDICO COMO COLECTOR EN LA FLOTACIÓN DE CALCITA. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA, pH Y CONCENTRACIÓN DEL AGENTE.

Calcita, CaCO_3 , es generalmente la parte menos valiosa del conjunto que engloba a otros minerales de interés industrial, por ello, considerada como acompañante de celestina, constituye la ganga que es preciso separar antes del beneficio industrial de la otra especie mineral.

Por esta razón, es de extraordinario interés el conocimiento de la respuesta a la flotación de este mineral en las mismas condiciones experimentales que se han investigado para celestina, descritas en el

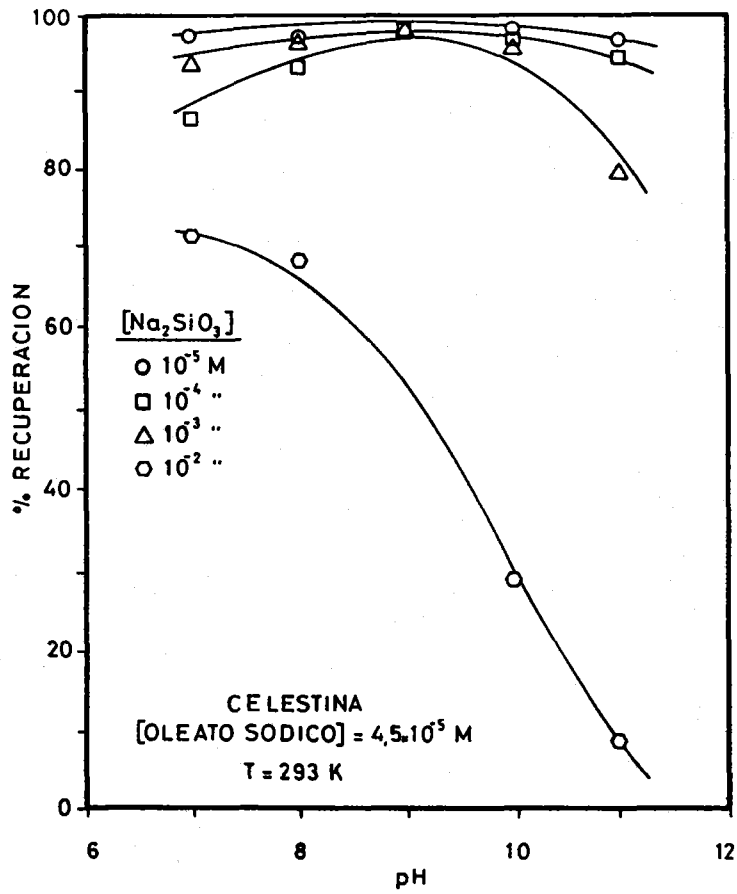


Figura 4.92

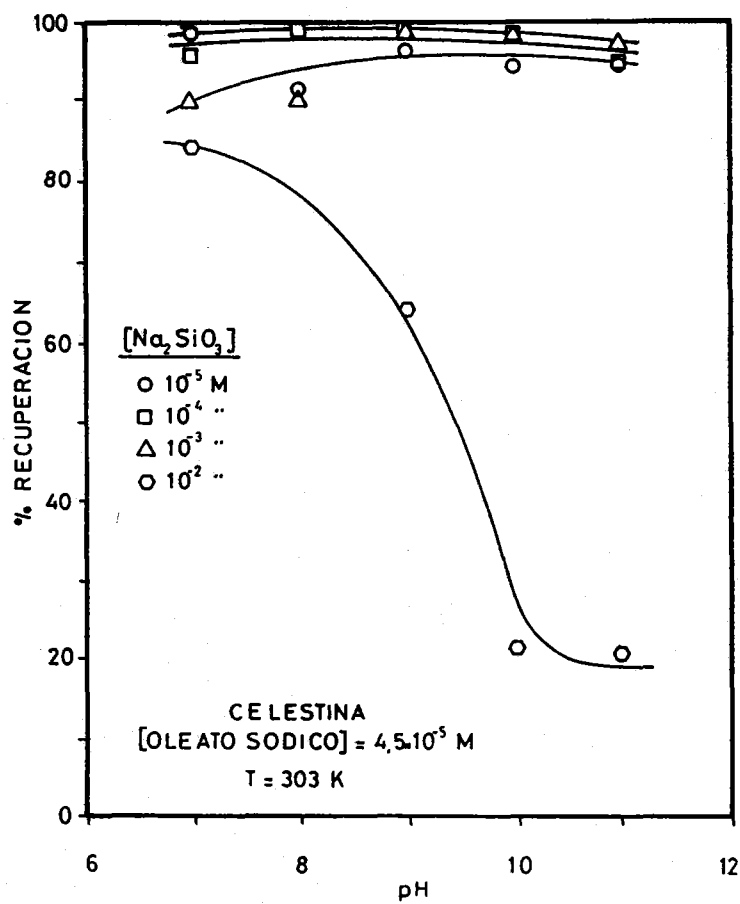


Figura 4.93

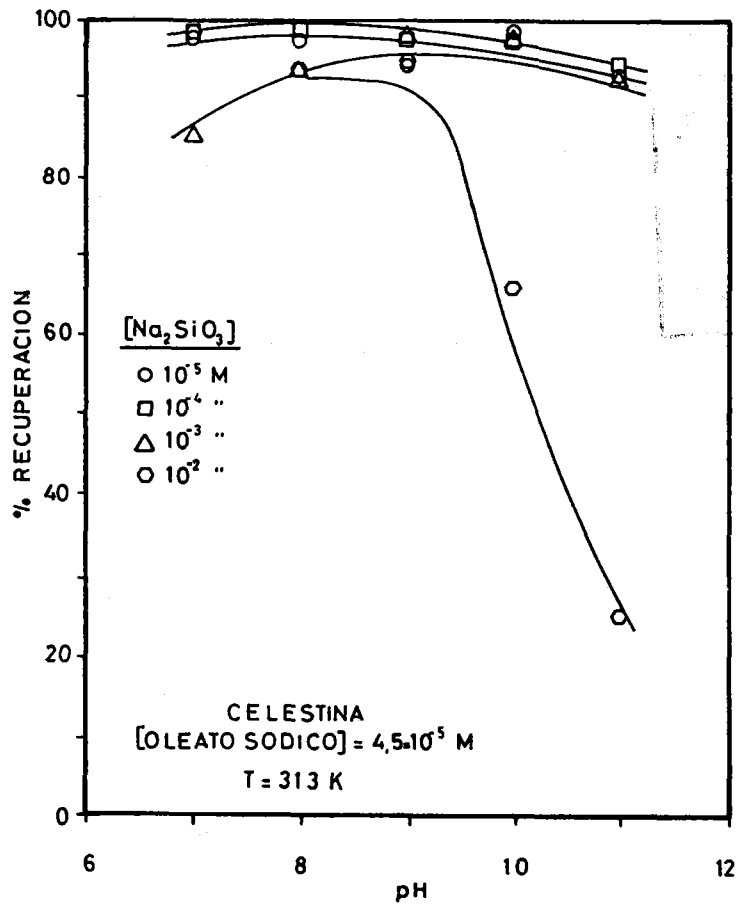


Figura 4.94

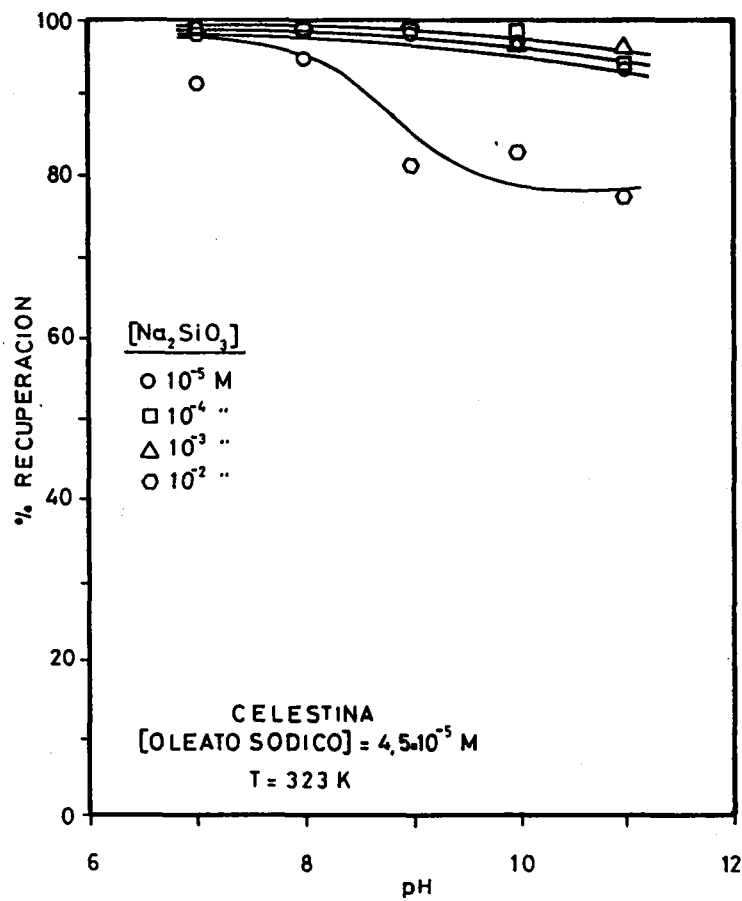


Figura 4.95

apartado 4.2.2 de esta Memoria.

En las Figuras 4.96 a 4.99 se ha representado el porcentaje de recuperación de calcita en función del pH para concentraciones de oleato sódico de $1,4 \cdot 10^{-6}$ a $1,4 \cdot 10^{-5}$ M y temperaturas comprendidas entre 293 y 323 K. De ellas se deduce que, para las tres primeras concentraciones de oleato sódico, el mineral no se recupera por flotación ni modificando el pH del baño ni incrementando la temperatura del mismo, ya que en ningún caso se supera el 10% de recuperación.

Sin embargo, cuando el oleato sódico se encuentra a una concentración de $1,4 \cdot 10^{-5}$ M, Figura 4.99, los resultados obtenidos muestran que puede pasarse de un porcentaje de recuperación inferior al 10% para temperatura de 293 K hasta uno superior al 95% al aumentar la temperatura hasta 323 K.

La mayor parte de las referencias de investigadores que han flotado calcita con oleato sódico a temperatura de 293 K, Sorensen (1973), Mishra (1982), Pugh y Stenius (1985), Hernáinz y Gálvez (1989 a) y Hernáinz y Calero (1992), muestran que existe una concentración de oleato sódico muy crítica por debajo de la cual la recuperación del mineral desciende muy rápidamente, mientras que por encima de ella la recuperación es prácticamente del 100%. No obstante los valores de esta concentración crítica difieren notablemente entre sí, pues mientras Sorensen (1973) la señala a $6 \cdot 10^{-6}$ M, Mishra (1982) lo hace a $2 \cdot 10^{-5}$ M, Pugh y Stenius (1985) requieren $4 \cdot 10^{-4}$ M, mientras que Hernáinz y Gálvez (1989 a) necesitan concentraciones de oleato sódico superiores a $1 \cdot 10^{-4}$ M.

En principio pueden sorprender estas diferencias tan elevadas, sin embargo Hanna y Somasundaran (1976), en un profundo estudio sobre diversos minerales, muestran que la diferencia entre la flotación de

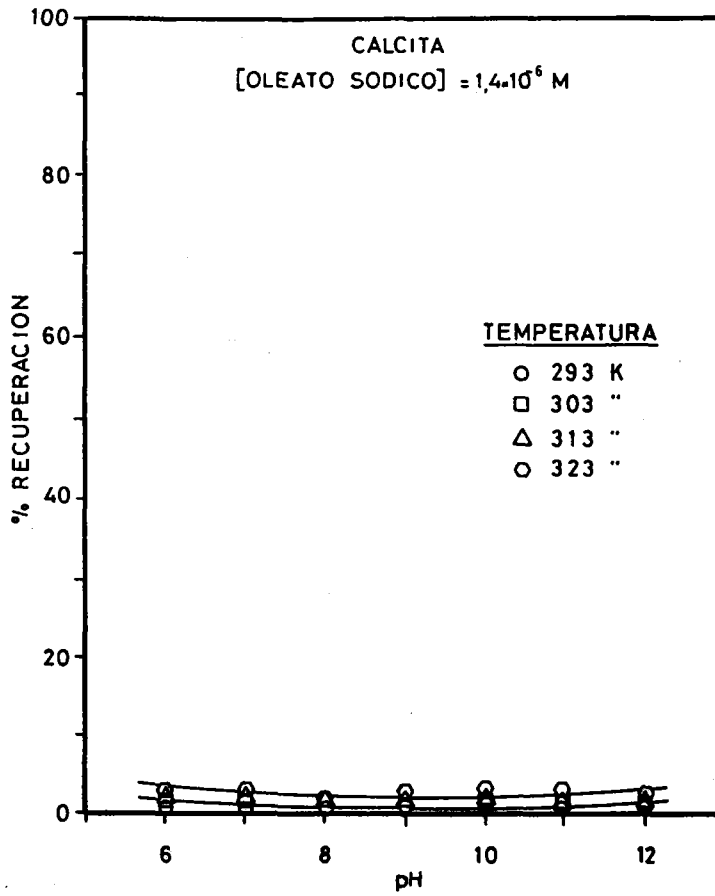


Figura 4.96

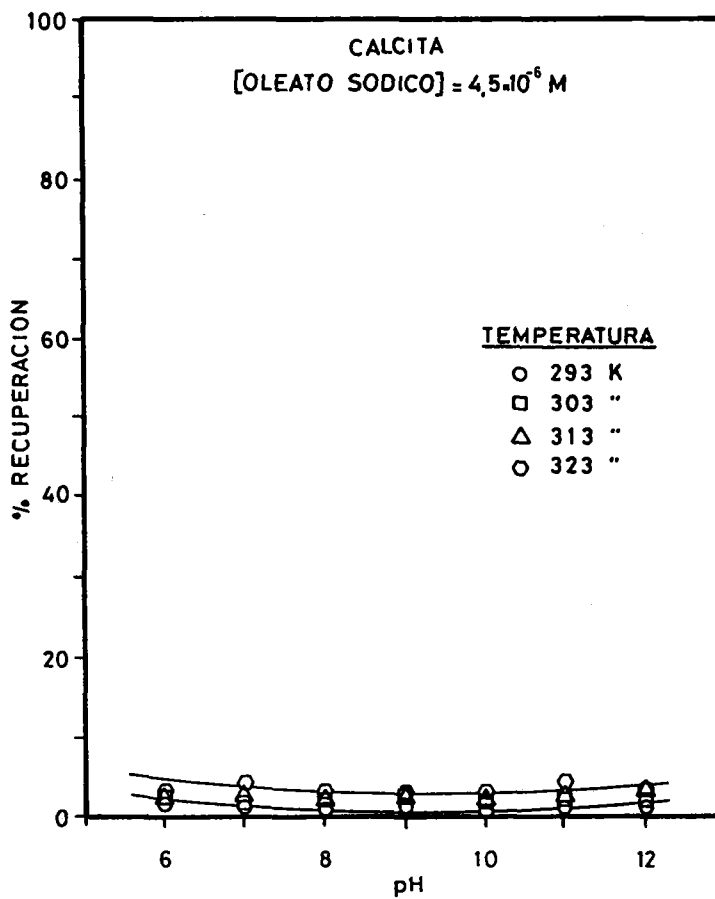


Figura 4.97

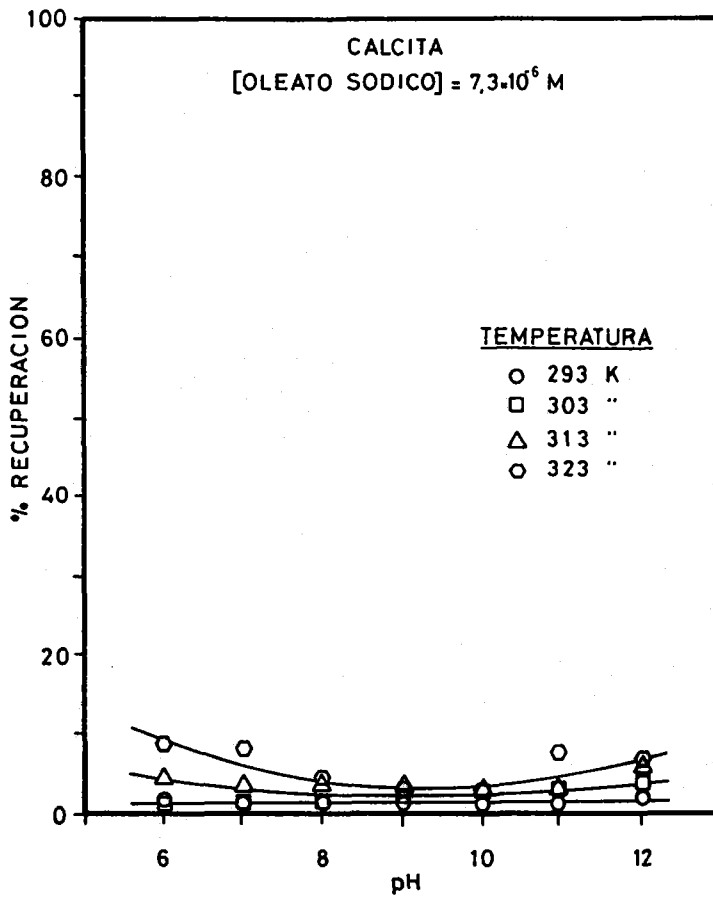


Figura 4.98

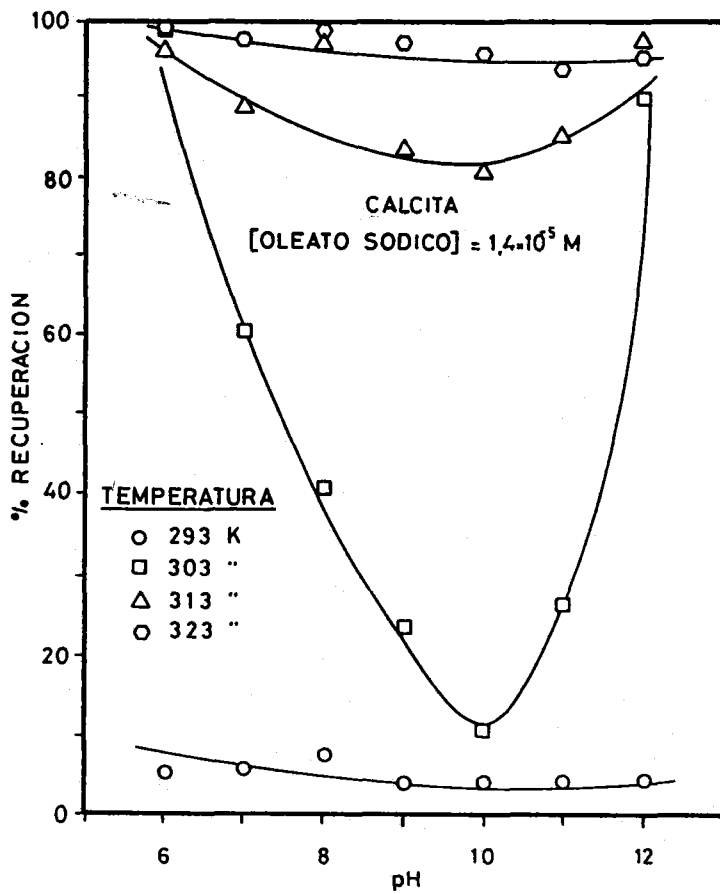


Figura 4.99

distintos minerales calcio, (calcita, fluorita, scheelita, apatito, etc.) puede no ser tan grande como la que aparece en muestras de una misma especie procedente de diferentes yacimientos. En este sentido, Hernáinz y Gómez (1986) indican la existencia de una variable, posiblemente relacionada con la génesis del mineral, hasta ahora sin cuantificar, que influye de manera considerable en la respuesta de los minerales a la flotación.

En cualquier caso, la máxima concentración de oleato sódico usada para esta serie de experimentos de $1,4 \cdot 10^{-5}$ M se encuentra por debajo de la mayoría de las concentraciones críticas antes citadas, por lo que los resultados para la recuperación de calcita muestran escasa o nula flotación del mineral. Sin embargo el que un aumento en la temperatura del baño pueda elevar la recuperación hasta valores superiores al 95%, indica, por una parte, que $1,4 \cdot 10^{-5}$ M es una concentración próxima a la señalada como crítica, y, por otra, que la temperatura, como ocurría con celestina, es una variable que afecta sensiblemente a la concentración del mineral por flotación.

Comparando estos resultados con los obtenidos en el sistema celestina/oleato sódico en ausencia de depresor (apartado 4.2.1) se deduce que, a 293 K, concentración de oleato sódico inferior a la considerada como próxima a la crítica para calcita pero a la vez suficiente para celestina, como $1,4 \cdot 10^{-5}$ M p. e., y pH comprendido entre 8 y 10, podría efectuarse la separación entre ambos minerales mediante una única operación de flotación. Sin embargo, los experimentos que se han efectuado recientemente en este sentido, Hernáinz y Calero (1992), muestran que en la flotación conjunta de ambos minerales no hay diferencias en la respuesta de celestina y calcita en un amplio margen de concentraciones de oleato que incluye al empleado en este trabajo. De todo ello, se desprende la existencia de una interacción entre los

minerales y el oleato sódico que afecta profundamente a los resultados que se obtienen en la flotación de ambos por separado.

Los resultados encontrados para calcita, a diferencia de los obtenidos para celestina, indican escasa o nula relación entre el mínimo de tensión superficial del baño y la máxima recuperación del mineral, aunque si se pone de manifiesto que el efecto de disminución en la tensión superficial por el incremento de la temperatura, coincide con la mejora del porcentaje de recuperación sobre todo a $1,4 \cdot 10^{-5}$ M de oleato sódico. Así mismo, la modificación en el pH, en la mayor parte de los casos, establece diferencias apreciables en la concentración de calcita.

4.2.3.1 Efecto del quebracho como depresor

Para comprobar el efecto depresor del quebracho se han seleccionado dos concentraciones de oleato sódico: $1,4 \cdot 10^{-5}$ y $4,5 \cdot 10^{-5}$ M; la primera corresponde a la mayor de las concentraciones comentadas en el apartado anterior, y la segunda es una concentración tres veces superior con objeto de elevar el porcentaje de recuperación de calcita y así poner mejor de manifiesto la acción depresora del quebracho. Se ha prescindido de las concentraciones inferiores al ser despreciables los porcentajes de recuperación del mineral.

En las Figuras 4.100 a 4.105 se encuentran representados los resultados obtenidos. Puede apreciarse que a 293 K para una concentración de oleato $1,4 \cdot 10^{-5}$ M la flotación de calcita es despreciable, como era de esperar, tanto en ausencia de depresor como con cualquiera de las concentraciones del mismo usadas. Al aumentar la temperatura se muestra la efectividad de la acción depresora del agente ya que tanto

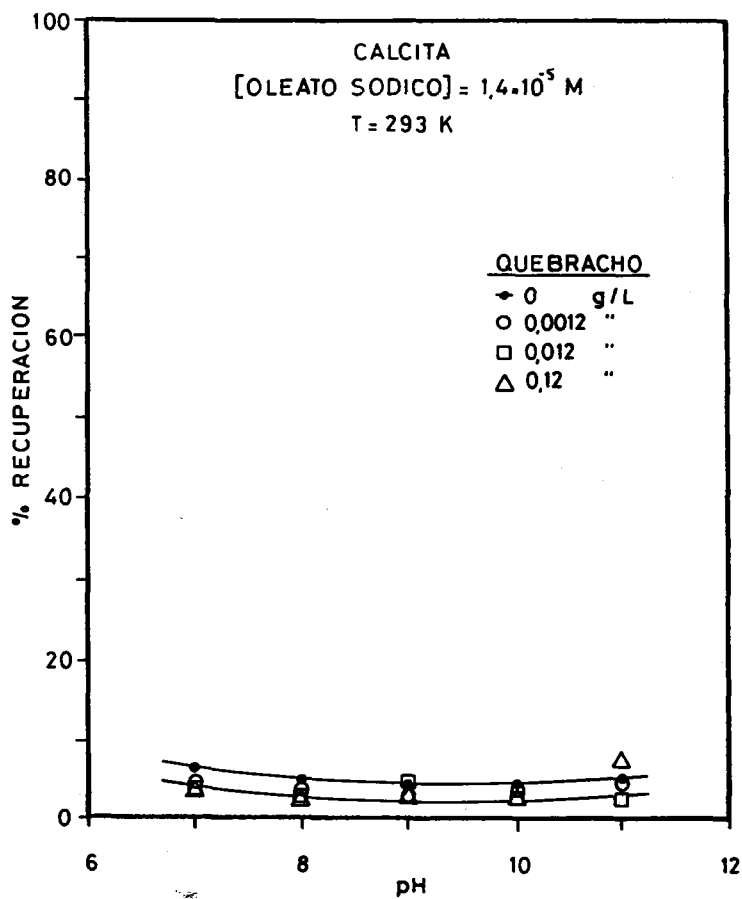


Figura 4.100

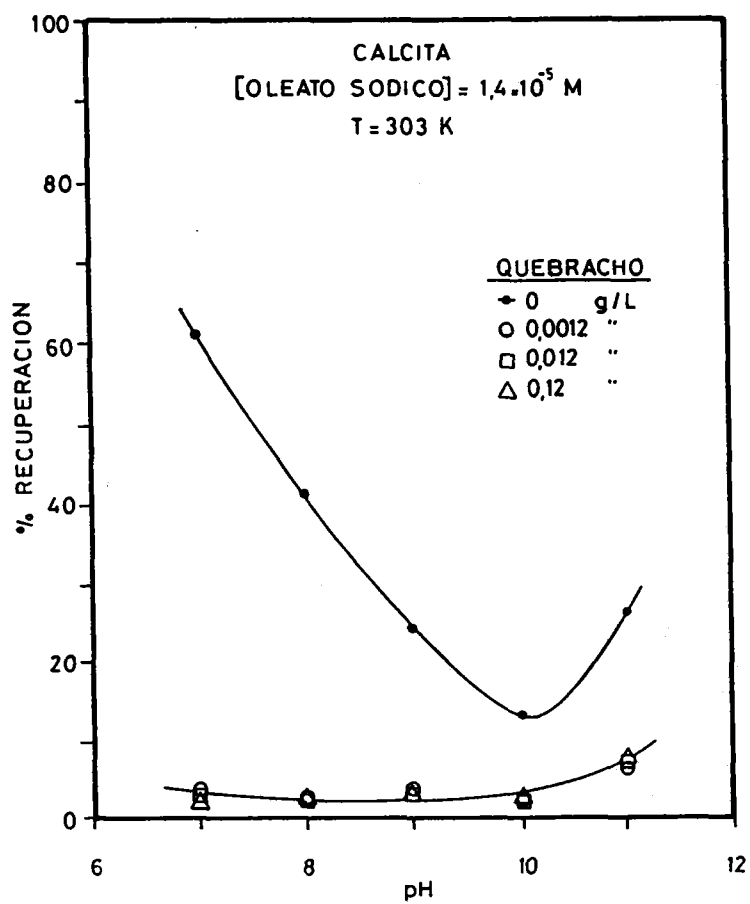


Figura 4.101

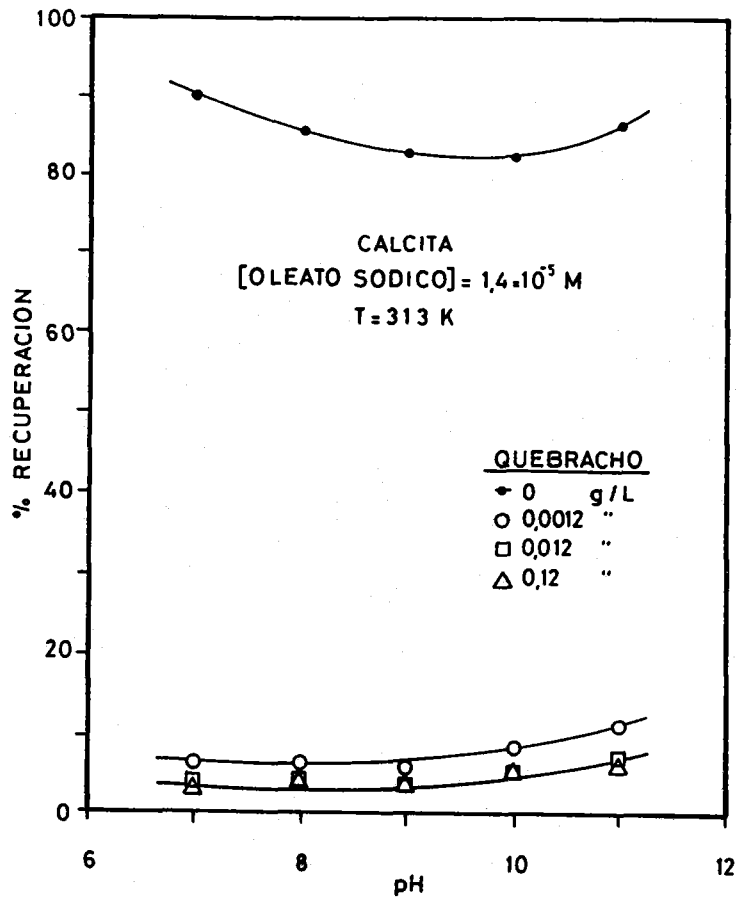


Figura 4.102

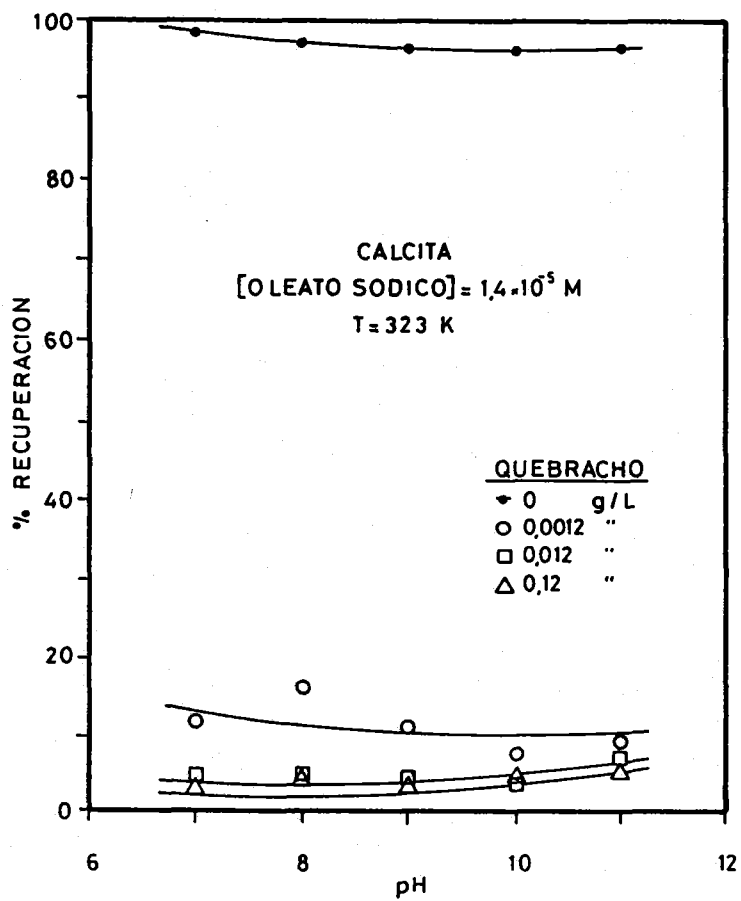


Figura 4.103

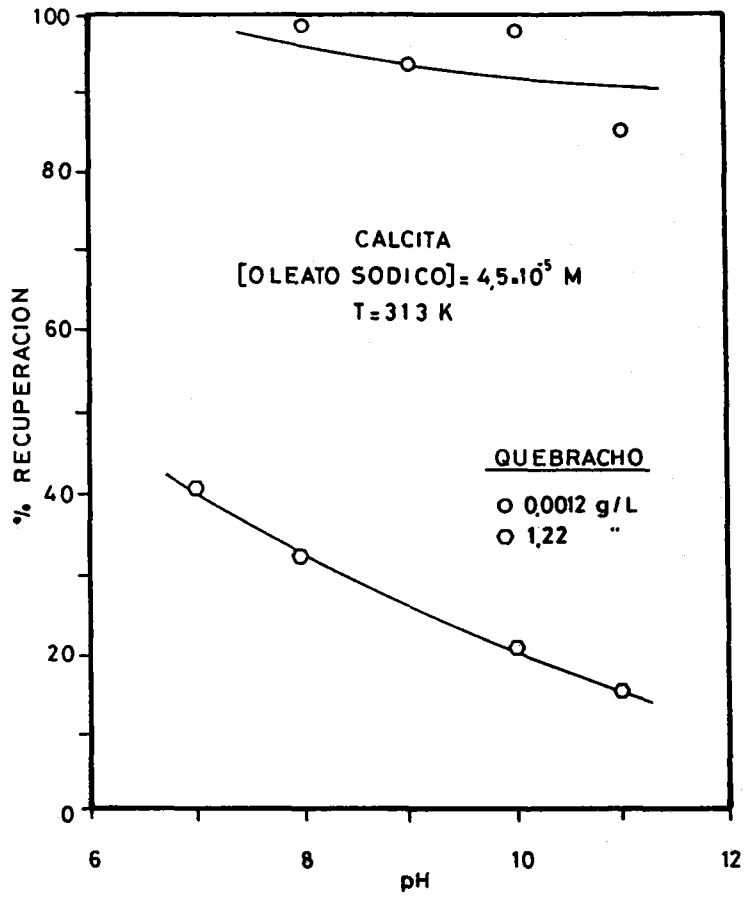


Figura 4.104

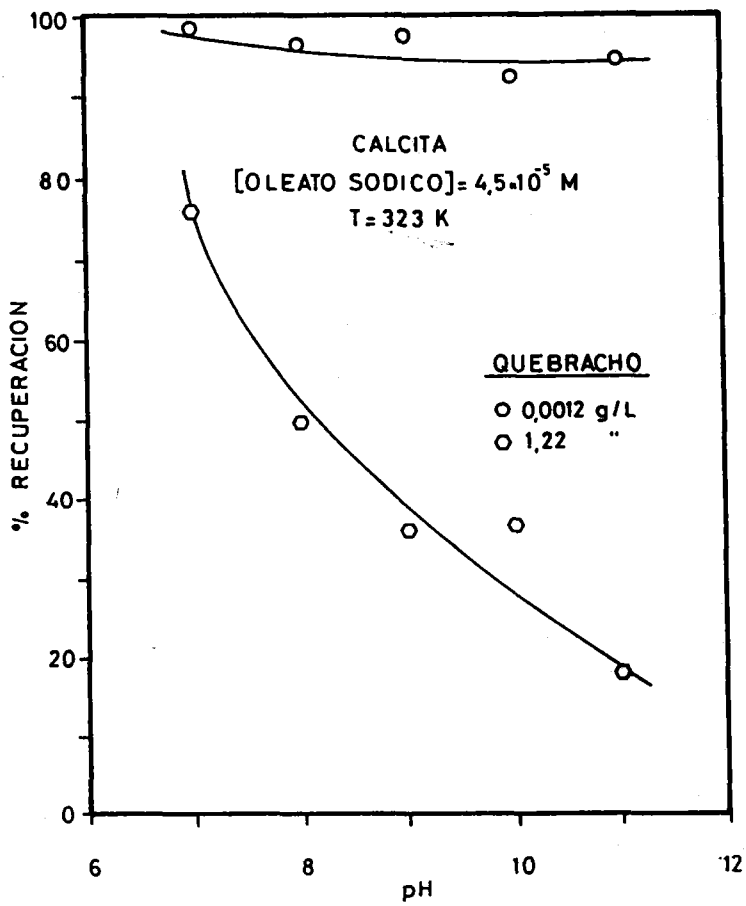


Figura 4.105

a 303 como a 313 y 323 K el mineral queda totalmente deprimido para las tres concentraciones de quebracho empleadas, siendo el efecto más significativo a 323 K pues en ausencia de quebracho las recuperaciones tienen un valor superior al 95% en todos los casos.

El efecto del pH es relativamente poco importante en la acción depresora del quebracho para concentraciones bajas de colector, aunque a $4,5 \cdot 10^{-5}$ M de oleato sódico la depresión es más efectiva en medios marcadamente alcalinos sobre todo con la concentración de quebracho de 1,22 g/L, Figuras 4.104 y 4.105.

Es interesante señalar que en una investigación anterior, Gálvez (1987), usando el mismo mineral y temperatura ambiente, se encontró una ligera mejoría en el efecto depresor del quebracho en circuitos ácidos, lo que básicamente coincide en casi todos los casos con lo representado en las Figuras 4.100 a 4.103. Sin embargo, a concentraciones superiores y temperaturas más altas se invierte el efecto depresor resultando mayor la acción en medios alcalinos, como se ha visto anteriormente.

En líneas generales, se deduce que calcita puede ser deprimida con facilidad por la acción del quebracho y que un aumento en la concentración del depresor aumenta el efecto del mismo en todos los casos, lo que coincide fundamentalmente con los resultados obtenidos por Yongxin y Changgen (1983) que, operando con una concentración de oleato sódico elevada, $1,3 \cdot 10^{-3}$ M, encuentran que con 0,1 g/L de quebracho se recupera 85% de calcita; con 0,2 g/L el 45% y con 0,4 g/L menos del 10%.

También Iskra y col. (1973) y Kosla y Biswas (1985) encuentran similares resultados en la acción del quebracho sobre calcita, indicando que el mineral puede ser fácilmente deprimido por este depresor

y por otros taninos. Por otra parte Kosla y Biswas (1985) explican la acción depresora del quebracho como una competencia entre el mismo y el agente colector, oleato sódico, para fijarse en la superficie de calcita, pudiendo darse un desplazamiento del tanino por el colector.

Finalmente, si se comparan los resultados obtenidos con calcita y con celestina se deduce que el quebracho es un depresor no selectivo para ambas, ya que actúa enérgicamente sobre las dos especies por lo que puede resultar problemático su empleo en la separación real entre ambos minerales; sin embargo, un factor a tener en cuenta es la concentración de agente colector (oleato) a usar, pues a bajas proporciones de dicho agente y de depresor podrían separarse estas especies minerales mediante flotación, siempre que no existiera algún efecto adicional por el hecho de encontrarse juntos durante la operación, como podría ser la competencia en la adsorción de colector y fijación de depresor.

4.2.3.2 Efecto del metasilicato sódico como depresor

El metasilicato sódico es el depresor de minerales no sulfuros más usados en la actualidad, Hanna y Somasundaran (1976), Mishra (1982), y Yongxin y Changgen (1983). Se ha estudiado su efecto depresor sobre calcita utilizando las mismas concentraciones de modificador y de colector, así como el mismo margen de temperaturas y pHs que en el apartado anterior.

Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 4.106 a 4.111. Para $1,4 \cdot 10^{-5}$ M de oleato y 293 y 303 K los porcentajes de recuperación son prácticamente coincidentes con los obtenidos con quebracho, Figuras 4.100 y 4.101, más por la escasa flotación de calcita en

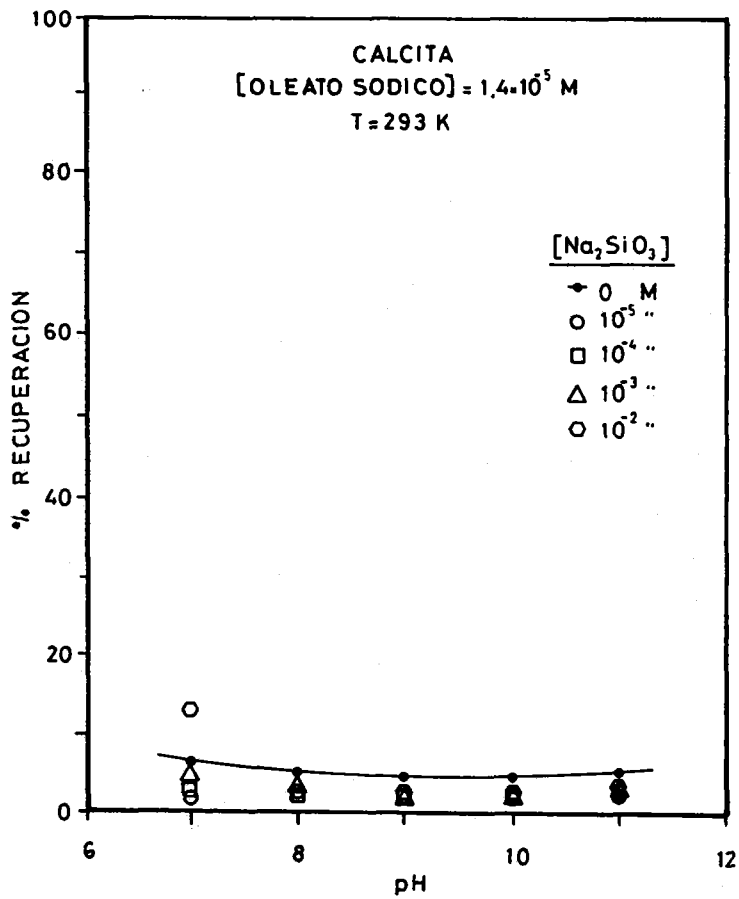


Figura 4.106

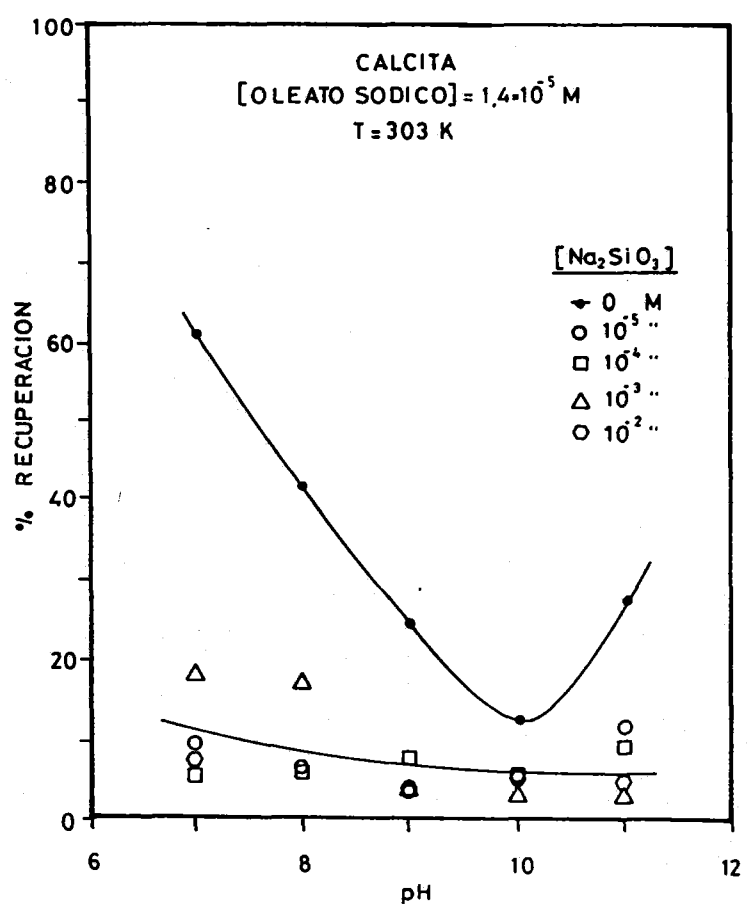


Figura 4.107

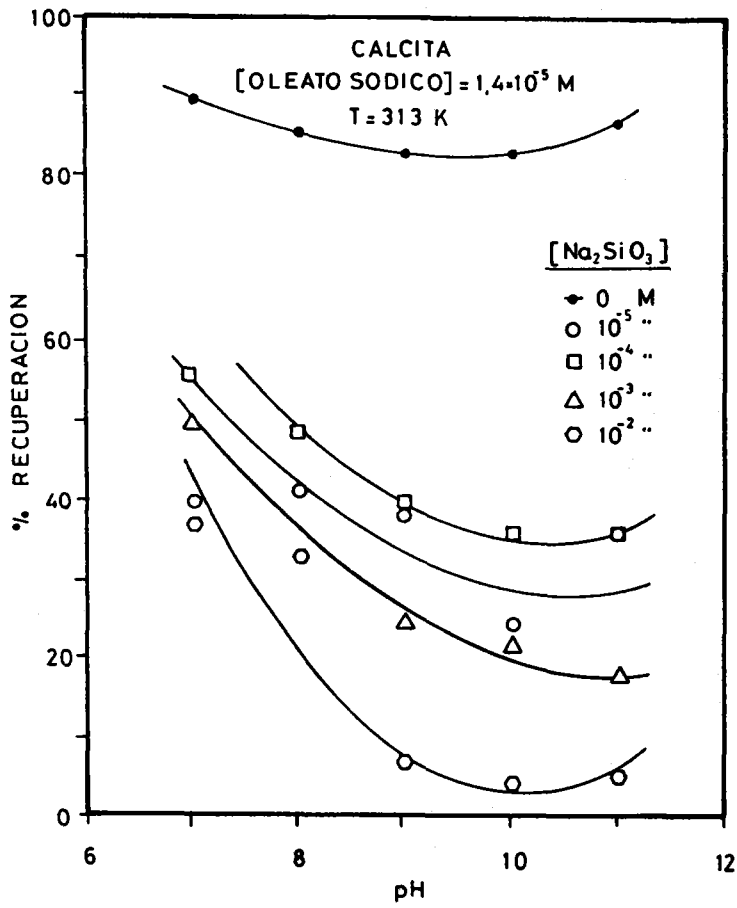


Figura 4.108

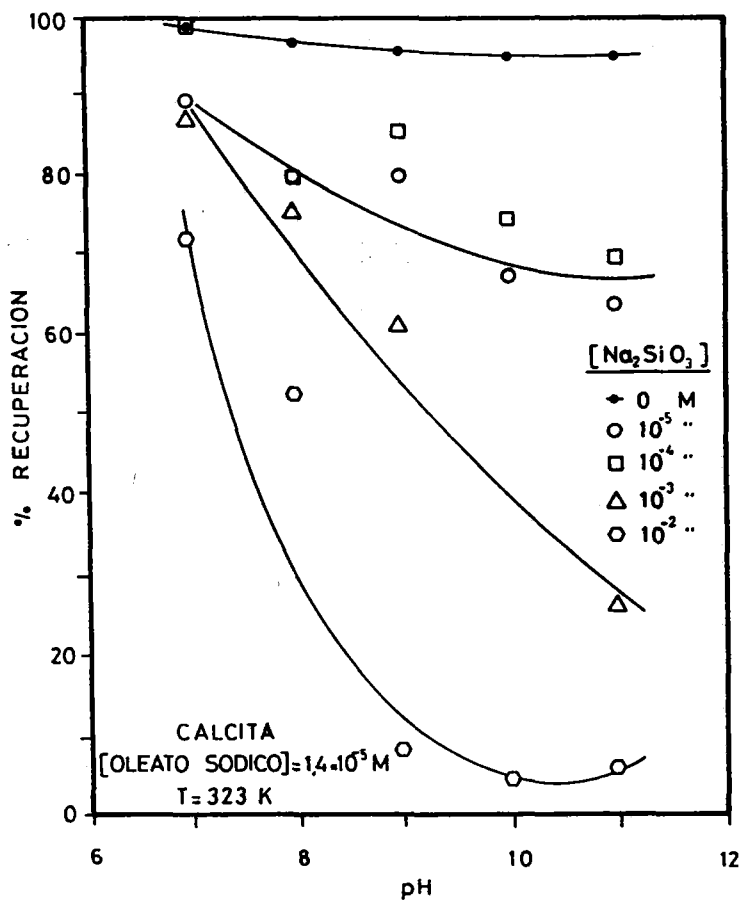


Figura 4.109

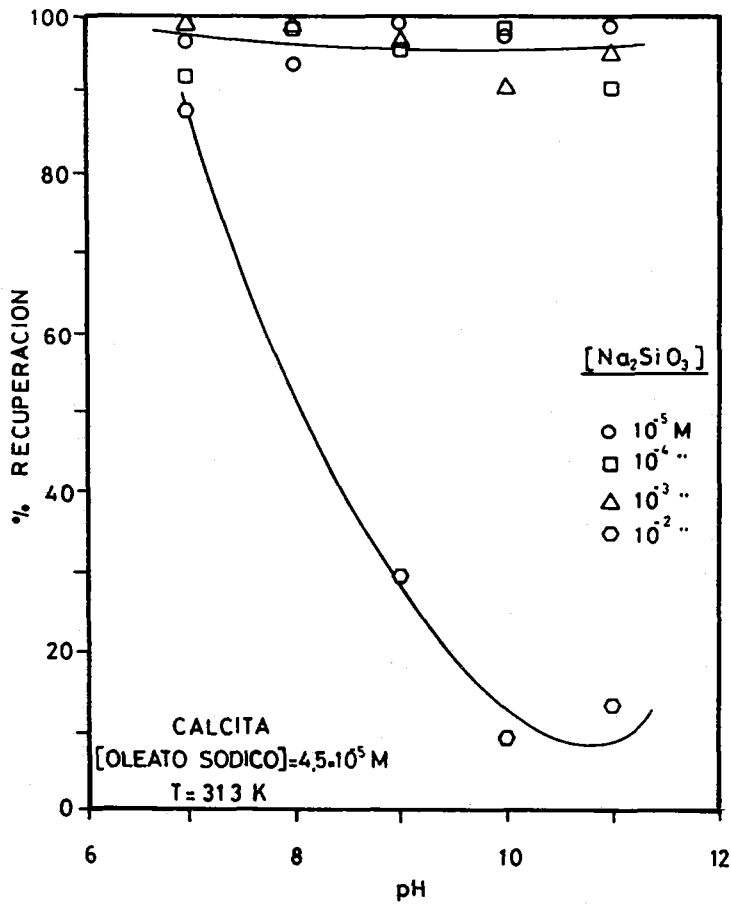


Figura 4.110

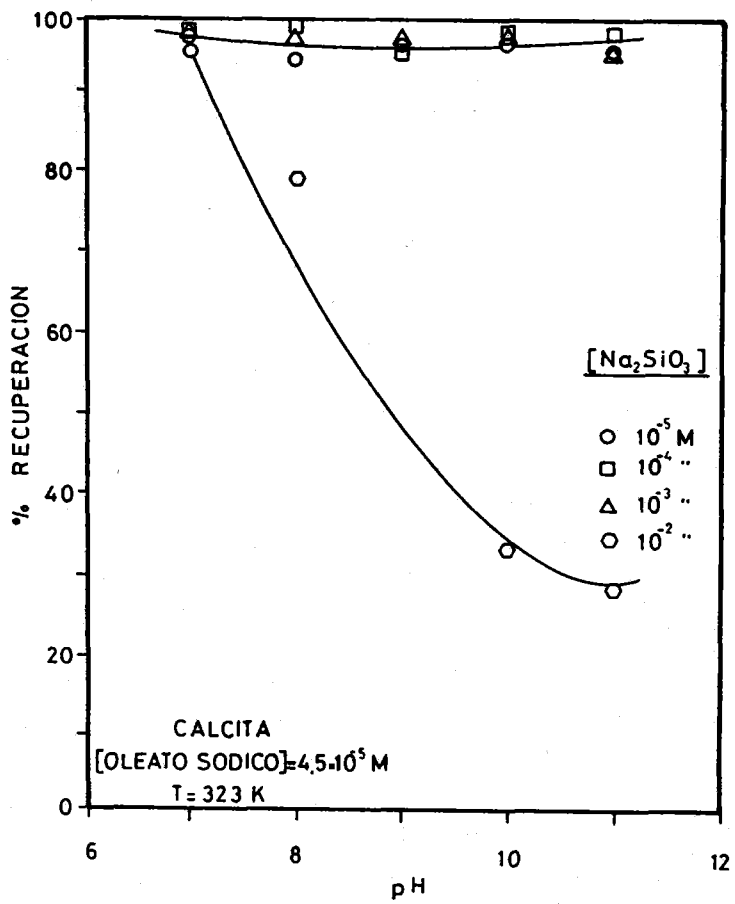


Figura 4.111

estas condiciones, y en ausencia de depresor, que por la intensidad en la acción de quebracho y metasilicato. En efecto, a 313 K si se han encontrado diferencias sensibles entre los dos agentes, ya que mientras quebracho deprimía totalmente a calcita a todas las concentraciones ensayadas (Figura 4.102) metasilicato sólo lo hace completamente a concentraciones de 10^{-2} M y pH superior a 9 (Figura 4.108). Para este agente, a medida que disminuye su concentración el efecto depresor se hace menor, sobre todo en medios neutros en los que pueden encontrarse porcentajes de recuperación de calcita próximos al 60% (10^{-4} M de metasilicato) frente a un 90% en ausencia de silicato.

Al aumentar la temperatura a 323 K la acción cualitativa del metasilicato se mantiene aunque la depresión por su presencia disminuye ligeramente, en el sentido de hacerse menores las diferencias entre mineral flotado en ausencia y presencia del depresor, sobre todo a bajas concentraciones del mismo y pHs 7-8. No obstante, el efecto depresor es muy fuerte para concentraciones de 10^{-2} M y pH superior a 9.

Desde el punto de vista del mecanismo de acción depresora del metasilicato sódico sobre calcita, Mishra (1982) sugiere que la adsorción del Na_2SiO_3 sobre la superficie del mineral, negativamente cargada a pH básico, sea debida a puentes de hidrógeno ya que los iones del depresor también tienen cargas negativas por lo que serían repelidos por una superficie de igual signo.

Por otra parte, Yongxin y Changgen (1983), usando metasilicato sódico, encuentran a 293 K resultados parecidos a los comentados, si bien hallan que a pHs 9-10 el efecto depresor del mismo desaparece casi totalmente. La diferencia con nuestros resultados es sin duda debida a que dichos investigadores emplean una concentración de oleato

sódico de $1,31 \cdot 10^{-3}$ M, que es aproximadamente cien veces mayor que la empleada en estas pruebas; en estas condiciones el efecto depresor del agente disminuye considerablemente tal y como se viene poniendo de manifiesto repetidamente en esta Memoria. Kang Moon (1973) y Hernáinz y Gálvez (1990) encuentran resultados similares en la flotación, a temperatura ambiente, de calcita con estos mismos agentes.

Al elevar la concentración de oleato a $4,5 \cdot 10^{-5}$ M, Figuras 4.110 y 4.111 se aprecia claramente que el efecto depresor de metasilicato sódico desaparece en tres de las cuatro concentraciones ensayadas, pues sólo a 10^{-2} M, y sólo en algunos casos, actúa como agente depresor de calcita, aunque de forma más atenuada por el efecto de la temperatura.

Comparando los resultados obtenidos con metasilicato sódico sobre calcita con los hallados con celestina, en idénticas condiciones experimentales, Figuras 4.90 a 4.95, se desprende que este colector es más activo sobre calcita que sobre celestina, sobre todo a concentraciones altas de depresor, dependiendo su acción de la concentración de oleato sódico que se emplee. En este sentido parece que el metasilicato sódico pudiera ser recomendable para la separación de ambos minerales usando bajas concentraciones de agente colector.

4.2.4 LAURIL SULFATO SÓDICO COMO COLECTOR EN LA FLOTACIÓN DE CELESTINA. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA, pH Y CONCENTRACIÓN DEL AGENTE.

Como ya se ha indicado en el apartado 4.2.2 de esta Memoria, los colectores de tipo ácido graso o carboxílicos son los comúnmente usados en la flotación de minerales del tipo semisolubles como fluorita,

barita, scheelita y celestina, aunque presentan el problema de su baja selectividad.

Recientemente ha cobrado un gran interés el empleo de ciertos colectores que, aunque menos efectivos que los ácidos grasos, parecen ser más adecuados para conseguir una mayor selectividad en la recuperación. Así, se han usado con éxito alquilsulfatos y sulfonatos en la recuperación de silicatos, Cases (1970) y Fuerstenau y Palmer (1976); óxidos, Degoul (1973), y también en el caso de sales semisolubles, Smani y col. (1975) y Cabrerizo (1986).

Así mismo, Dudenhov y col. (1980) indican que con estos colectores se flotan bien un considerable número de minerales: baritina, fluorita, calcita, minerales de estroncio y plomo, etc. También expresan que la selectividad se logra eligiendo el valor de pH y depresores adecuados. Sin embargo, de acuerdo con estos investigadores, las propiedades de flotación de estos tensioactivos no han sido suficientemente estudiadas hasta el momento.

Por ello, en este trabajo, con objeto de aportar información sobre la flotación de celestina con tensioactivos iónicos del tipo alquilsulfato ($R-O-SO_3M^+$), se han realizado una serie de experimentos sobre el mineral usando como colector lauril sulfato sódico (dodecil sulfato sódico o SDS) en condiciones similares a las empleadas para el oleato sódico.

En este sentido, experimentos previos pusieron de manifiesto que son necesarias concentraciones de SDS más elevadas que las empleadas con oleato sódico para conseguir mostrar el carácter colector del tensioactivo; por este motivo el margen de concentraciones que se ha usado para este agente ha sido el comprendido entre $1,4 \cdot 10^{-5}$ a 10^{-3} M, manteniéndose las demás variables operatorias en los mismos valores

que se fijaron con oleato sódico.

En las Figuras 4.112 a 4.115 se han representado los porcentajes de recuperación de celestina frente al pH para las concentraciones de lauril sulfato sódico antes indicadas. En dichas figuras se han representado solamente los resultados encontrados a 293 y 323 K, mínima y máxima de las temperaturas usadas, puesto que es escasa la influencia de esta variable sobre la flotación del mineral, como puede fácilmente deducirse de las observaciones de dichas figuras.

Para la concentración $1,4 \cdot 10^{-5}$ M de SDS, tanto a 293 como a 323 K, la recuperación del mineral es prácticamente nula ya que los porcentajes de recuperación son casi siempre inferiores al 5%. Estos resultados contrastan con los obtenidos con oleato sódico a esta misma concentración o incluso a concentraciones inferiores (apartado 4.2.2 de esta Memoria), en la que las recuperaciones del mineral eran importantes a la vez que mejoraban sensiblemente con el aumento en la temperatura del baño.

A $1,4 \cdot 10^{-4}$ M, se han obtenido porcentajes de recuperación del mineral bastante significativos a pH=2 (~80% de recuperación), sin embargo, a medida que se eleva el pH del baño decrece la flotación del mineral muy rápidamente para hacerse escasa a pH=12 (<20%). Así mismo, el aumento de 30 grados en la temperatura del baño no aporta mejora alguna en ninguno de los casos.

Resultados similares a los comentados fueron encontrados por Cabrerizo (1986) usando concentraciones de SDS comprendidas entre 10^{-6} y $5 \cdot 10^{-4}$ M a 293 K, ya que a 10^{-6} M de colector el mineral no flota (recuperaciones <5%) y por encima de esta concentración obtiene porcentajes de recuperación superiores al 80%, que disminuyen hasta un 30% a pH=12 a medida que aumenta el pH del baño de flotación.

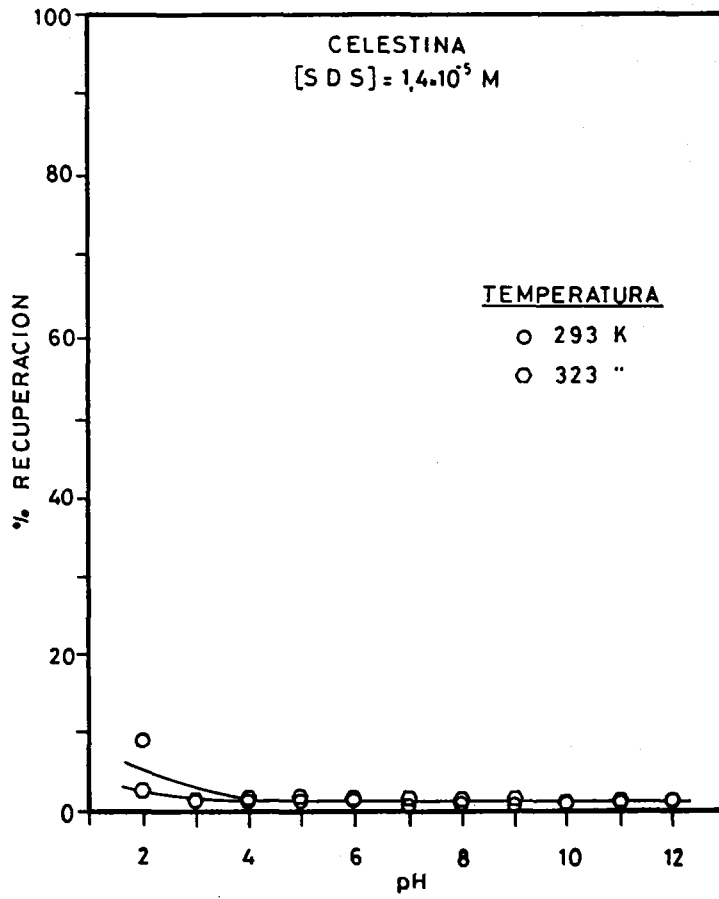


Figura 4.112

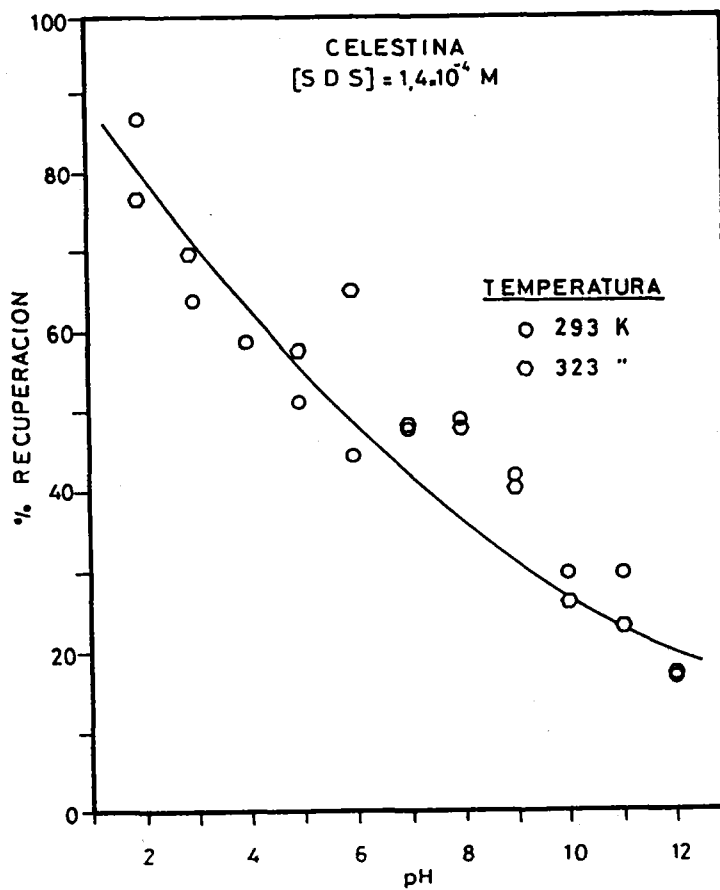


Figura 4.113

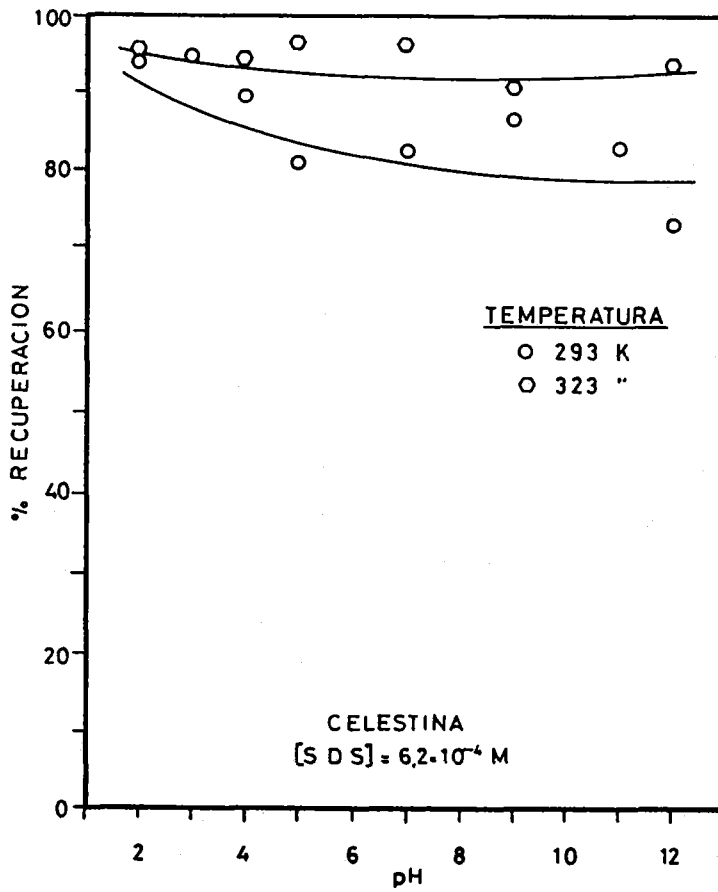


Figura 4.114

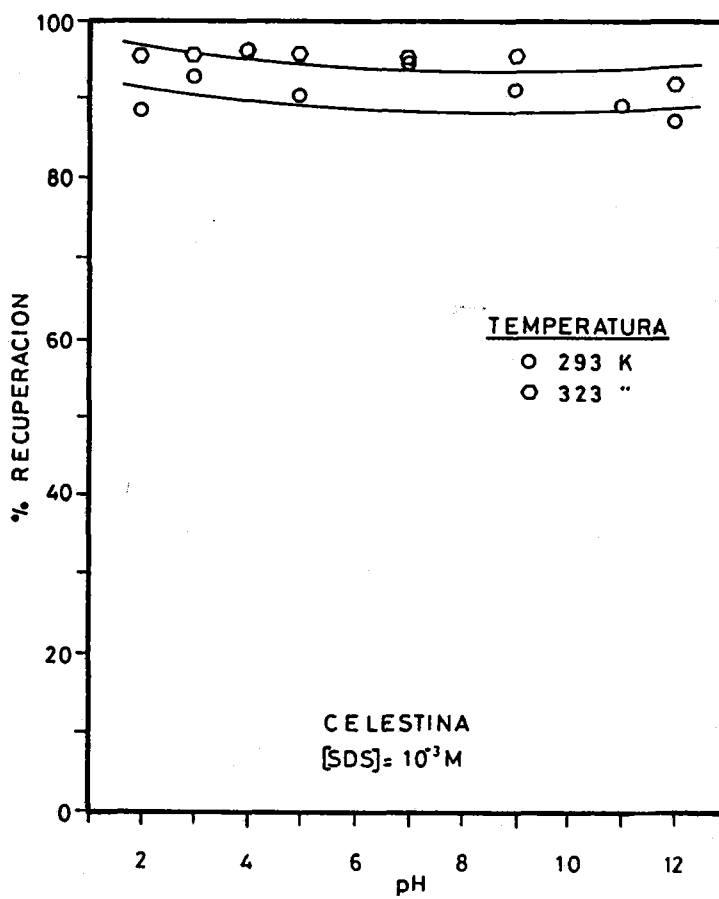


Figura 4.115

Para concentración de SDS de $6,2 \cdot 10^{-4}$ M, los porcentajes de recuperación de celestina mejoran sensiblemente, sobre todo a pHs ácidos. Igualmente, un aumento en la temperatura mejora ligeramente la acción colectora de dodecil sulfato sódico. Resultados análogos se obtienen para 10^{-3} M, Figura 4.115, aunque aquí el efecto de la temperatura se hace menos evidente, por conseguirse a 293 K unos porcentajes de recuperación muy altos (90%).

De todo ello se deduce que, por encima de una cierta concentración de SDS ($1,4 \cdot 10^{-4}$ M en este caso), el efecto del pH sobre la recuperación del mineral es de escasa importancia lo cual confirma, por otra parte, lo indicado por diversos investigadores, Roche (1973), Morales (1977), Hernáinz y Gómez (1986), que experimentando con otros sistemas, concluyen que para altas concentraciones de colector la recuperación de los sólidos se hace independiente del pH del baño de flotación.

Por otra parte, analizando el efecto que tiene la modificación del pH sobre la tensión superficial de las disoluciones de SDS (apartado 4.1.3 de esta Memoria) se puso de manifiesto que dicho parámetro se modifica sólo de forma muy ligera al variar el pH del medio y que, así mismo, un aumento en la temperatura del baño disminuye en la mayor parte de los casos la tensión superficial de la disolución, aunque el efecto sea poco importante. Por todo ello, también se encuentra para este colector, como se ha demostrado para el oleato sódico, una equivalencia entre los mínimos de tensión superficial y los máximos de recuperación por flotación de celestina, aunque en el caso del SDS dicha equivalencia no sea tan manifiesta como en el caso del oleato.

Teniendo en cuenta que celestina tiene una carga superficial con signo negativo en disoluciones de SDS por encima de $\text{pH}=2$, Cabrerizo

(1986), el encontrar los valores más altos en la recuperación del mineral en pHs ácidos es importante, desde el punto de vista del conocimiento de los mecanismos de adsorción sobre el sólido del agente. En este sentido, resulta evidente que la interacción predominante en la adsorción del SDS sobre la superficie de celestina es fundamentalmente de tipo químico, pues debido al signo de la carga de la cabeza polar del tensioactivo habría repulsión con la superficie mineral, por lo que la flotación del mismo caería bruscamente. Al no ocurrir así, se desprende que la interacción química es lo suficientemente fuerte como para inhibir, en un cierto intervalo de pH (2 a 5), la repulsión electrostática entre la cabeza polar del colector y la superficie de celestina.

Resultados parecidos, en cuanto a interacción de este tipo, han sido encontrados por Degoul (1973) en el sistema casiterita/SDS; Fuerstenau y Miller (1967) en el sistema calcita/SDS; Shergold (1972) en barita/SDS; y Cabrerizo (1986) en celestina/SDS. En general, Dudenhov y col. (1980), se admite que gran parte de los tensioactivos aniónicos se adsorben sobre la superficie de los minerales fundamentalmente mediante interacciones de tipo químico entre el agente y los cationes de la red cristalina del mineral.

4.2.4.1 Efecto del quebracho como depresor

En las Figuras 4.116 a 4.121 se han representado los porcentajes de recuperación de celestina frente al pH para concentraciones de colector y depresor comprendidas entre $1,4 \cdot 10^{-4}$ a 10^{-3} M y 0 a 1,22 g/L, respectivamente, a temperaturas de 293 y 323 K. Como puede observarse, el efecto depresor del quebracho sobre el mineral es considerable, sobre todo a concentraciones elevadas del mismo y $1,4 \cdot 10^{-4}$ M de

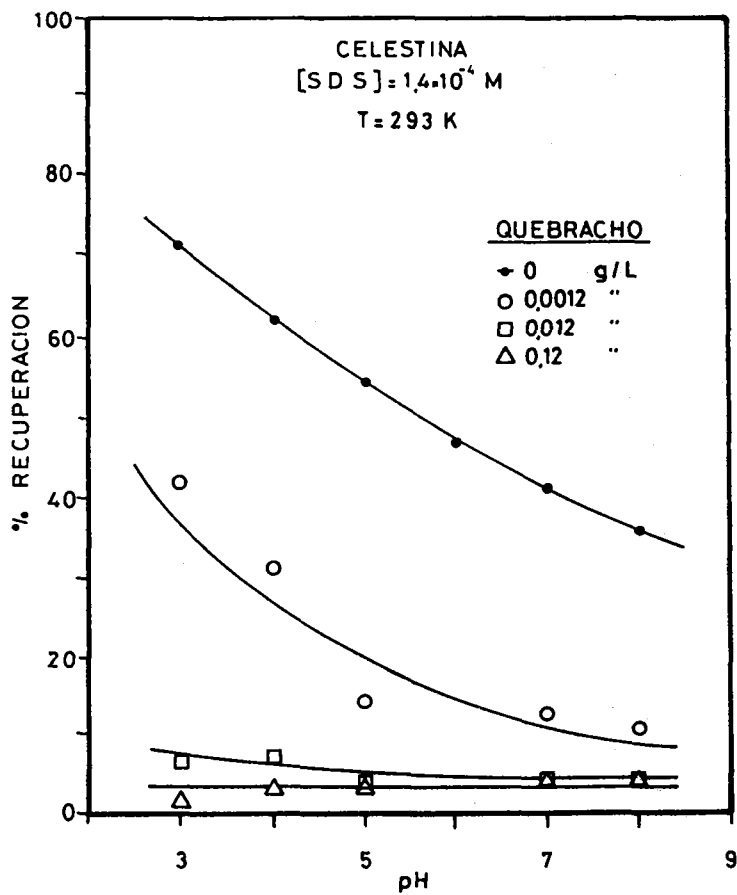


Figura 4.116

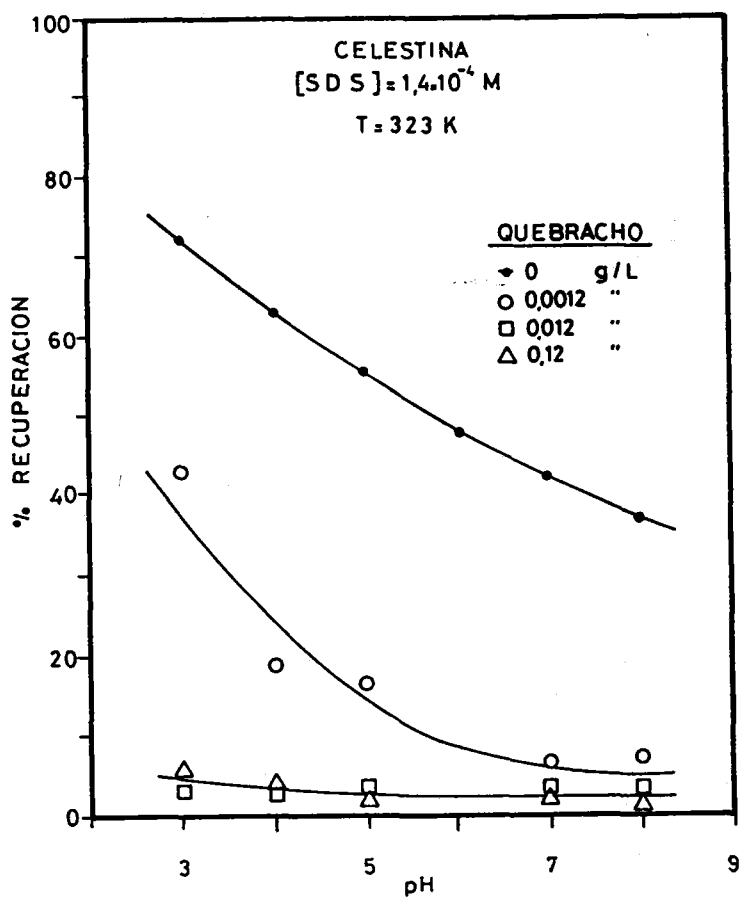


Figura 4.117

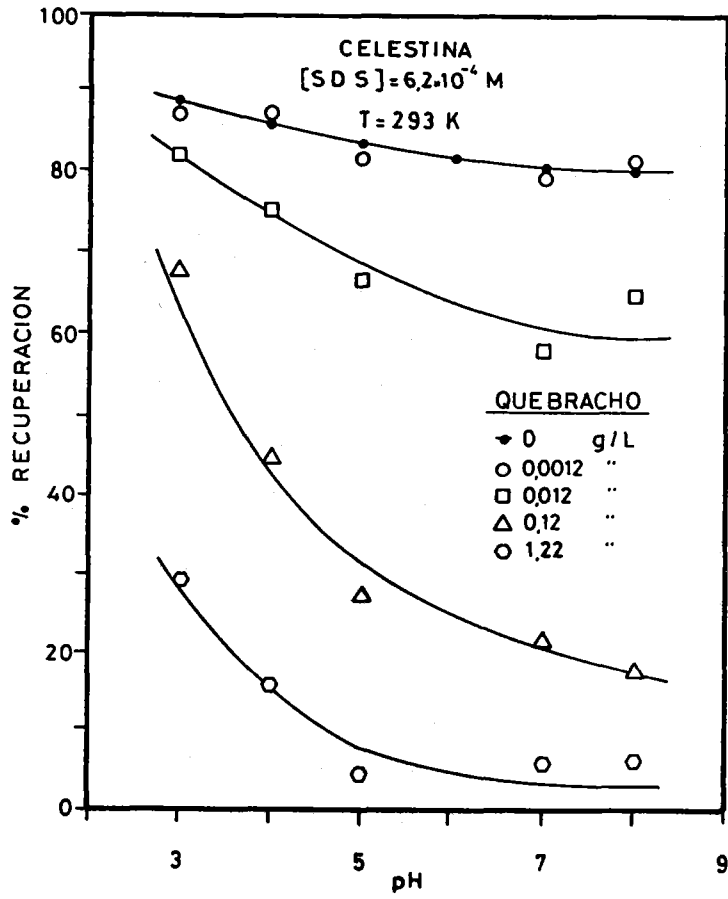


Figura 4.118

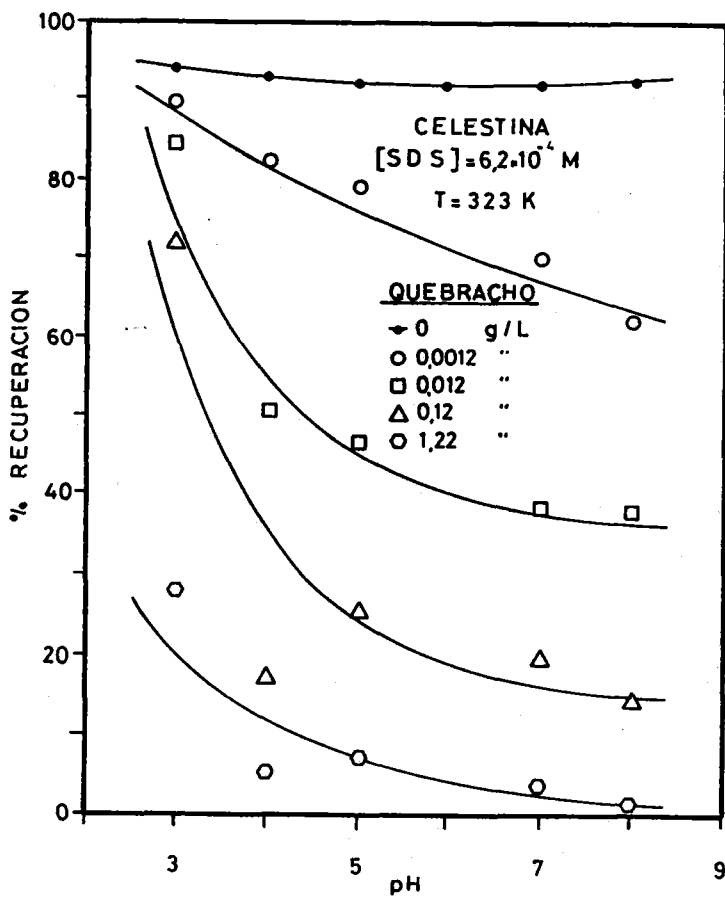


Figura 4.119

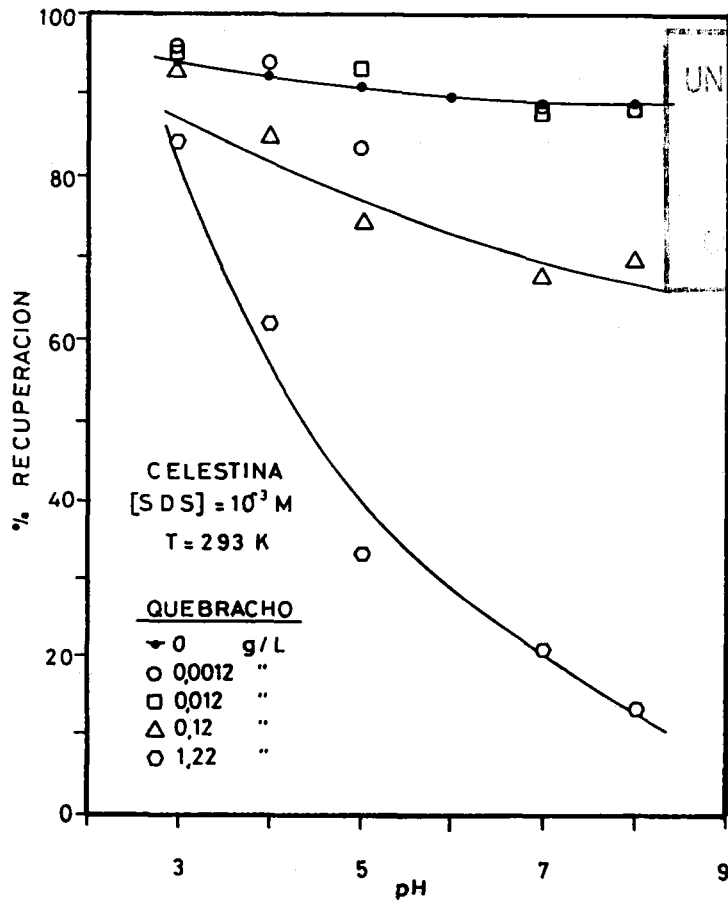


Figura 4.120

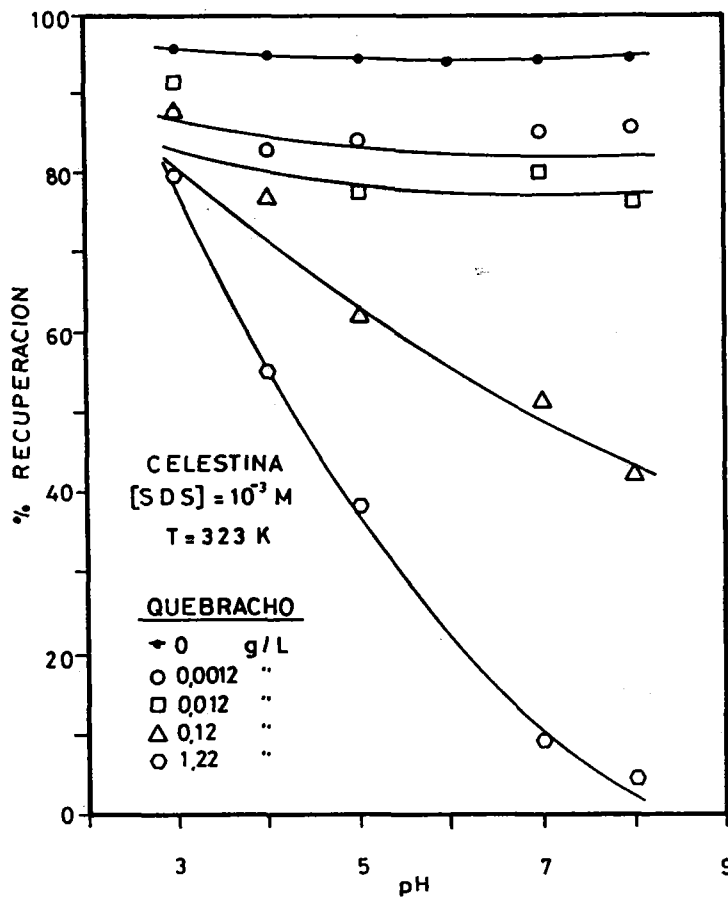


Figura 4.121

SDS, Figuras 4.116 y 4.117. Para concentraciones de quebracho superiores a 0,012 g/L la depresión del mineral es completa e independiente del pH y de la temperatura, mientras que para concentraciones de 0,0012 g/L la acción depresora disminuye de forma considerable, pues la diferencia entre lo flotado para esta concentración de quebracho y lo flotado en ausencia de depresor permanece aproximadamente constante e igual al 30% en todo el margen de pHs ensayado.

Para concentraciones de SDS de $6,2 \cdot 10^{-4}$ M el efecto depresor del quebracho es importante solamente para concentraciones superiores a 0,12 g/L, ya que por debajo de la misma su acción es escasa, o incluso nula. Al aumentar la temperatura no se ha encontrado una variación apreciable en la influencia del depresor sobre la flotación de celestina, si bien hay una ligera tendencia a aumentar su efecto, como ocurría en su uso con oleato sódico para la flotación del mismo mineral.

Finalmente, en la mayor de las concentraciones de SDS ensayadas, 10^{-3} M, el efecto depresor del quebracho se encuentra influenciado no sólo por la concentración sino también por el pH del baño. En este sentido, se ha encontrado que la acción depresora se favorece por el incremento en la concentración del agente, mientras que se atenúa, hasta casi desaparecer, cuando el pH del medio es marcadamente ácido, de lo que se desprende que, en estas condiciones, la fijación de lauril sulfato sódico sobre la superficie del mineral no se ve impedida por la presencia de quebracho, ni siquiera a altas concentraciones del mismo.

4.2.4.2 Efecto del metasilicato sódico como depresor

En las Figuras 4.122 a 4.127 se representan los resultados obte-

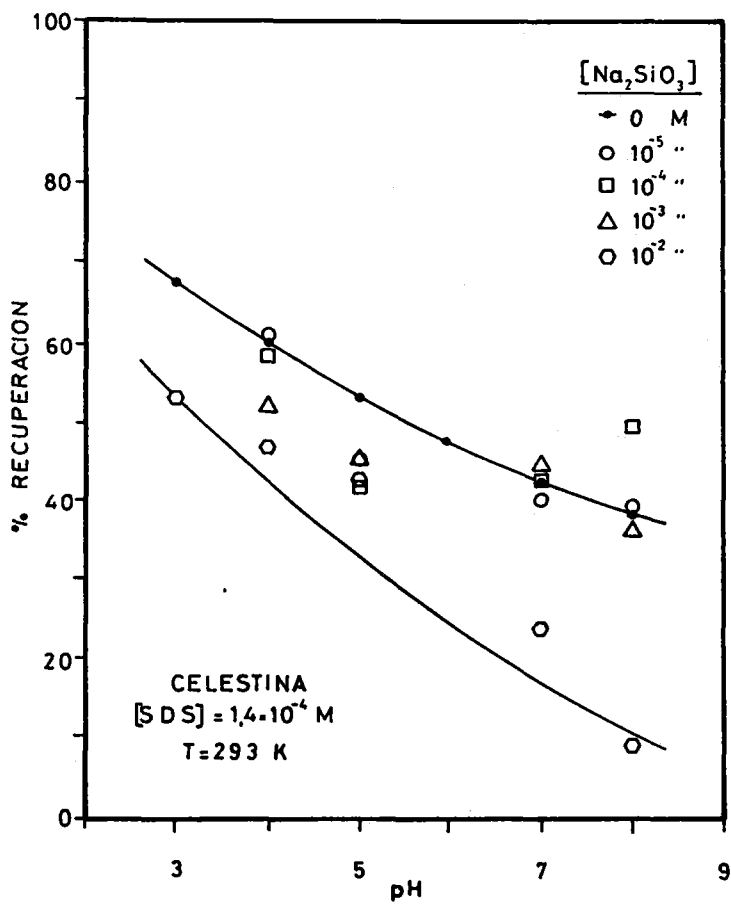


Figura 4.122

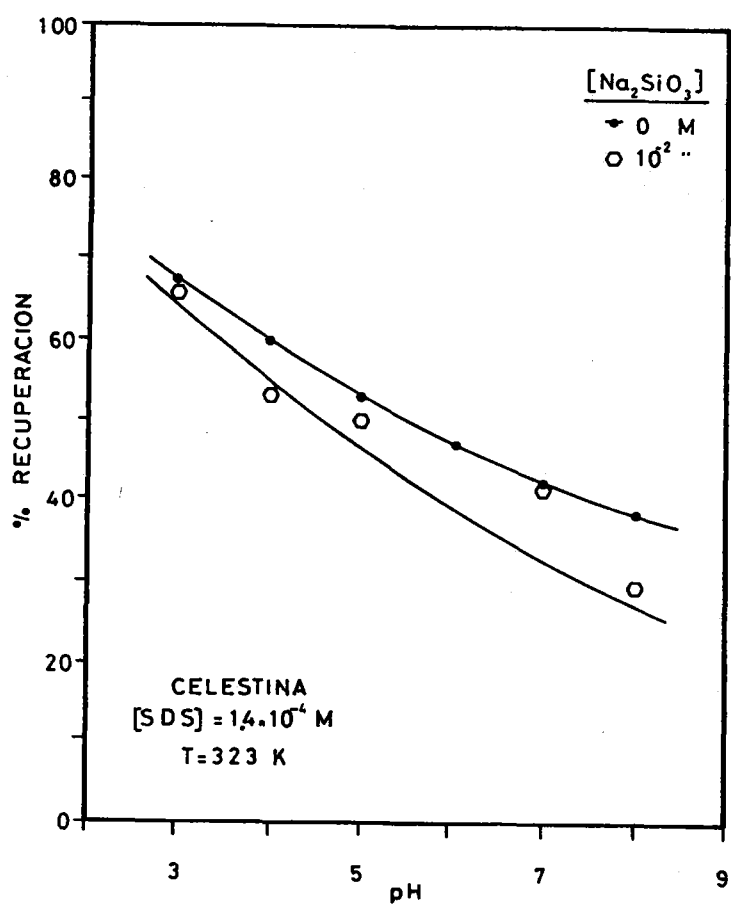


Figura 4.123

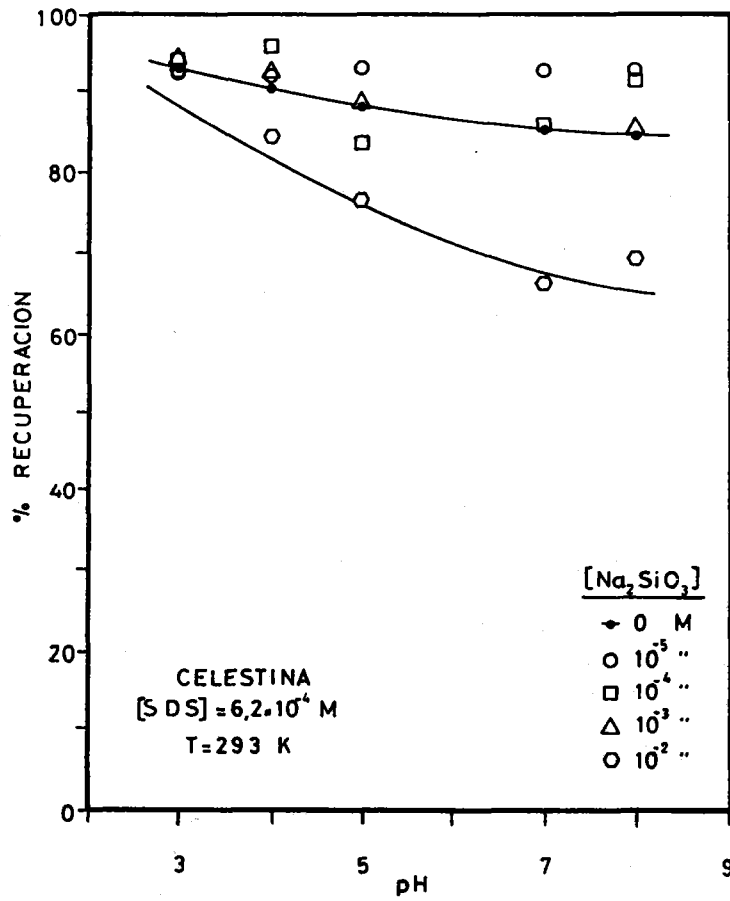


Figura 4.124

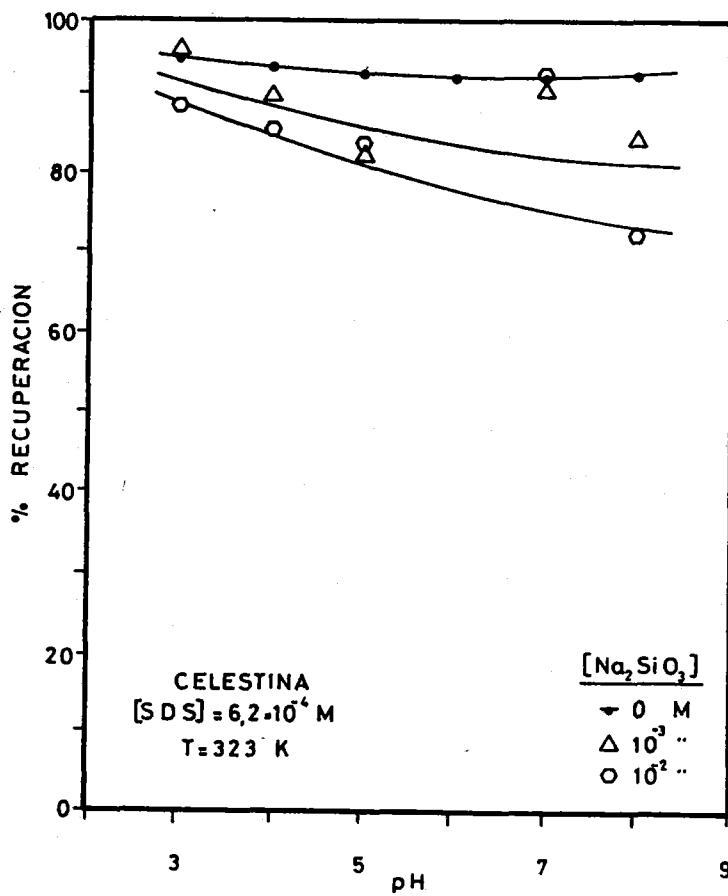


Figura 4.125

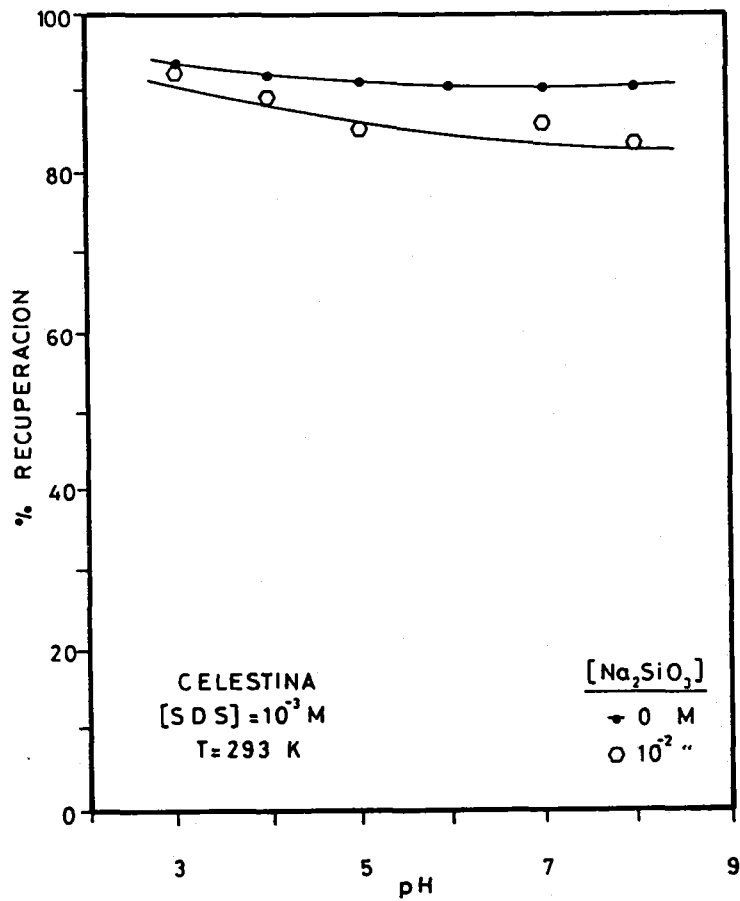


Figura 4.126

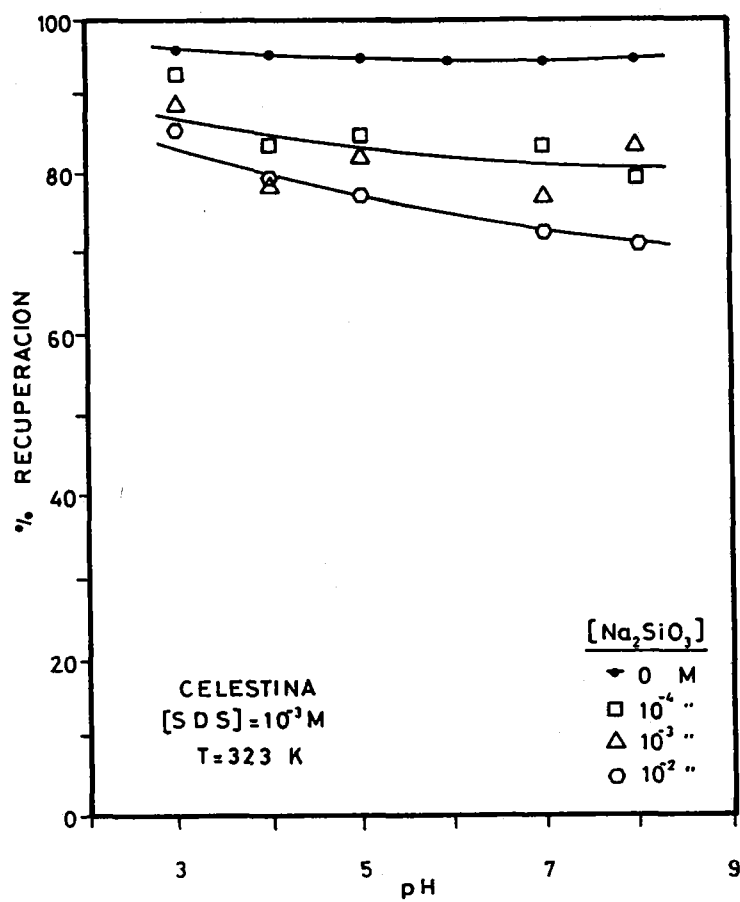


Figura 4.127

nidos en la flotación de celestina frente al pH con lauril sulfato sódico usando como agente depresor metasilicato sódico, en condiciones análogas a las descritas para el anterior depresor. Es de destacar, para todos los casos, que la acción depresora del metasilicato sobre celestina es muy inferior a la que se ha encontrado anteriormente usando quebracho. En este sentido, cuando SDS está en concentración de $1,4 \cdot 10^{-4}$ M y 293 K sólo se manifiesta una cierta acción depresora cuando la concentración de metasilicato es del orden de 10^{-2} M, ya que en las otras tres concentraciones ensayadas los resultados coinciden prácticamente con los obtenidos en ausencia de agente depresor. Al elevar la temperatura a 223 K todavía se reduce más el efecto depresor del metasilicato sódico, llegando a ser prácticamente despreciable en medios muy ácidos.

Para concentraciones de SDS de $6,2 \cdot 10^{-4}$ M a 293 K, los resultados obtenidos muestran una influencia similar del depresor a la recientemente comentada, pues la acción depresora es poco intensa, especialmente a pH=3 y sólo es ligeramente apreciable a pH=8. Un aumento en la temperatura del baño a 323 K no ejerce apenas influencia en el efecto del metasilicato.

Finalmente, para una concentración de 10^{-3} M de SDS no hay casi depresión de celestina por parte del metasilicato, pues a 10^{-2} M del agente hay una diferencia con respecto al porcentaje de recuperación del mineral en ausencia del depresor siempre inferior al 10%, y en algunos casos, concretamente a pHs 2 y 3, inferior al 3%. Ahora, un aumento en la temperatura sólo mejora ligeramente el porcentaje de recuperación de celestina en ausencia de metasilicato, y mantiene prácticamente inalterable dicho porcentaje en presencia de 10^{-2} M del agente.

Sí se comparan los resultados obtenidos para este agente depresor con los encontrados con quebracho, se puede afirmar que quebracho deprime fuertemente la flotación de celestina con lauril sulfato sódico en medios ligeramente alcalinos, mientras que metasilicato sódico tiene una acción depresora moderada sobre el mineral que casi siempre desaparece para concentraciones inferiores a 10^{-2} M. Así mismo, el efecto del aumento en la temperatura del baño de flotación en 30 grados no ejerce influencia significativa en la acción del quebracho y metasilicato, si bien la tendencia es la de favorecer un poco la depresión que ambos ejercen sobre celestina.

4.2.5 LAURIL SULFATO SÓDICO COMO COLECTOR EN LA FLOTACIÓN DE CALCITA. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA, pH Y CONCENTRACIÓN DEL AGENTE.

Manteniendo las mismas condiciones experimentales usadas para celestina, se han realizado los experimentos sobre calcita con lauril sulfato sódico. En las Figuras 4.128 a 4.131 se han representado los porcentajes de recuperación frente al pH en ausencia de agente depresor; dichos resultados muestran un comportamiento de calcita similar al descrito para celestina cuando la concentración de SDS es de $1,4 \cdot 10^{-5}$ y $1,4 \cdot 10^{-4}$ M, en el sentido de encontrarse los mejores porcentajes de recuperación en baños muy ácidos, $\text{pH}=2$, así como de no hallarse modificación en la flotación del mineral cuando se incrementa la temperatura desde 293 a 323 K.

Para concentraciones de SDS de $6,2 \cdot 10^{-4}$ y 10^{-3} M, aunque la flotación de calcita también resulta similar a la de celestina, un aumento de treinta grados en la temperatura del baño tiene el efecto contrario al encontrado para celestina. Es decir, calcita pierde hasta

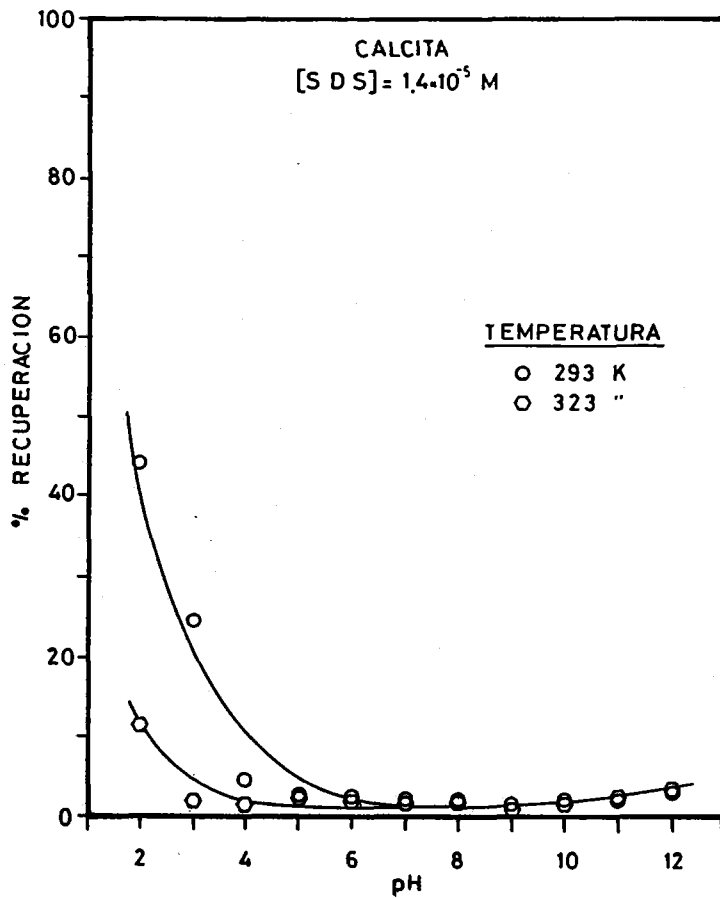


Figura 4.128

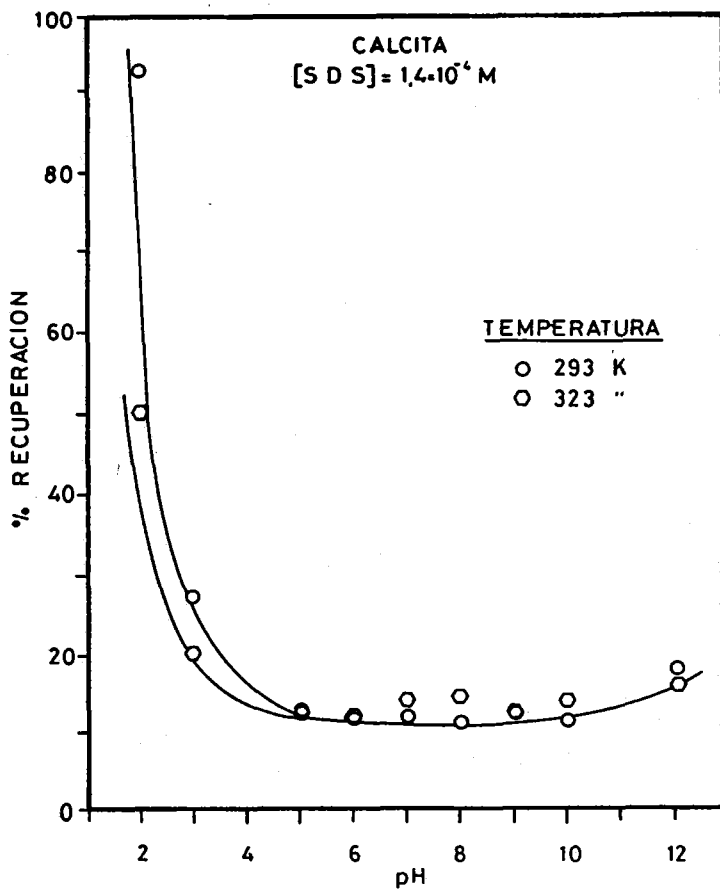


Figura 4.129

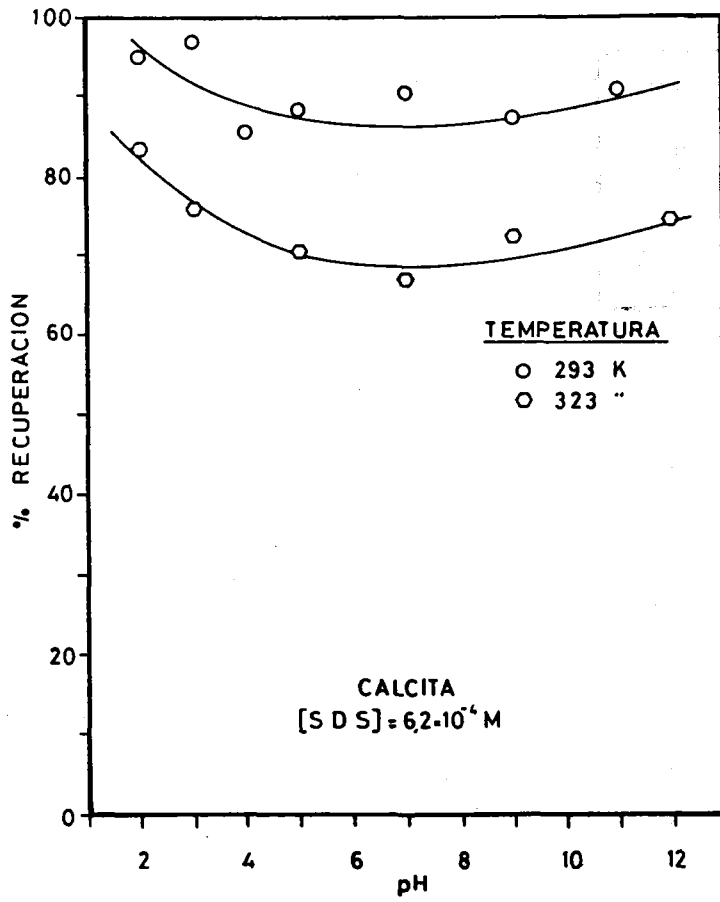


Figura 4.130

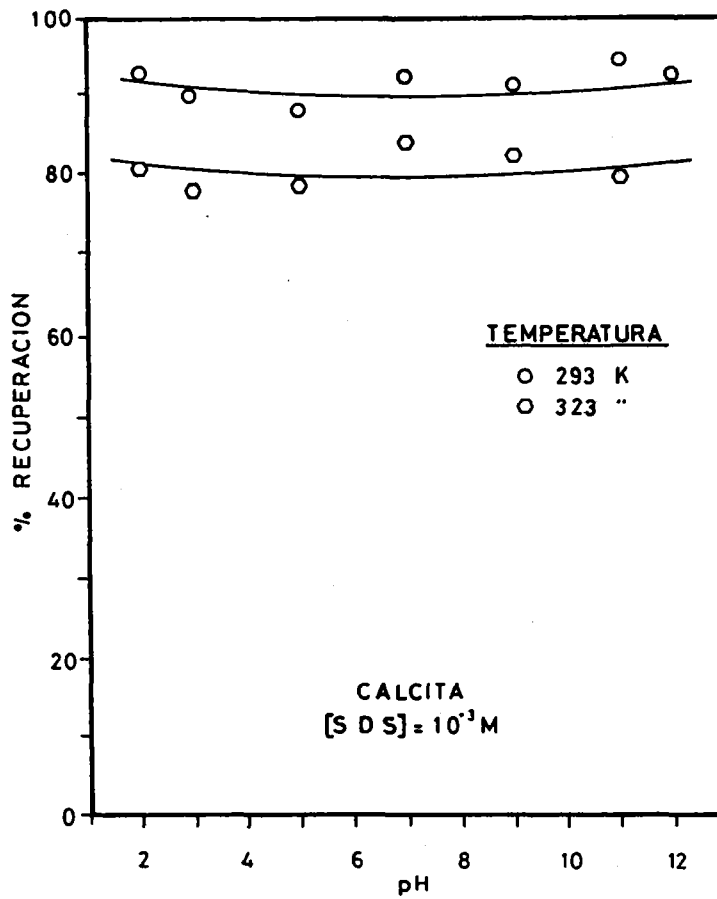


Figura 4.131

casi un 20% de recuperación con la subida de temperatura antes señalada para $6,2 \cdot 10^{-4}$ M de SDS, y de aproximadamente un 10% para 10^{-3} M de SDS. Este hecho pudiera estar relacionado con el aumento de la solubilidad de los compuestos resultantes de la interacción entre el tensioactivo y la superficie del mineral, Shergold (1972), Dudenhov y col. (1980).

En este sentido, aún no está completamente identificado el mecanismo de adsorción de los alquilsulfatos y alquilsulfonatos sobre calcita y demás minerales de su grupo (celestina, scheelita, fluorita, etc.), pues mientras que para unos investigadores como Dobias (1968), Fuerstenau y Miller (1967), Shergold (1972), Cumming y Schulman (1959), Ananthapadmanabhan y Somasundaran (1985), la adsorción se debe a la formación de compuestos entre el catión de la red cristalina y el tensioactivo (adsorción química), para otros, Mukai y col. (1959), Choi (1963), Somasundaran y Agar (1972), es debida a la interacción electrostática (adsorción física) entre la superficie del mineral y la cabeza polar del tensioactivo. En cualquier caso, está admitido generalmente, Cases (1970), Hanna y Somasundaran (1976), Fuerstenau M.C. (1982), Finkelstein (1989), que en la adsorción de los tensioactivos iónicos sobre este tipo de minerales, *ligeramente solubles*, coexistan la adsorción química y la física, aunque predomine alguna de ellas. Dentro de los tensioactivos catiónicos, la interacción con el mineral es fundamentalmente de tipo físico, mientras que para los aniónicos (oleato sódico, lauril sulfato sódico, lauril sulfonato sódico, etc.) la interacción es predominantemente de tipo químico, estando muy influenciada la flotación del mineral por la precipitación del compuesto que forme el agente y el catión proveniente de la red cristalina, Fuerstenau y col. (1974).

Por otra parte, un factor que orienta considerablemente en cuan-

to a la fijación del tensioactivo sobre la superficie del cuerpo sólido es el signo de la carga superficial del mismo, ya que si fuera opuesto al de la cabeza polar del agente la interacción por fuerzas electrostáticas sería el mecanismo de adsorción más probable, mientras que si el signo es el mismo debería de ocurrir preferentemente, una adsorción química en la fijación del agente. En este sentido, diversos investigadores han establecido el punto de carga nula o punto isoeléctrico para calcita, así Smani y col. (1975) lo encuentran entre pHs 5,5 y 6; Somasundaran y Agar (1967) entre 8 y 8,5; Oberndorfer y Dobias (1989) a pH=10; Fuerstenau y col. (1968) a pH=10,8. Para valores de pH superiores al punto de carga nula el mineral se encuentra cargado negativamente, mientras que a pHs inferiores lo está positivamente.

Los resultados obtenidos con SDS sobre calcita parecen indicar que el mecanismo de la adsorción del tensioactivo sobre el mineral es de tipo mixto, ya que los porcentajes de recuperación, aunque son mayores en medios fuertemente ácidos, también son importantes en el resto del rango de pH investigado.

Finalmente, para concentraciones de SDS de $1,4 \cdot 10^{-4}$ y $6,2 \cdot 10^{-4}$ M, se ha encontrado que existe relación entre los valores mínimos de la tensión superficial, Figuras 4.13 y 4.14 y los máximos de recuperación del mineral.

4.2.5.1 Efecto del quebracho como depresor

Los resultados obtenidos usando quebracho como agente depresor se han representado en las Figuras 4.132 a 4.137. Puede observarse para una concentración de SDS de $1,4 \cdot 10^{-4}$ M, como era de esperar por los bajos porcentajes de recuperación del mineral obtenidos en ausen-

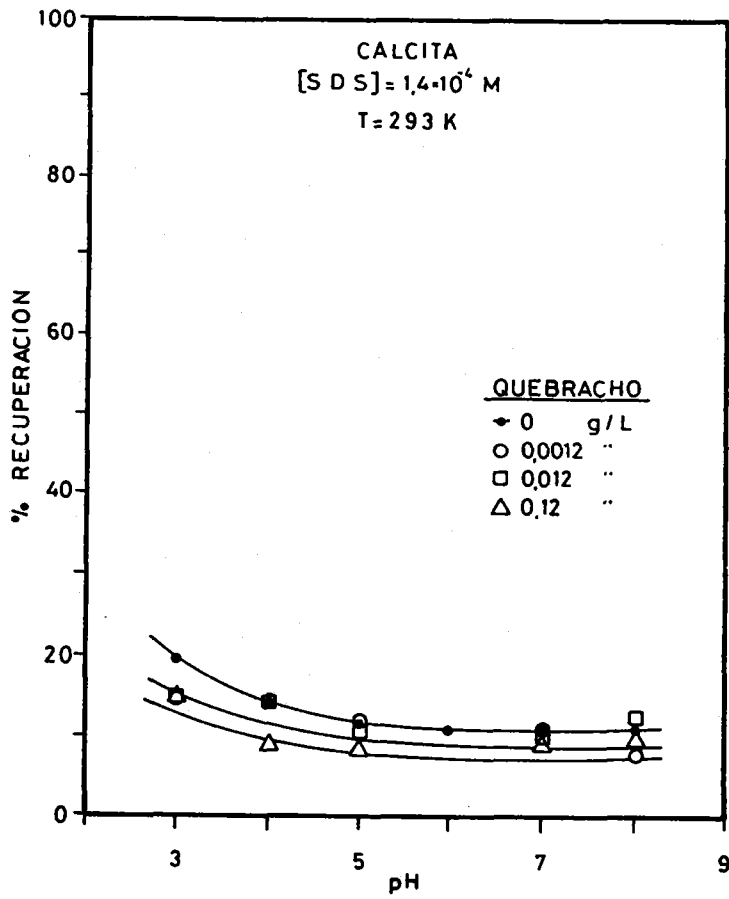


Figura 4.132

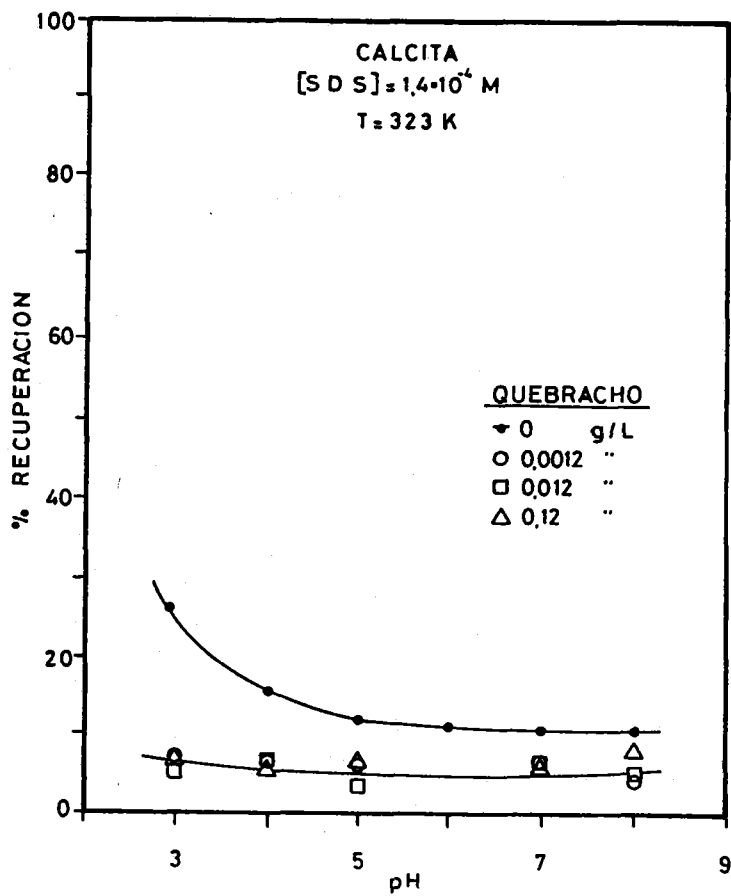


Figura 4.133

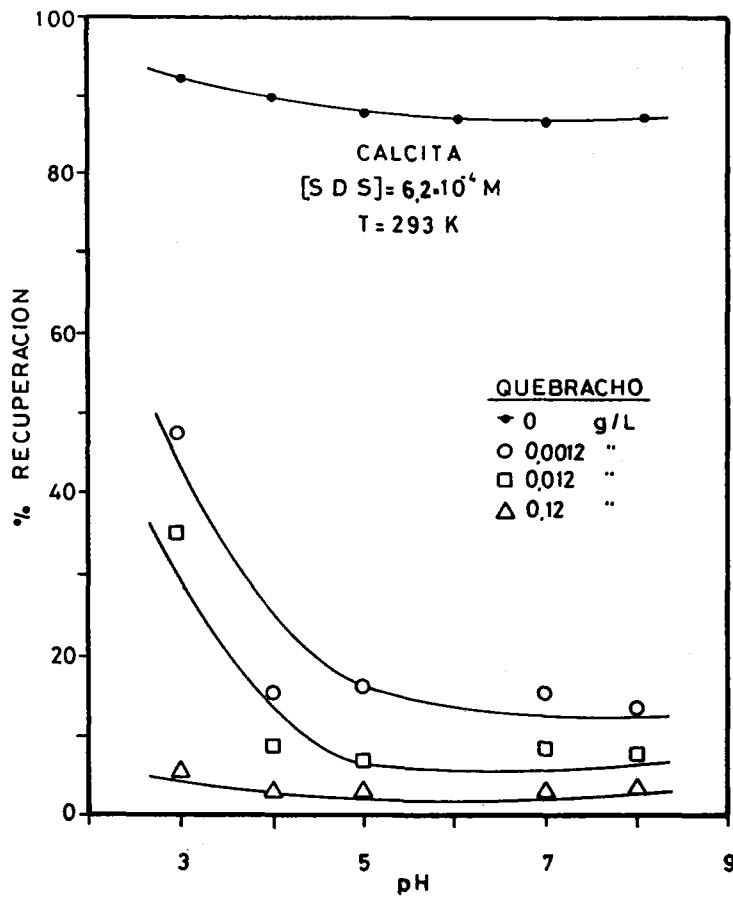


Figura 4.134

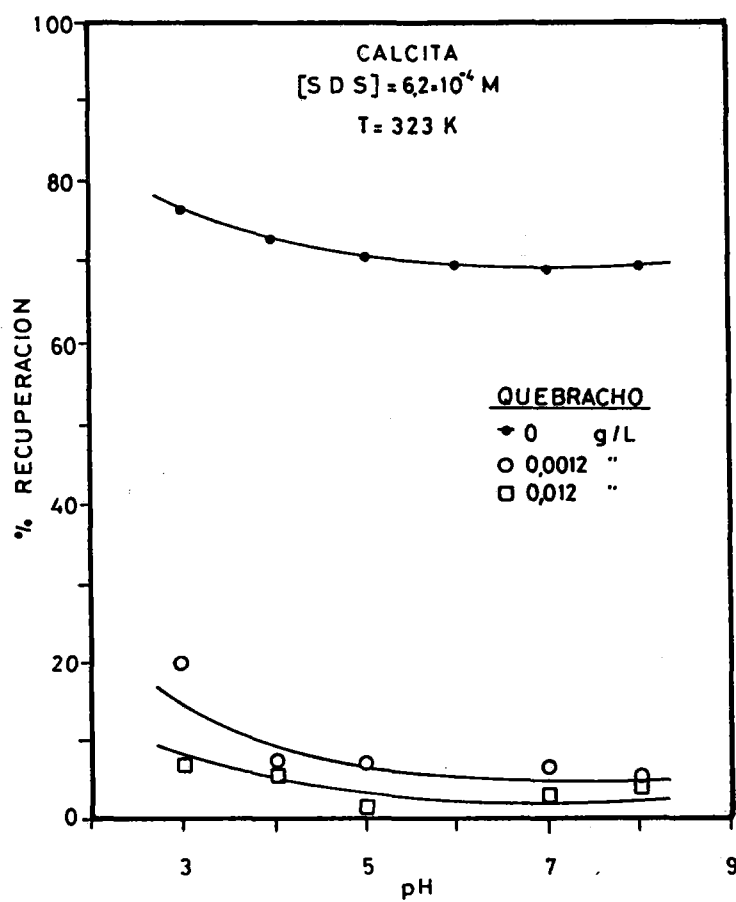


Figura 4.135

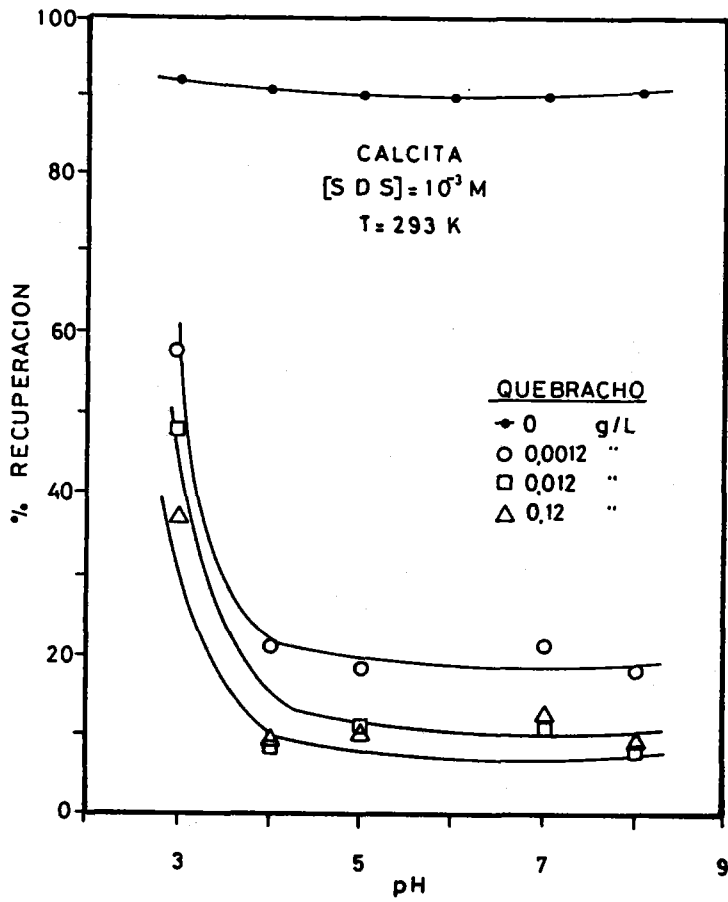


Figura 4.136

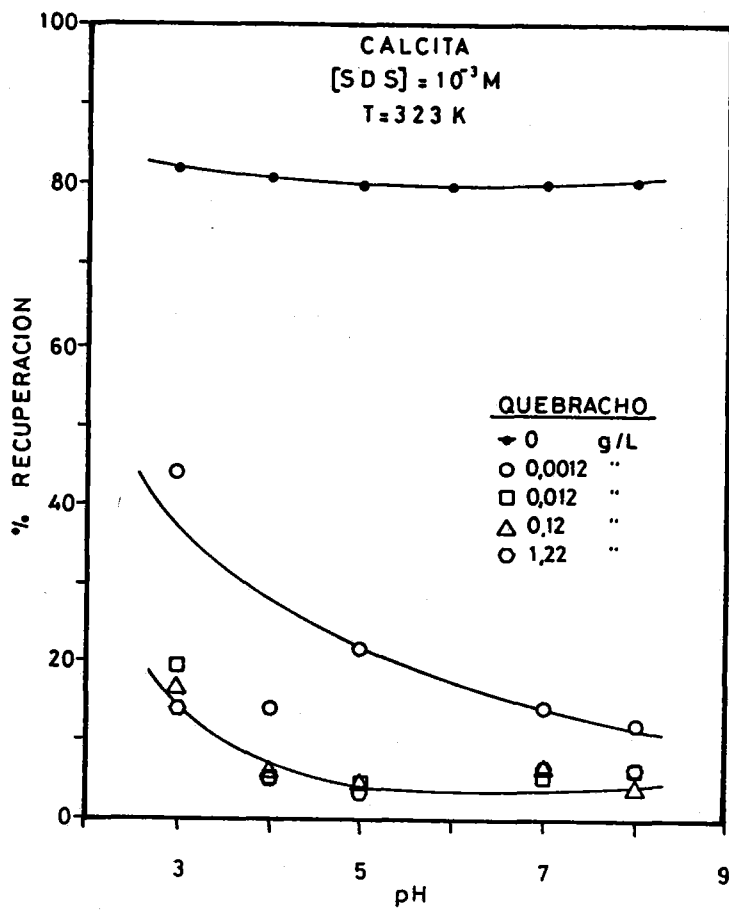


Figura 4.137

cia del agente (línea punteada), que quebracho deprime con fuerza a calcita en todas las concentraciones que se han ensayado, no habiendo influencia apreciable sobre dicho efecto con el incremento de la temperatura del baño de flotación.

Para $6,2 \cdot 10^{-4}$ M de SDS se ha encontrado que el aumento en la concentración del quebracho disminuye de forma muy considerable la recuperación del mineral, ya que, a 293 K, al pasar de 0,0012 a 0,12 g/L la depresión de calcita es total. Así mismo, se observa que a pH=3 la depresión del mineral por el quebracho es ligeramente inferior a la obtenida para los otros baños de flotación. Al aumentar la temperatura la acción depresora se hace más evidente, sobre todo en circuitos muy ácidos.

Cuando la concentración de SDS es de 10^{-3} M los resultados obtenidos son similares a los descritos para la anterior concentración, ya que la acción depresora decrece en medios muy ácidos, mientras que el efecto de la temperatura tampoco es demasiado importante.

Comparando los resultados obtenidos para este sistema con los hallados para celestina, en idénticas condiciones operatorias (apartado 4.2.4.1) se deduce que el depresor quebracho pudiera ser un agente modificador de interés en su aplicación a la separación entre celestina y calcita, ya que para $6,2 \cdot 10^{-4}$ M de SDS y 0,0012 g/L (incluso 0,012 g/L) de quebracho, se ha encontrado que celestina apenas se deprime en su flotación, mientras que calcita lo hace fuertemente, sobre todo en medios próximos a la neutralidad. Igualmente se pone de manifiesto que un incremento en la temperatura del baño de flotación hasta 323 K no sería conveniente pues, aunque en estas condiciones aumenta la acción depresora sobre calcita, celestina es deprimida por el quebracho con mayor intensidad.

Así mismo, a 293 K, para 10^{-3} M de SDS y quebracho entre 0,0012 y 0,012 g/L, podría efectuarse la separación entre ambos minerales, siempre que no tenga lugar otra acción en sentido contrario por el hecho de estar ambos en el mismo baño de flotación.

4.2.5.2 Efecto del metasilicato sódico como depresor

Los resultados que se han obtenido en el sistema usando metasilicato sódico como depresor se han representado en las Figuras 4.138 a 4.143. En primer lugar, se observa que este agente depresor tiene una acción sobre la flotación del mineral mucho menos acusada que el quebracho en las mismas condiciones experimentales; así para $1,4 \cdot 10^{-4}$ M de SDS, tanto a 293 como a 323 K, concentraciones inferiores a 10^{-3} M de metasilicato no ejercen acción alguna. Al aumentar la concentración de SDS a $6,2 \cdot 10^{-4}$ M solamente se ha encontrado efecto depresor considerable a 10^{-2} M de metasilicato y pHs próximos a la neutralidad, lo que contrasta con los resultados obtenidos con quebracho en estas mismas condiciones en las que la depresión era muy importante, por encima de pH=5, en todas las concentraciones del agente. Un aumento a 323 K eleva la acción del metasilicato sobre la flotación de calcita, sobre todo a 10^{-3} y 10^{-2} M en la que es significativa la depresión, no obstante la acción del quebracho es también superior en estas condiciones.

Para 10^{-3} M de SDS, los resultados obtenidos son análogos a los que se acaban de comentar, aunque disminuye aún algo más la acción depresora del metasilicato sódico. Igual que en el caso anterior, al elevar la temperatura a 323 K se incrementa, de forma muy leve, el efecto depresor del agente en las concentraciones de 10^{-3} y 10^{-2} M, no encontrándose efecto alguno para las otras dos concentraciones.

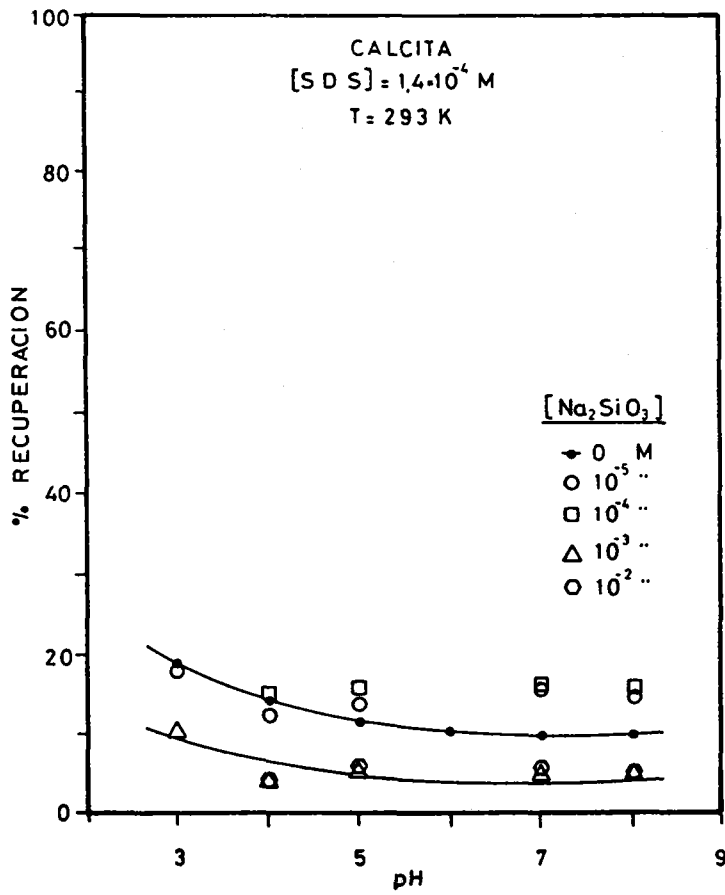


Figura 4.138

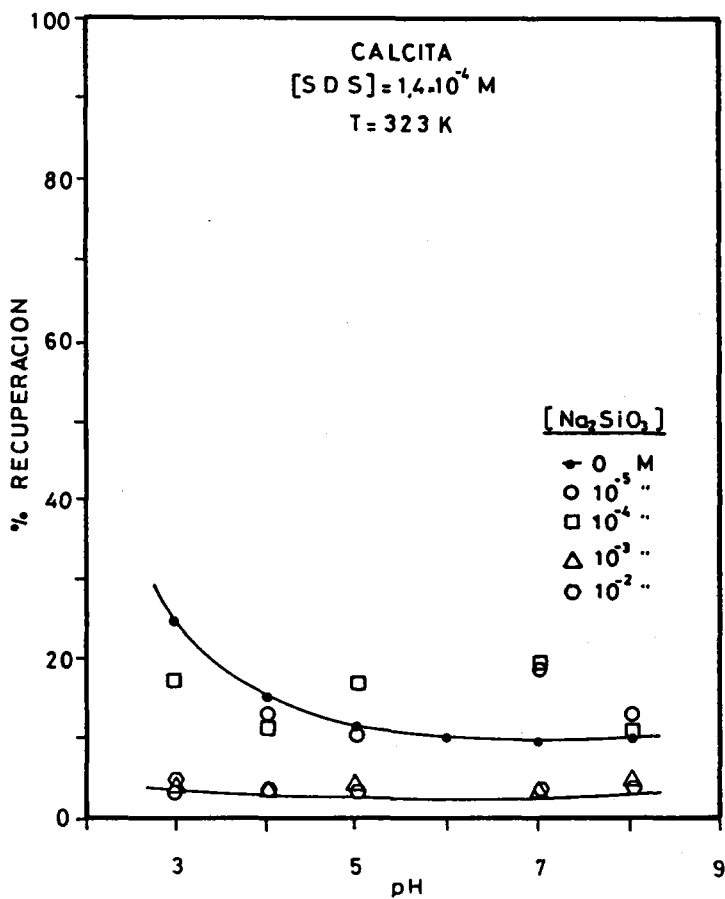


Figura 4.139

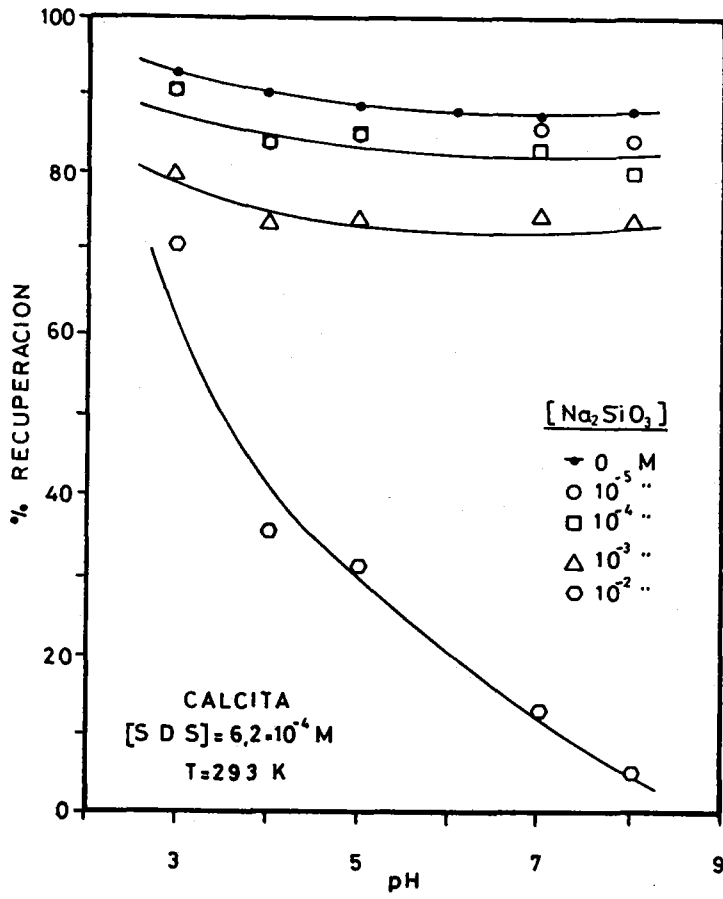


Figura 4.140

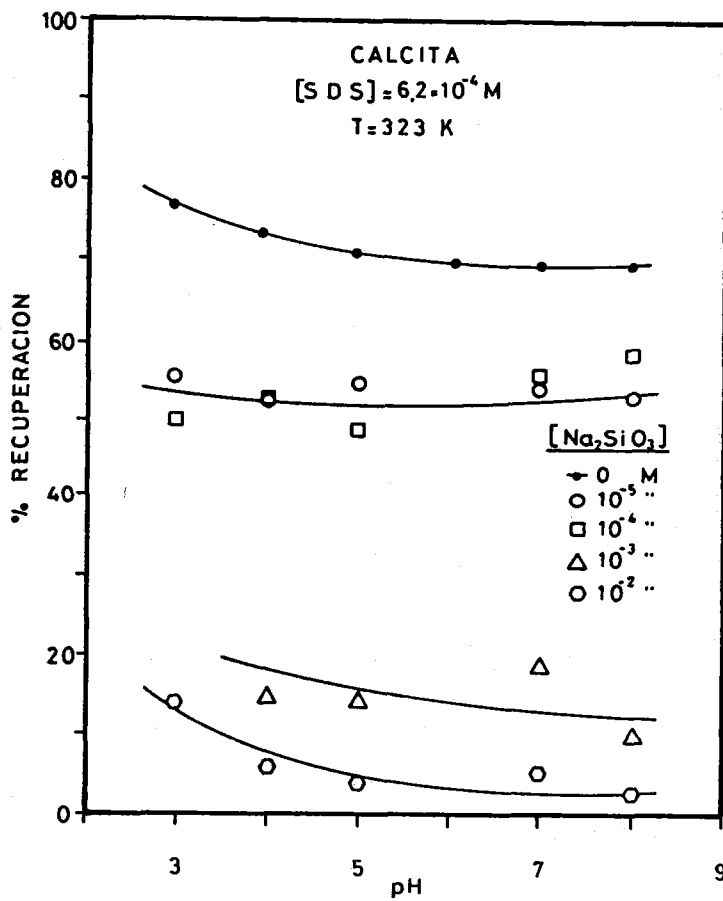


Figura 4.141

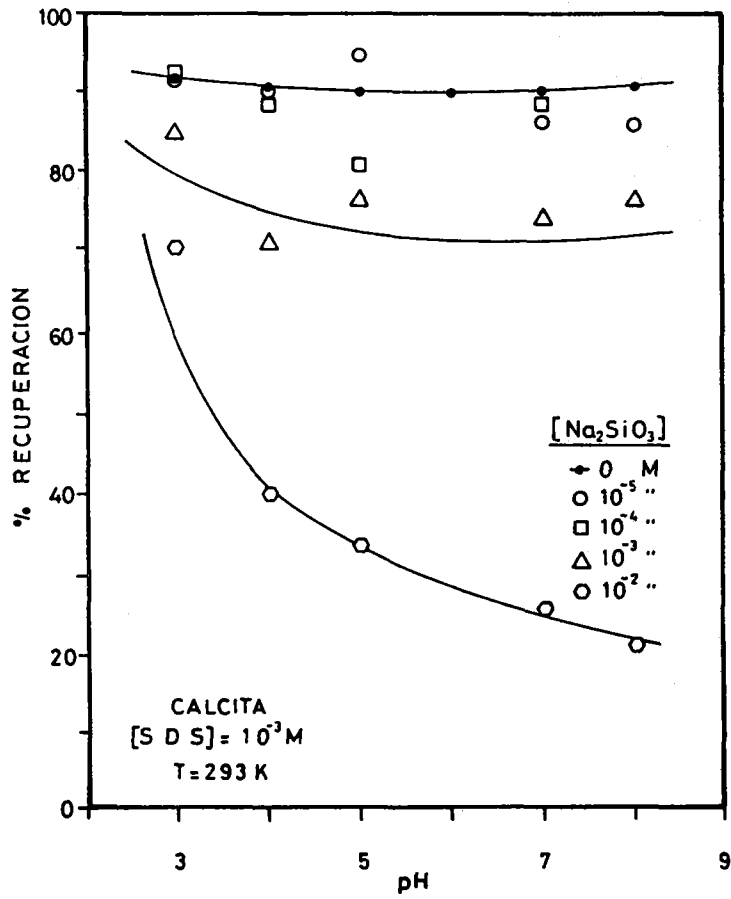


Figura 4.142

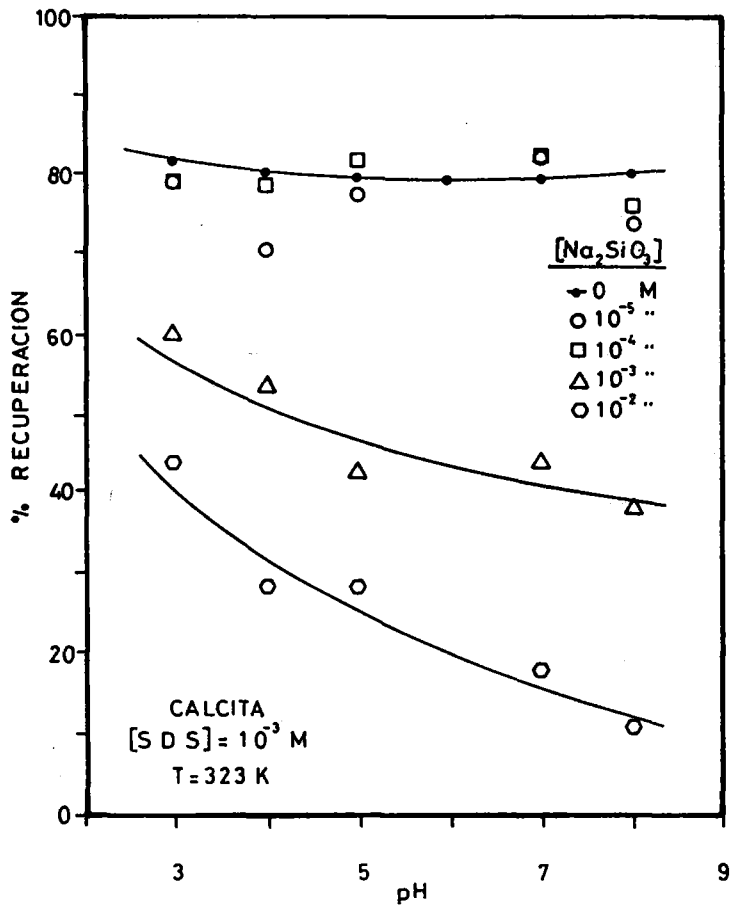


Figura 4.143

De todo ello, se deduce que en el sistema SDS/calcita/depresor el uso del metasilicato sódico tiene un efecto menor que el de quebracho en la depresión del mineral, en el margen de concentraciones ensayado en esta investigación. Por otra parte, comparando también estos resultados con los determinados con este mismo agente (metasilicato) sobre celestina en su flotación con SDS (apartado 4.2.4.2) se desprende que el efecto depresor del metasilicato es mucho más acusado sobre calcita que sobre celestina lo que posibilitaría su uso en la separación por flotación entre ambos minerales. En este sentido es interesante comparar las Figuras 4.125 y 4.141, particularmente lo relacionado con la concentración de 10^{-2} M de metasilicato sódico.

4.2.6 LAURIL SULFONATO SÓDICO COMO COLECTOR EN LA FLOTACIÓN DE CELESTINA. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA, pH Y CONCENTRACIÓN DEL AGENTE.

El lauril sulfonato sódico (dodecil sulfonato sódico o DSS) es un colector análogo, en cuanto a longitud de cadena y signo del grupo polar, al lauril sulfato sódico, aunque presenta algunas diferencias con respecto al mismo; así el DSS es una sal de ácido sulfónico que responde a la fórmula general $R-SO_3Na^+$, mientras que el SDS es un éster del ácido sulfúrico que responde a la fórmula $R-O-SO_3Na^+$. Así mismo, cabe esperar un efecto colector del DSS sobre celestina inferior al del SDS ya que éste tiene el mismo grupo polar que el anión de la red, por lo que podría fijarse más fácilmente sobre el mineral.

En las Figuras 4.144 a 4.147 se ha representado el porcentaje de recuperación de celestina frente al pH, en condiciones similares a las empleadas para el SDS. En ellas puede observarse un comportamiento del lauril sulfonato sódico muy parecido al encontrado para el lauril

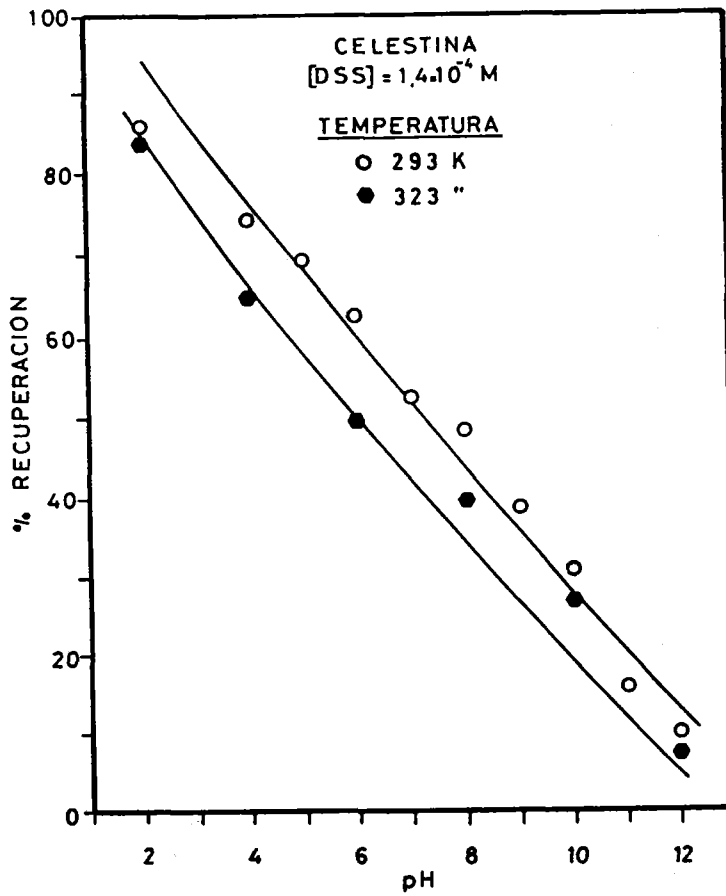


Figura 4.144

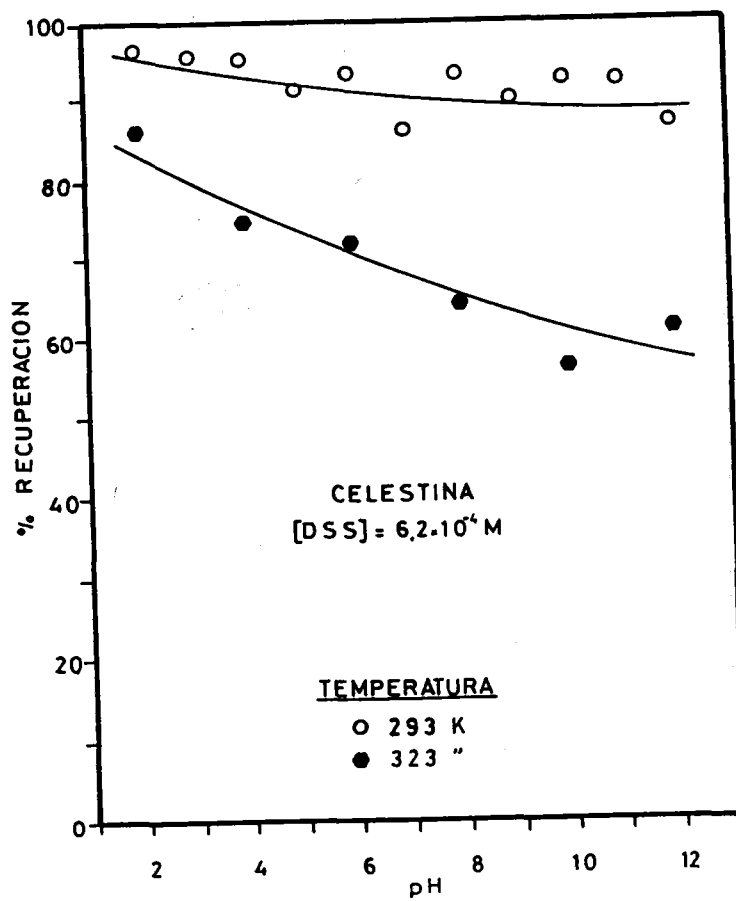


Figura 4.145

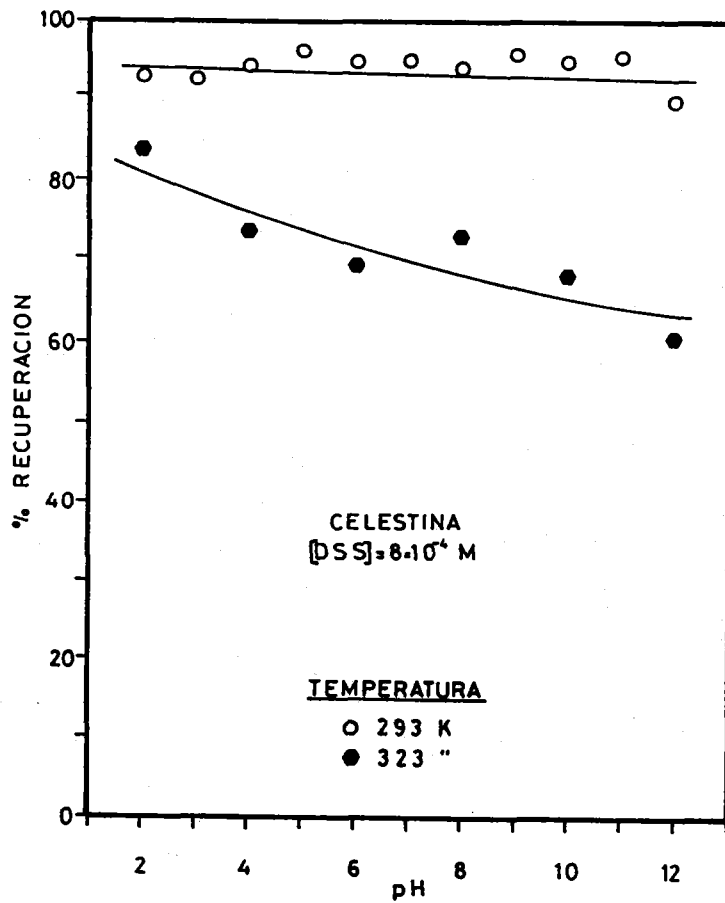


Figura 4.146

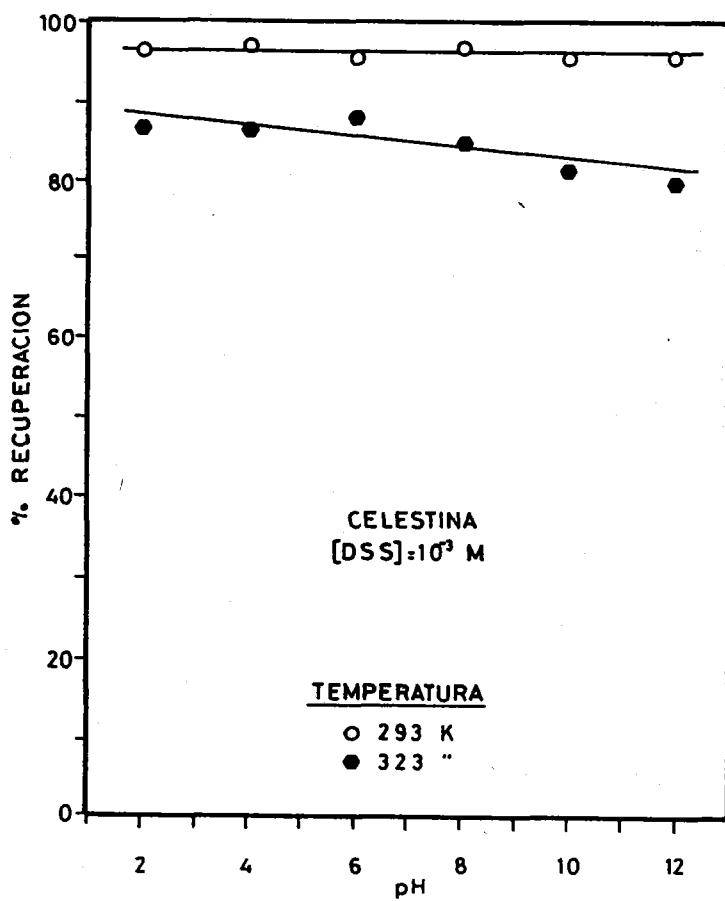


Figura 4.147

sulfato sódico (Figuras 4.112 a 4.115), no sólo en cuanto a los valores de recuperación del mineral, sino también en cuanto a la escasa influencia del pH sobre la flotación de celestina por encima de una determinada concentración de agente.

Resultados muy parecidos a los de este trabajo fueron hallados en el sistema DSS/celestina a 293 K por Cabrerizo (1986), en los que se pone de manifiesto también una brusca caída en la recuperación del mineral en medios muy alcalinos y concentraciones de agente próximas a 10^{-4} M.

Por otra parte, para este tensioactivo se ha encontrado que el incremento de la temperatura del baño de flotación de 293 a 323 K disminuye ligeramente la recuperación del mineral, siendo significativa la reducción a pH próximo a 12 y concentraciones de DSS de $6,2 \cdot 10^{-4}$ y $8 \cdot 10^{-4}$ M.

Así mismo, para el sistema lauril sulfonato sódico/celestina no se ha encontrado relación entre las condiciones operatorias con valores mínimos en la tensión superficial (apartado 4.1.4) y los máximos de recuperación del mineral. Sin embargo, igual que para el SDS, parece que el mecanismo de adsorción del DSS sobre celestina es fundamentalmente de tipo químico, ya que, a bajas concentraciones del agente, los mejores valores en la recuperación de celestina se encuentran a pH=2, que son condiciones muy próximas al punto de carga nula, PCN, del mineral.

4.2.6.1 Efecto del quebracho como depresor

Los resultados obtenidos para la recuperación de celestina con DSS en función del pH usando como agente depresor quebracho se han

representado en las Figuras 4.148 a 4.153. En ellas se observa que el efecto del depresor es importante para concentraciones de 1,22 g/L, descendiendo sensiblemente a concentraciones inferiores, sobre todo en baños marcadamente ácidos, en los que casi desaparece al aumentar la concentración de lauril sulfonato sódico.

Así mismo, se ha encontrado que un aumento en la temperatura de flotación potencia el efecto depresor del quebracho sobre celestina, siendo la acción más acusada en medios alcalinos.

Comparando estos resultados con los encontrados con el mismo agente depresor en el sistema SDS/celestina (aparatado 4.2.4.1) se pone de manifiesto una coincidencia casi total, por lo que los alquil-sulfatos y los alquilsulfonatos presentan similares propiedades colectoras en la flotación de este mineral, tal y como indican Dudenhov y col. (1980), que lo hacen extensivo a otros minerales del mismo grupo de los *ligeramente solubles*. También Cases (1970); Rubin y Erickson (1971); Degould y Cases (1973) encuentran resultados similares en el uso de estos reactivos sobre la flotación de silicatos.

4.2.6.2 Efecto del metasilicato sódico como depresor

En las Figuras 4.154 a 4.159 se ha representado la recuperación de celestina frente al pH usando como agente depresor metasilicato sódico, en condiciones similares a las descritas en el apartado anterior. Puede observarse, de forma análoga a lo descrito para quebracho, que la depresión del mineral se acentúa al elevar la concentración de metasilicato y el pH del baño de flotación, sin embargo la acción depresora sobre celestina es bastante inferior a la del quebracho con este mismo mineral.

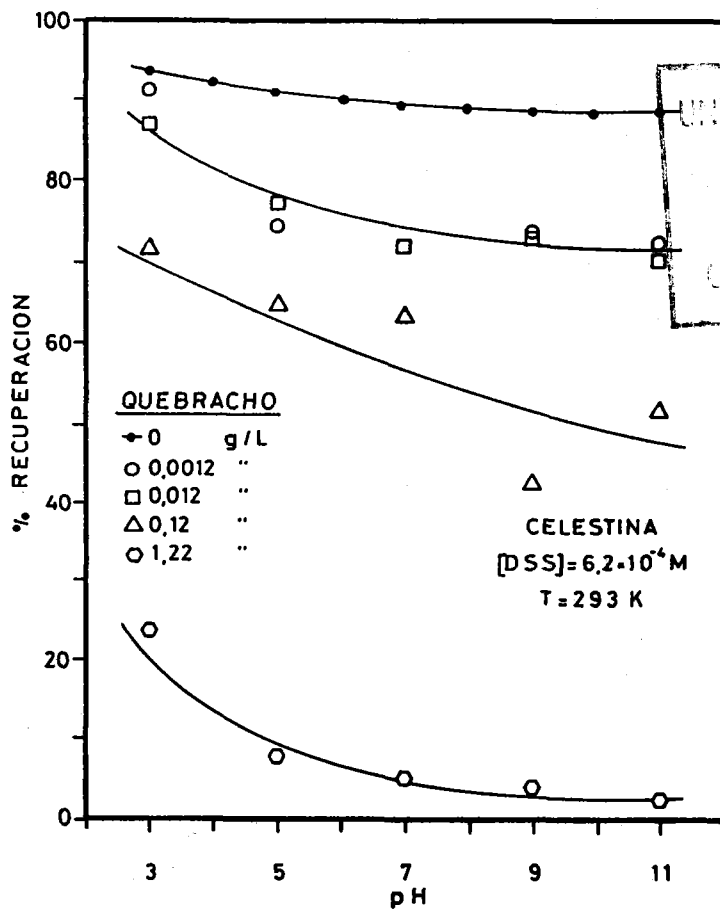


Figura 4.148

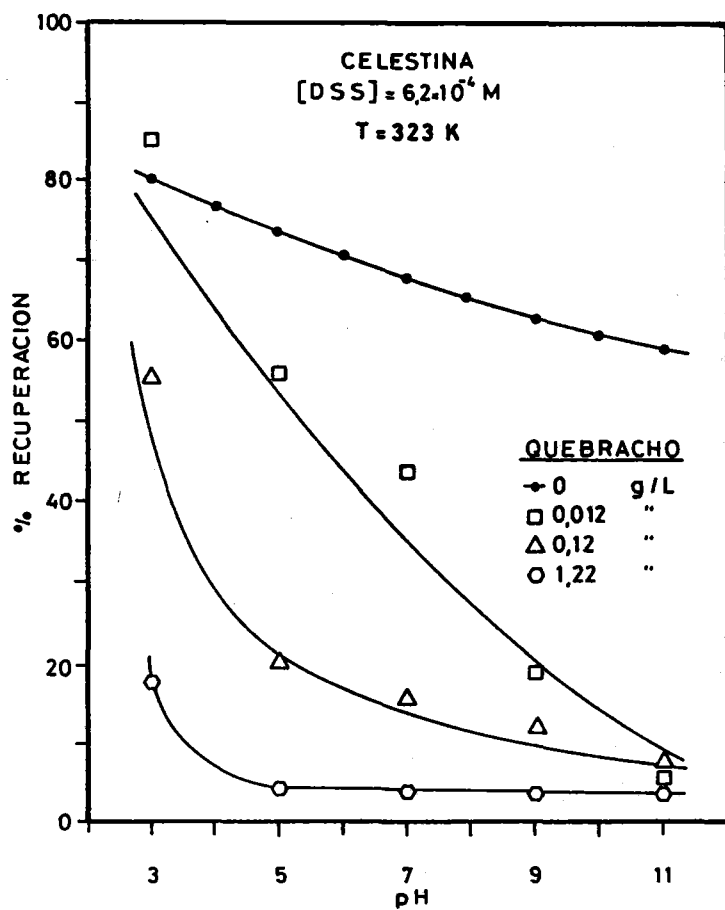


Figura 4.149

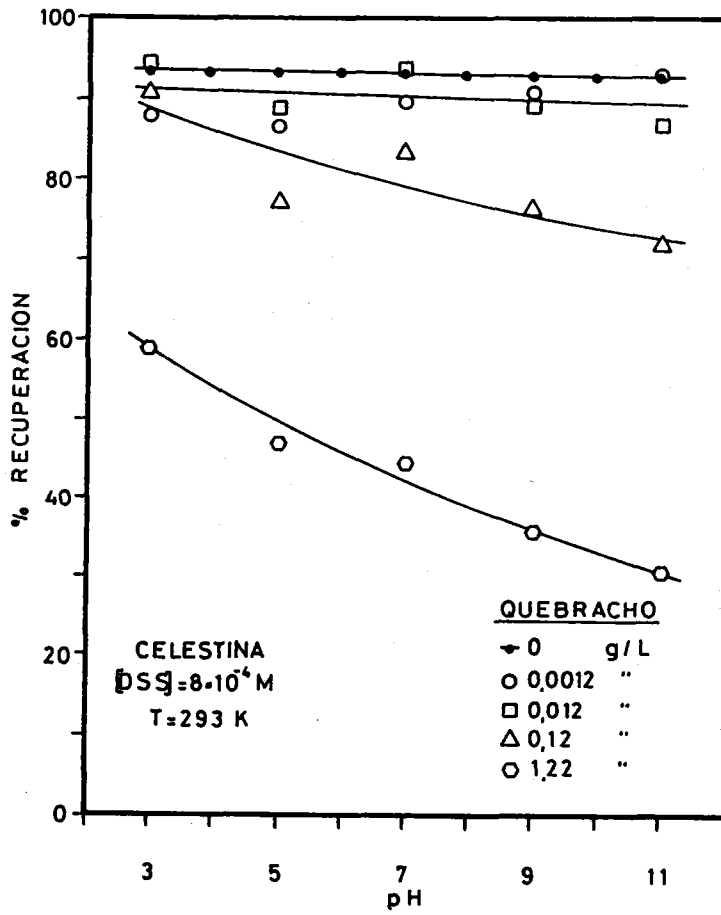


Figura 4.150

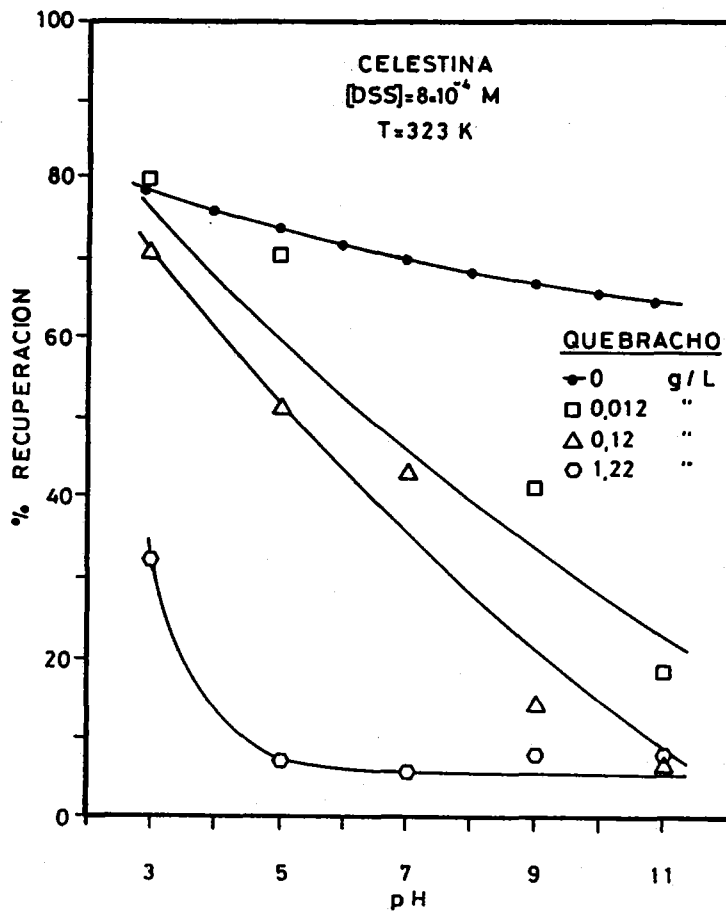


Figura 4.151

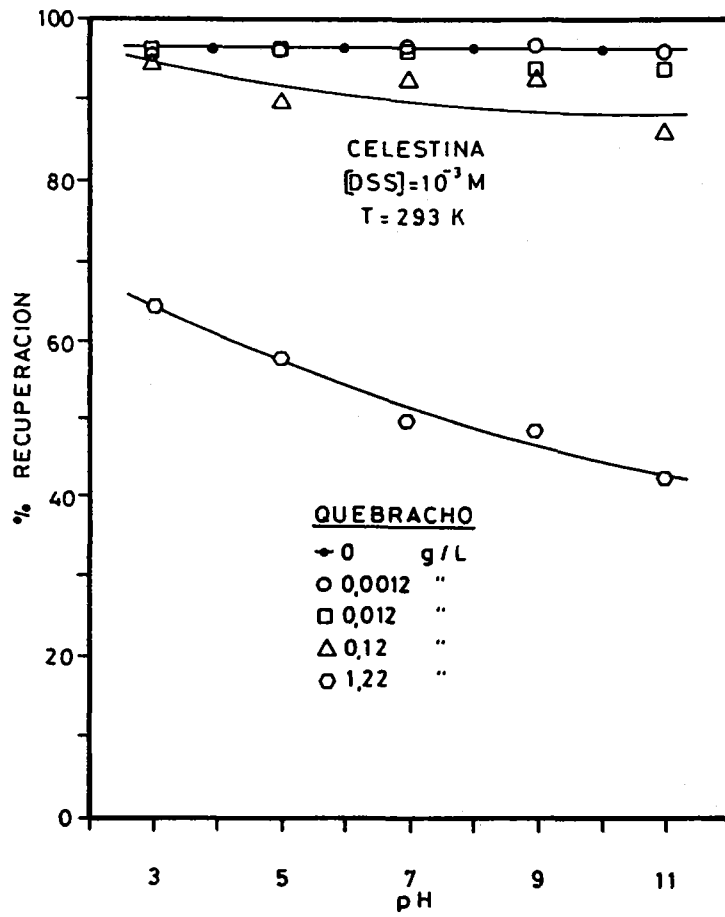


Figura 4.152

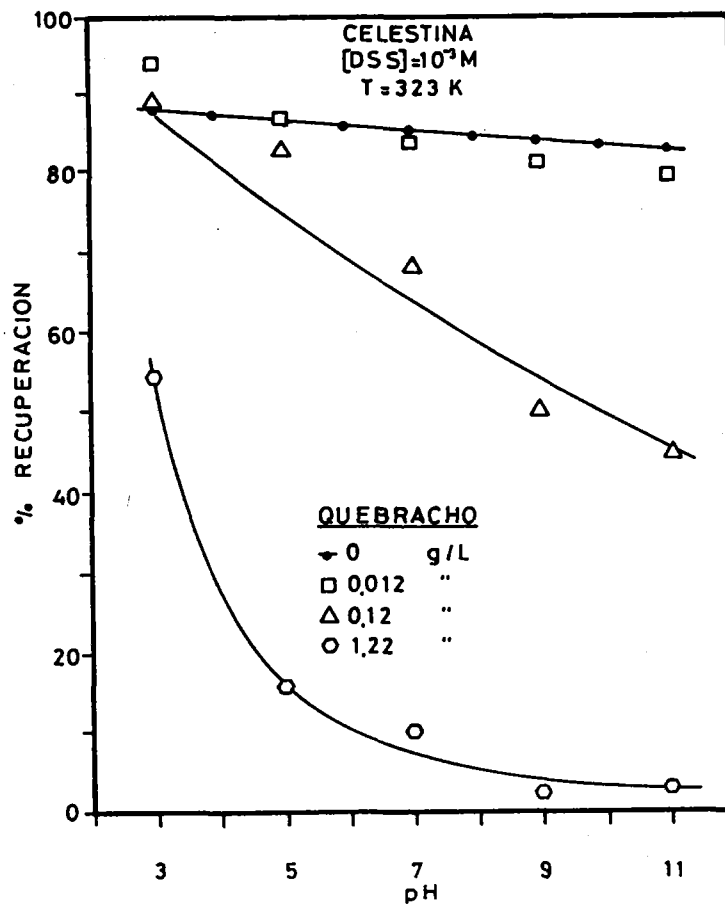


Figura 4.153

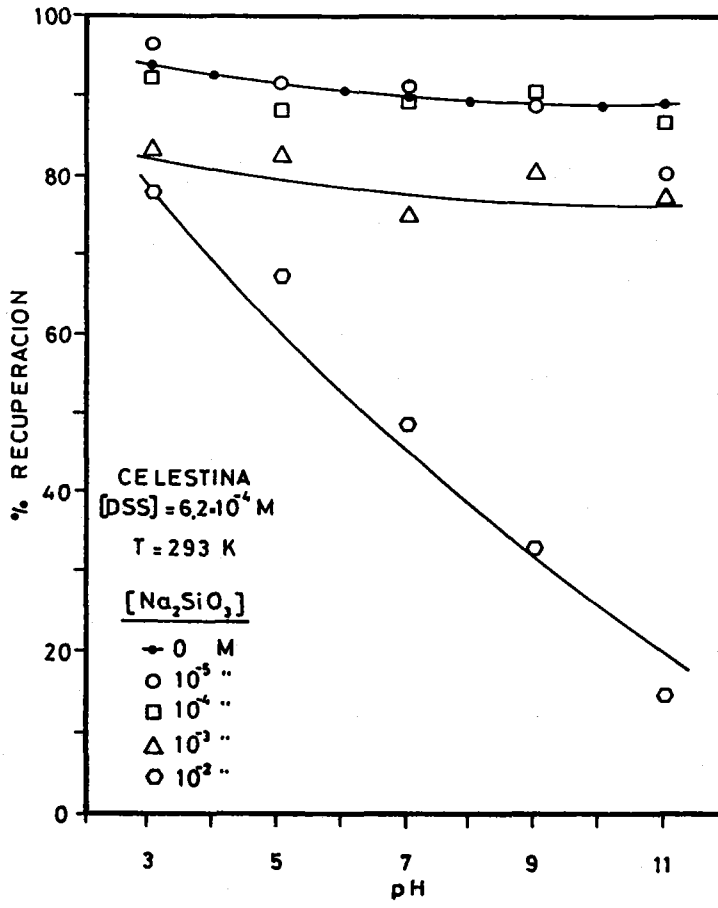


Figura 4.154

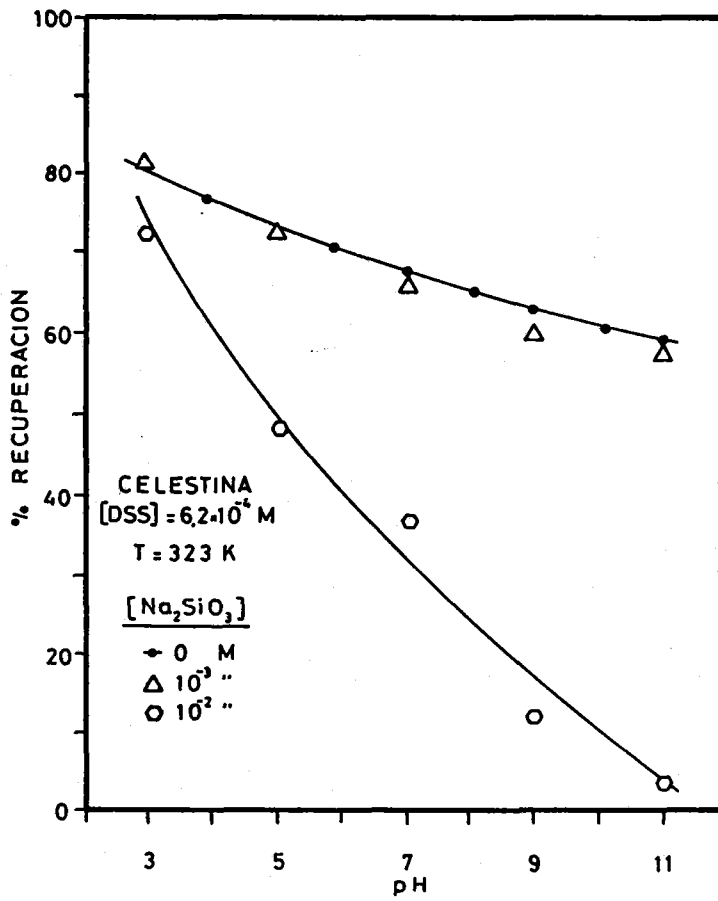


Figura 4.155

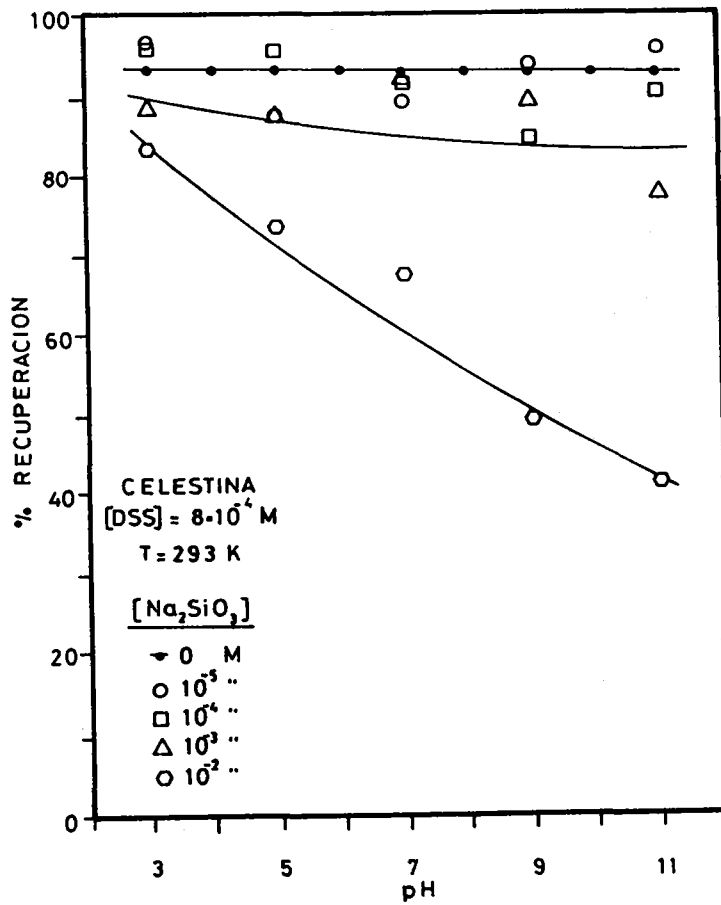


Figura 4.156

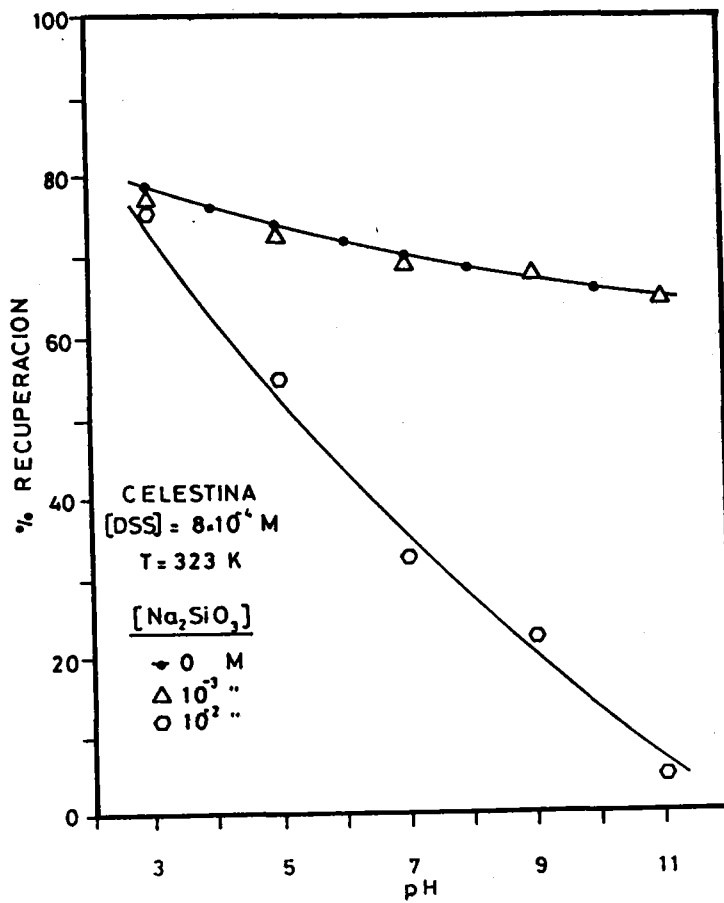


Figura 4.157

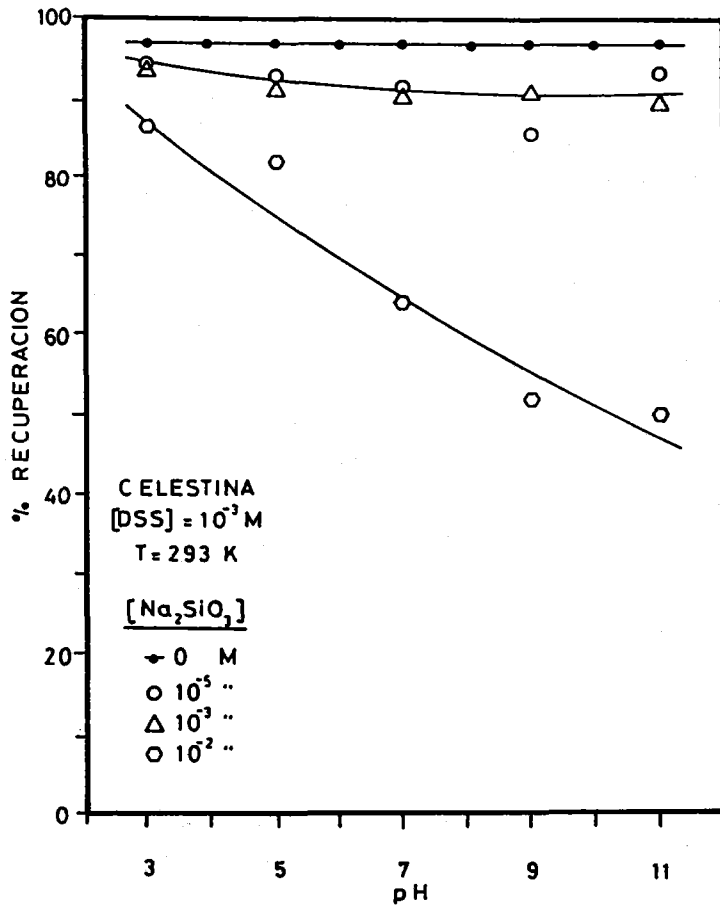


Figura 4.158

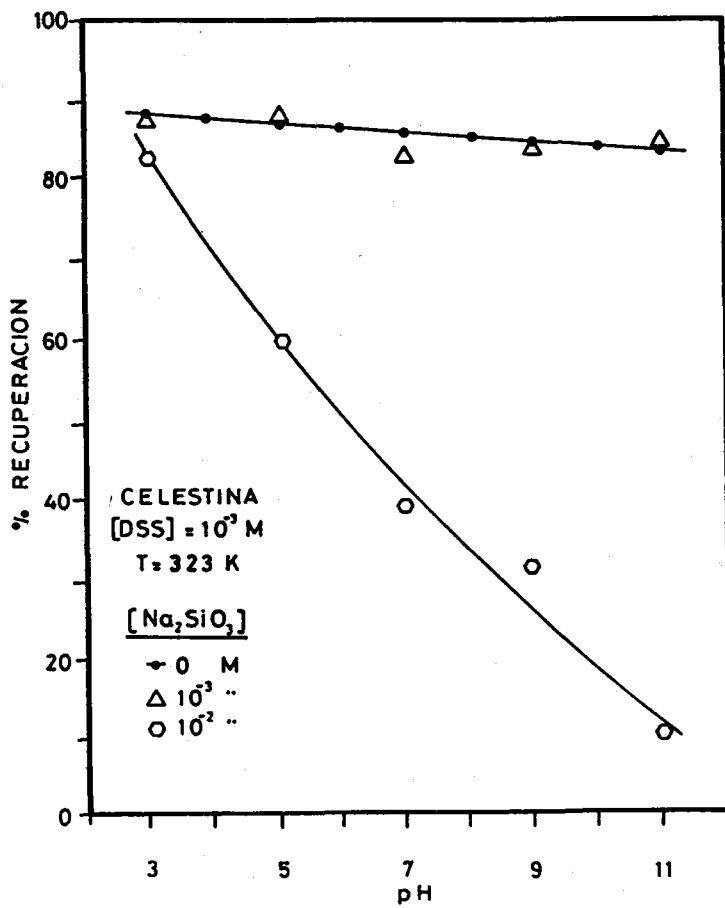


Figura 4.159

Un hecho similar se había encontrado para la depresión de celestina usando como agente colector lauril sulfato sódico (apartado 4.2.4), lo que confirma una vez más la similitud en el poder colector de SDS y DSS. No obstante, el efecto depresor del metasilicato sódico en el sistema celestina/DSS es más intenso que para el sistema celestina/SDS a altas concentraciones del mismo (10^{-2} M), en las que puede descender la recuperación del mineral desde porcentajes superiores al 80% hasta el 10%, o menos.

Finalmente, el efecto de la temperatura sobre la acción del depresor es escasamente importante, ya que no se han encontrado diferencias significativas al pasar de 293 a 323 K. Resultados análogos se habrían obtenido previamente para SDS.

4.2.7 LAURIL SULFONATO SÓDICO COMO COLECTOR EN LA FLOTACIÓN DE CALCITA. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA, pH Y CONCENTRACIÓN DEL AGENTE.

En las mismas condiciones experimentales usadas para celestina, se han realizado los experimentos en el sistema calcita/DSS. En las Figuras 4.160 a 4.163 se han representado los porcentajes de recuperación de calcita en función del pH, apreciándose que en los extremos del margen de pHs investigado (2 y 12) se obtienen las mejores recuperaciones del mineral para todas las concentraciones de tensioactivo usadas y a las dos temperaturas consideradas.

Así mismo, se ha encontrado que a medida que el pH del baño disminuye también lo hace la flotación de calcita hasta alcanzar un mínimo en las proximidades de baños de flotación neutros, a partir del cual de nuevo crecen los valores del porcentaje de recuperación del

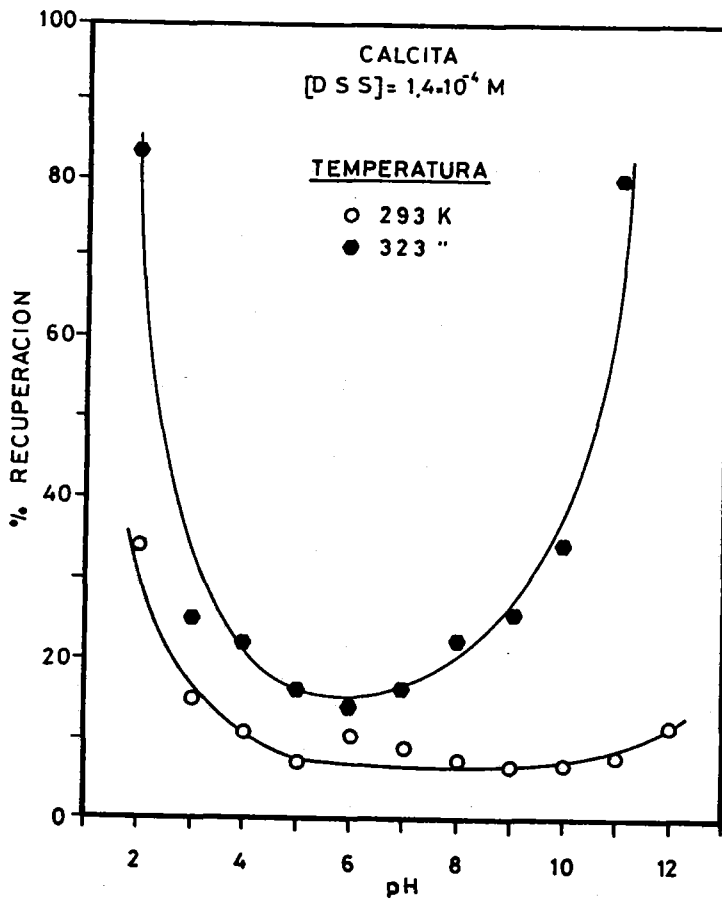


Figura 4.160

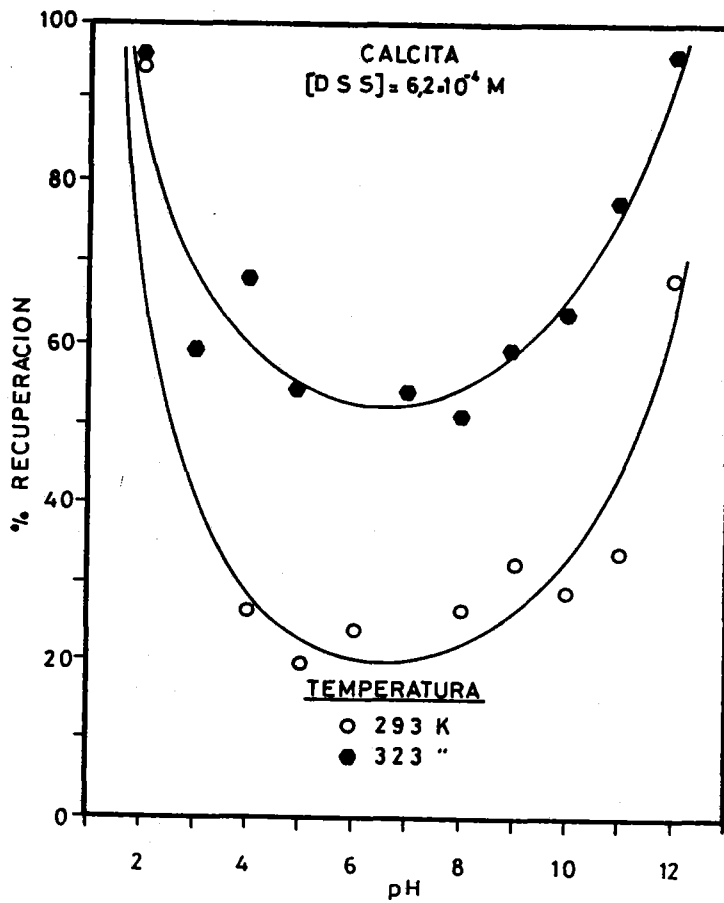


Figura 4.161

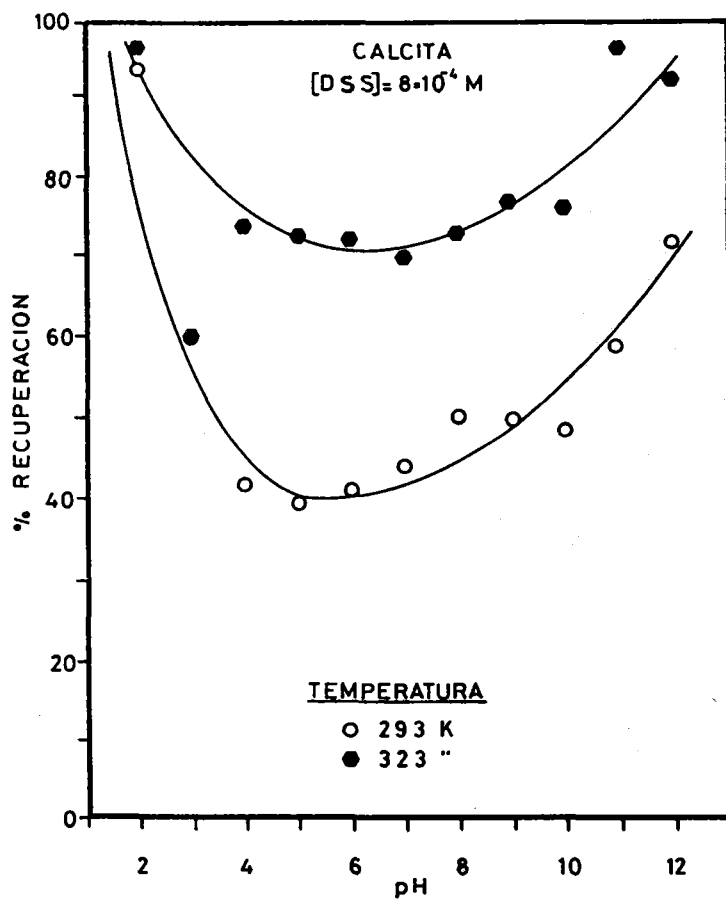


Figura 4.162

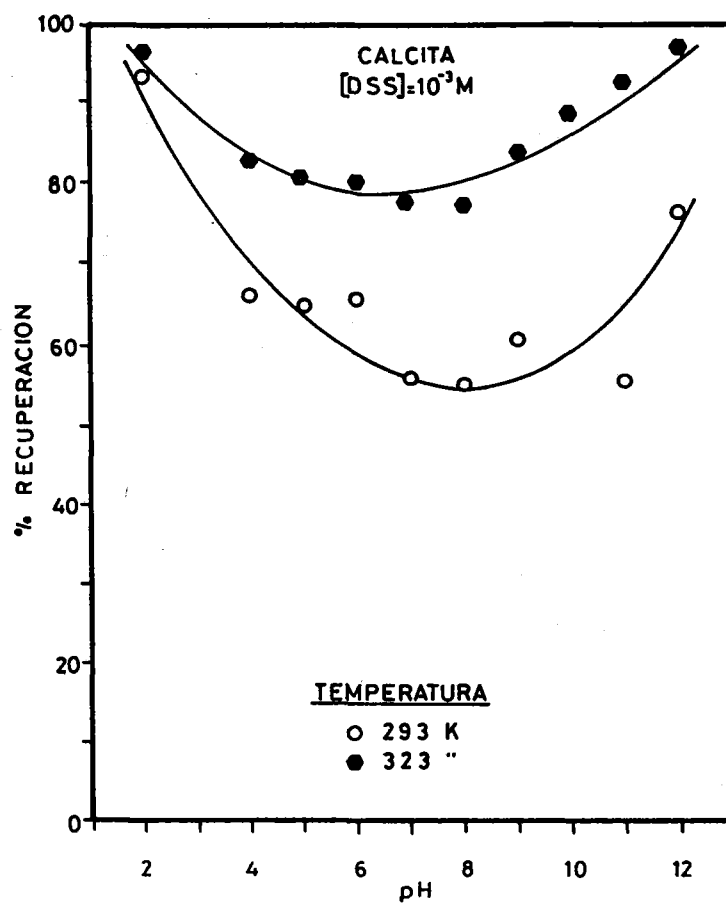


Figura 4.163

mineral. Este efecto es más acusado para las concentraciones de $1,4 \cdot 10^{-4}$ y $6,2 \cdot 10^{-4}$ M de DSS ya que el mínimo, a 293 K, es del 10 y 20%, respectivamente; mientras que a $8 \cdot 10^{-4}$ y 10^{-3} M se encuentra a 40 y 55%, respectivamente.

Por otra parte, el efecto del incremento de la temperatura en este sistema mejora, de forma significativa en algunos casos, los porcentajes de recuperación.

Sí se comparan estos resultados con los obtenidos con el mismo agente de superficie y celestina, Figuras 4.144 a 4.147, se deduce que el DSS colecta mucho mejor a celestina que a calcita, no sólo a bajas concentraciones de tensioactivo, sino también a 293 K, que es la temperatura usual de las operaciones de concentración de sólidos.

Así mismo, comparando también estos resultados con los obtenidos para el mismo mineral con SDS, Figuras 4.128 a 4.131, se desprende que el alquilsulfato ejerce mayor acción colectora sobre calcita que el alquilsulfonato, sobre todo a 293 K.

Por último, se ha encontrado correlación entre la tensión superficial de las disoluciones de DSS, Figuras 4.21 y 4.22, y las recuperaciones por flotación de calcita con este agente de superficie, en el sentido de coincidir los valores mínimos de tensión superficial con los máximos en el porcentaje de recuperación del mineral. El aumento en la temperatura del baño de flotación disminuye la tensión superficial de la disolución, elevando los porcentajes de recuperación para la flotación de calcita. Kulkarni y Somasundaran (1975) determinan un comportamiento similar en el sistema hematites/oleato a temperaturas comprendidas entre 20 y 50°C.

4.2.7.1 Efecto del quebracho como depresor

Los resultados obtenidos con quebracho como depresor del sistema calcita/DSS se muestran en las Figuras 4.164 a 4.169; en ellas se observa como quebracho ejerce una acción depresora muy fuerte sobre la flotación de calcita, por ello solamente se han representado las dos concentraciones más bajas de las usadas, 0,0012 y 0,012 g/L. En este sentido, el mineral se deprime totalmente en todos los pHs ensayados, tanto a 293 como a 323 K.

Sí se comparan estos resultados con los obtenidos con el mismo agente depresor en el sistema celestina/DSS, Figuras 4.148 a 4.153, se observa que quebracho actúa mucho más enérgicamente sobre calcita que sobre celestina, siendo necesario elevar la concentración del depresor hasta 1,22 g/L para deprimir completamente a celestina. De todo ello parece desprenderse que, para concentraciones de lauril sulfonato sódico comprendidas entre $6,2 \cdot 10^{-4}$ y 10^{-3} M y temperaturas de 293 a 323 K, sí se emplea quebracho en concentraciones inferiores a 0,012 g/L sería posible la separación entre calcita y celestina. Así mismo, la separación podría ser más efectiva si la temperatura del baño se mantiene a 293 K, ya que en estas condiciones celestina potencia su recuperación mientras que calcita sufre el efecto contrario.

No obstante, a pesar de que se abre una vía esperanzadora en la difícil separación entre celestina y calcita con el uso de este depresor y DSS como colector, es preciso acoger con reservas los resultados obtenidos en la flotación por separado de ambos minerales, ya que no sólo intervienen nuevos parámetros en la flotación conjunta de las dos especies, algunos de muy difícil estimación como señalan Hanna y Somsundaran (1976), sino que además es preciso efectuar el cambio de escala, primero a escala semiindustrial y posteriormente a escala real.

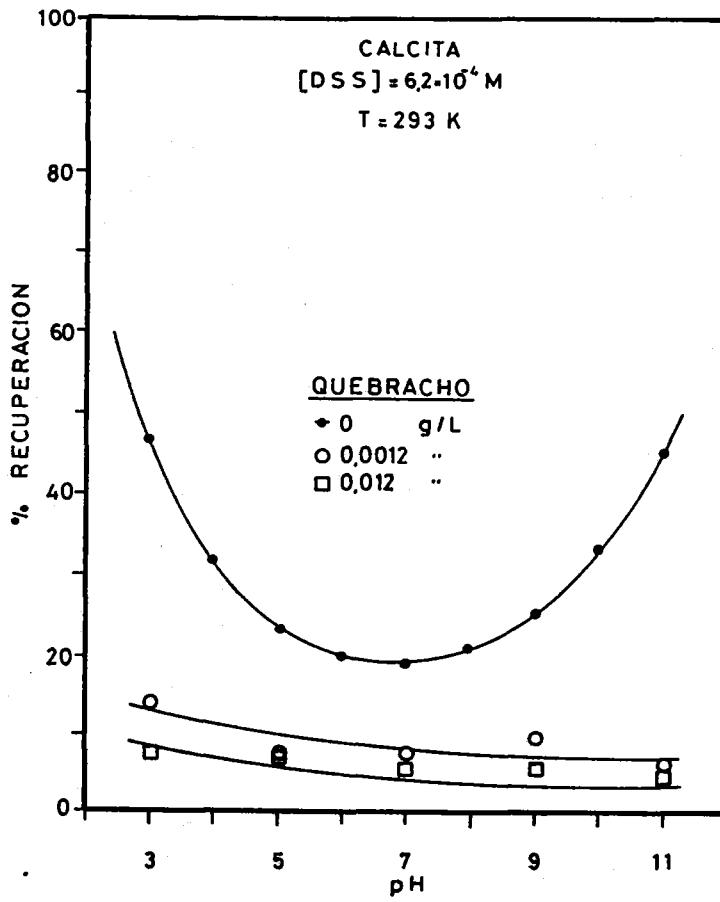


Figura 4.164

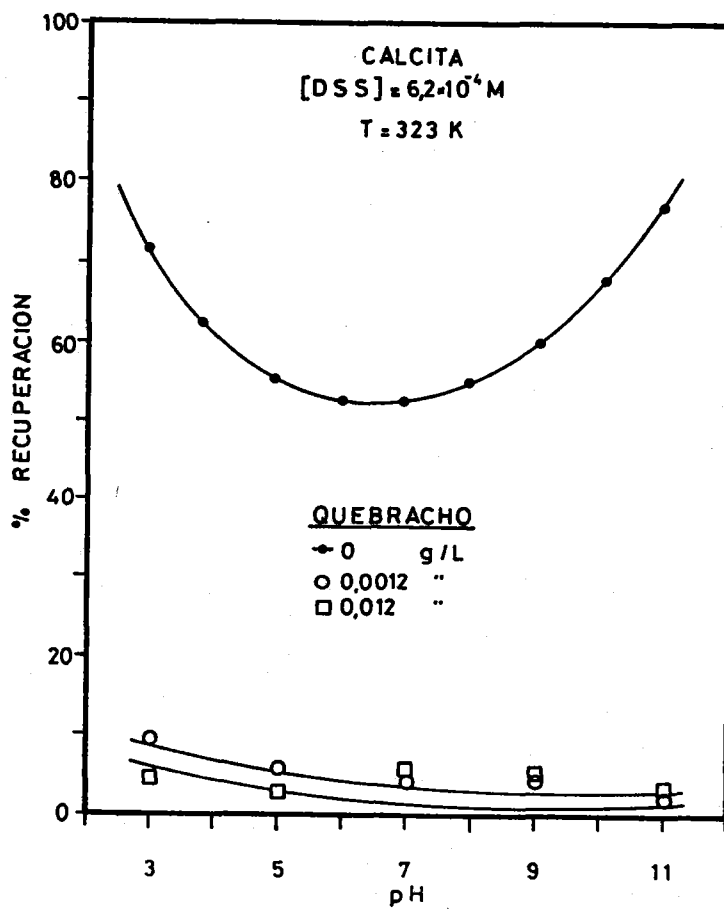


Figura 4.165

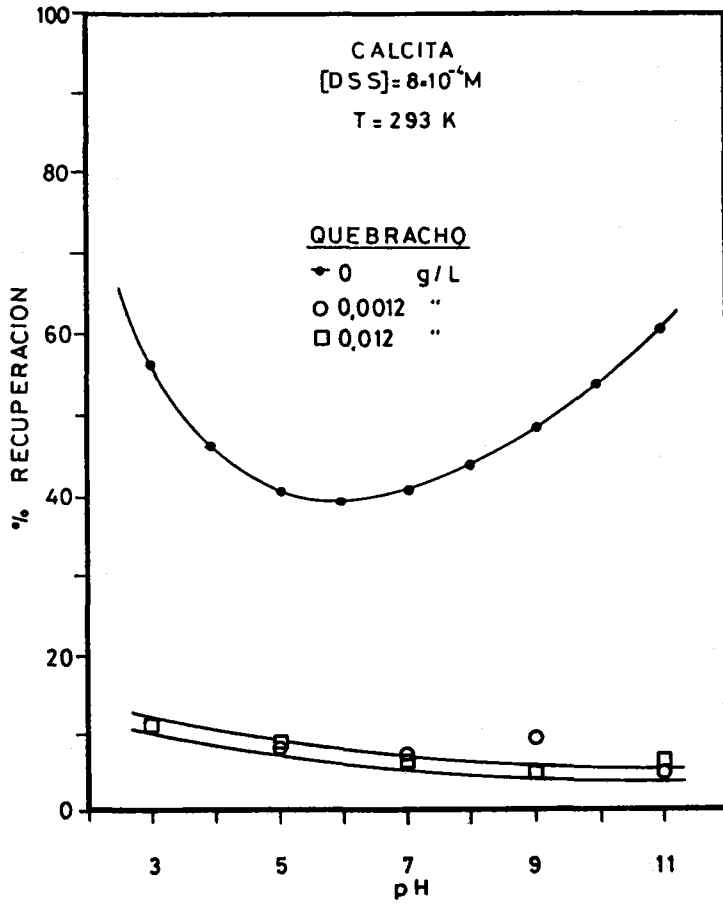


Figura 4.166

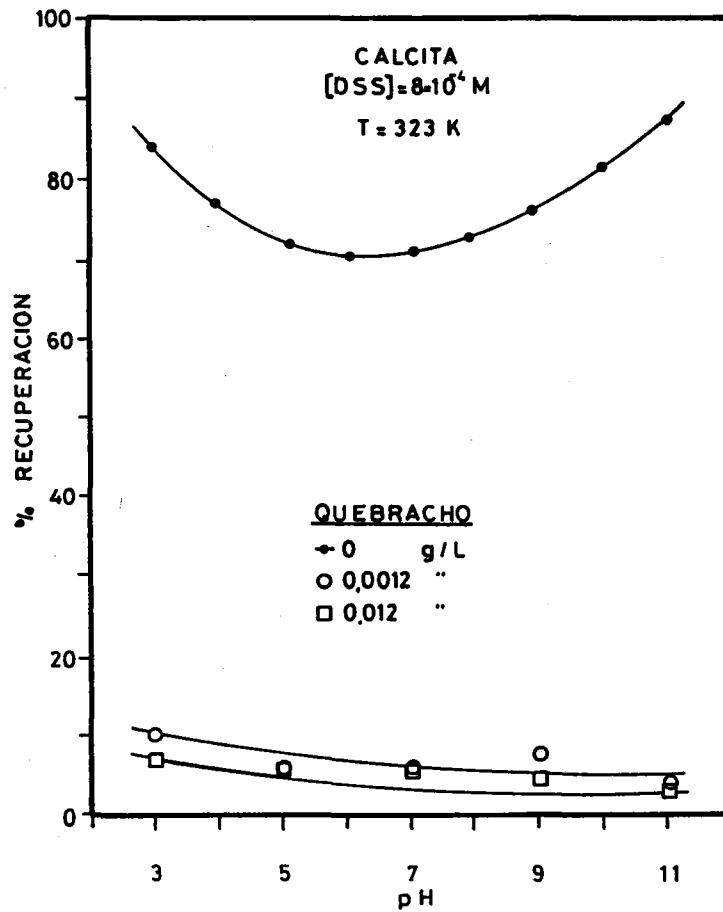


Figura 4.167

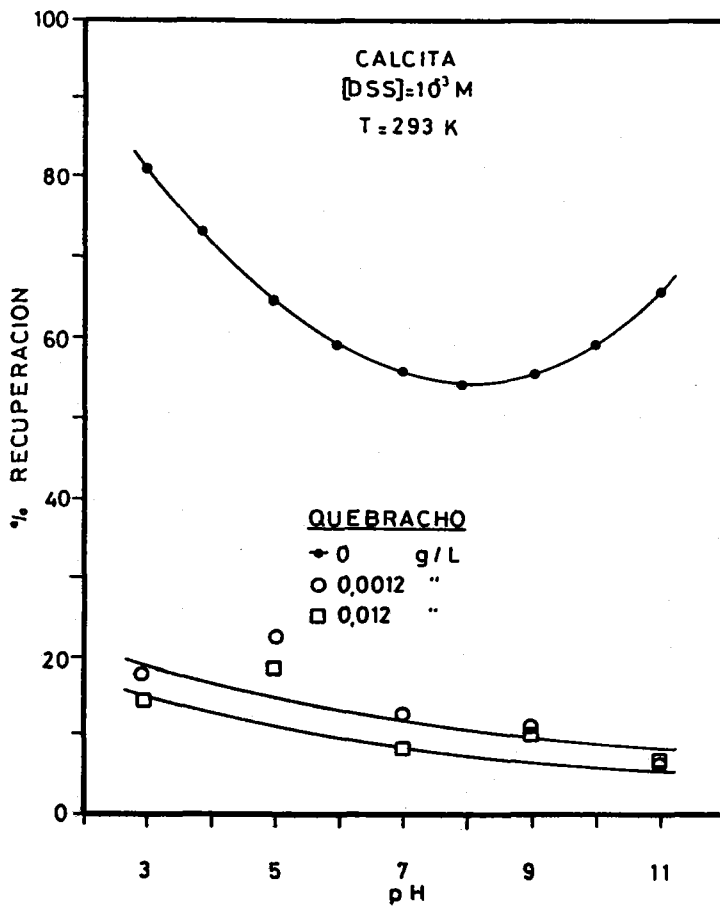


Figura 4.168

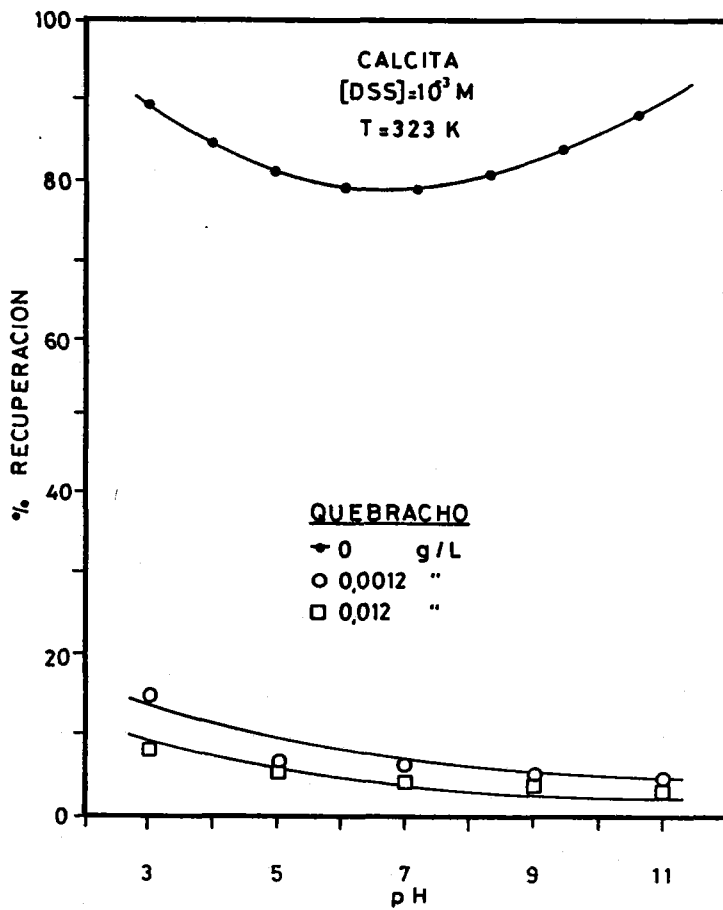


Figura 4.169

4.2.7.2 Efecto del metasilicato sódico como depresor

En las Figuras 4.170 a 4.175 se encuentran representados los porcentajes de recuperación frente al pH para el sistema calcita/DSS usando metasilicato sódico como depresor. Puede notarse que la acción depresora del agente se intensifica considerablemente al aumentar su concentración. No obstante, el aumento en la temperatura del baño no produce diferencias significativas sobre la depresión del mineral.

Para concentraciones de DSS superiores a $8 \cdot 10^{-4}$ M es preciso elevar la concentración del metasilicato sódico a 10^{-3} M para que se produzca una cierta acción depresora, acción que se incrementa considerablemente a 10^{-2} M del agente.

Sí se comparan estos resultados con los obtenidos con quebracho (descritos en el apartado anterior) se desprende que éste actúa mucho más enérgicamente sobre calcita que el metasilicato, pues son necesarias concentraciones mil veces superiores de Na_2SiO_3 para obtener un efecto similar.

Finalmente, un estudio comparativo con los resultados encontrados con este depresor en el sistema celestina/DSS, Figuras 4.154 a 4.159, muestra una acción parecida del metasilicato sobre ambos minerales, si bien su efecto depresor sobre calcita es más intenso que sobre celestina. Sólo a pHs muy ácidos y altas concentraciones de metasilicato aparecen diferencias significativas en la flotación de ambos minerales.

De todo lo anterior se deduce que el metasilicato sódico presenta menos interés que el quebracho en la depresión de calcita cuando se emplea lauril sulfonato sódico como colector, no sólo por necesitarse concentraciones mucho más elevadas del mismo, sino también por reque-

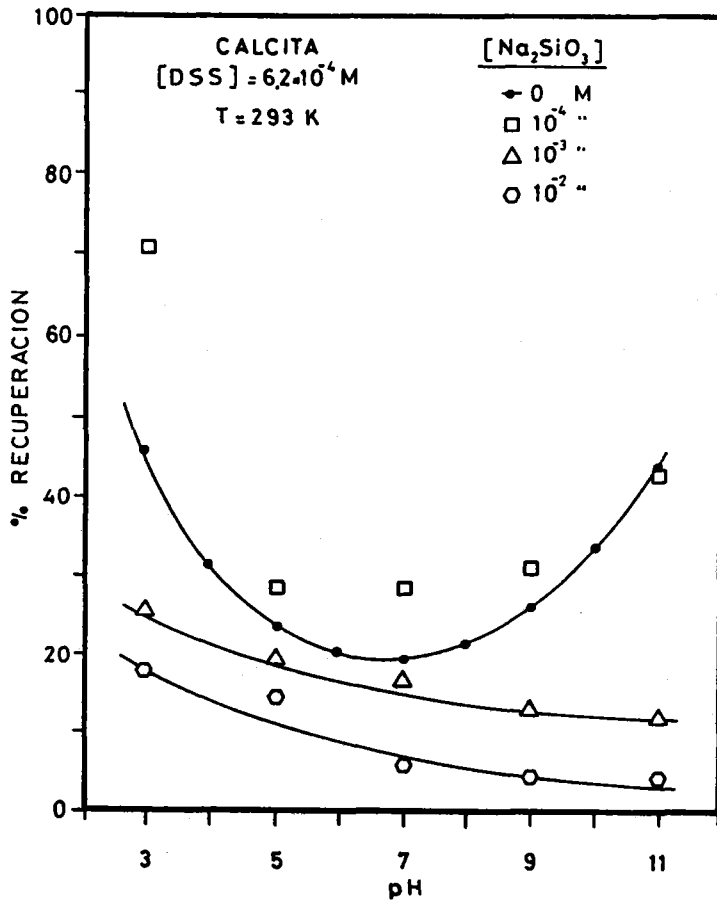


Figura 4.170

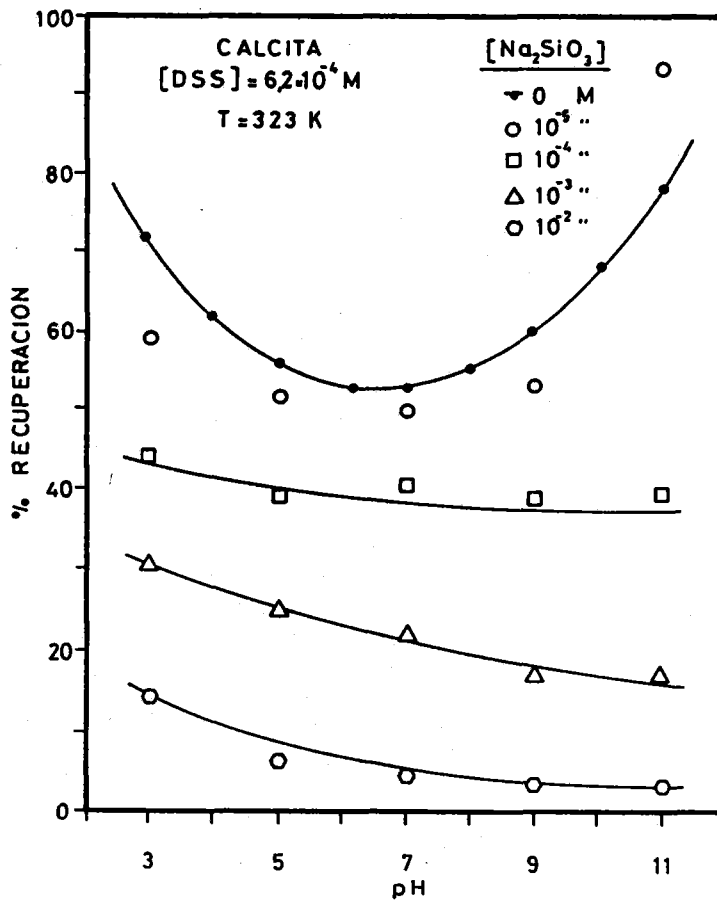


Figura 4.171

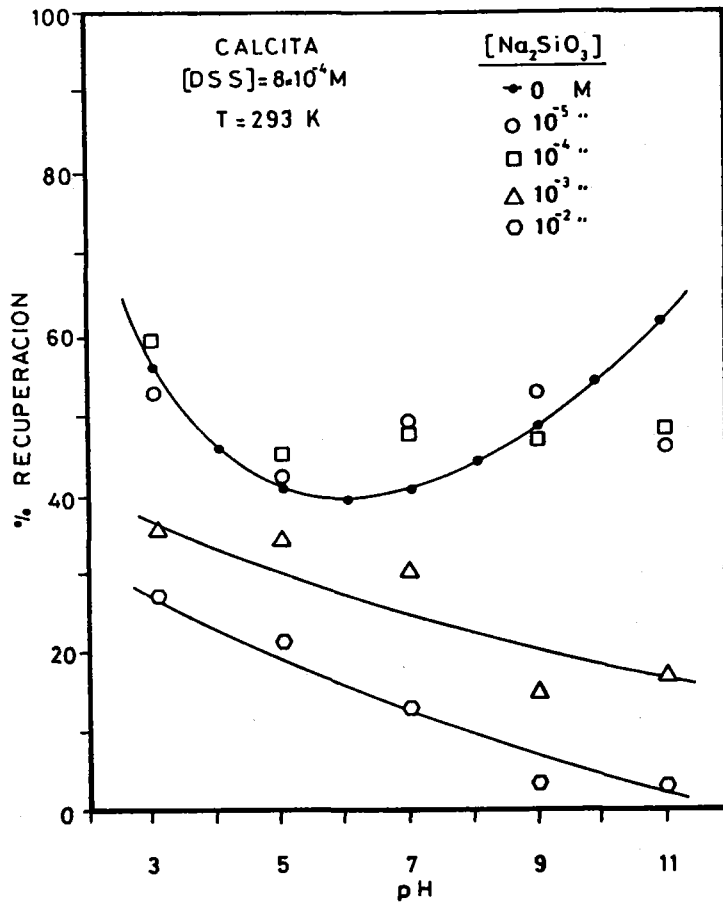


Figura 4.172

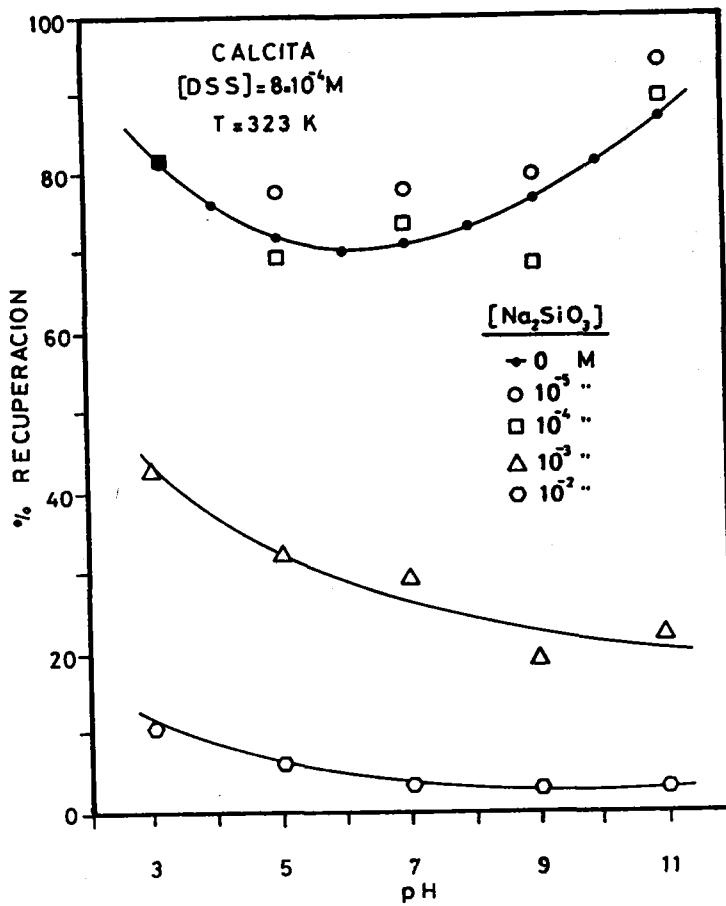


Figura 4.173

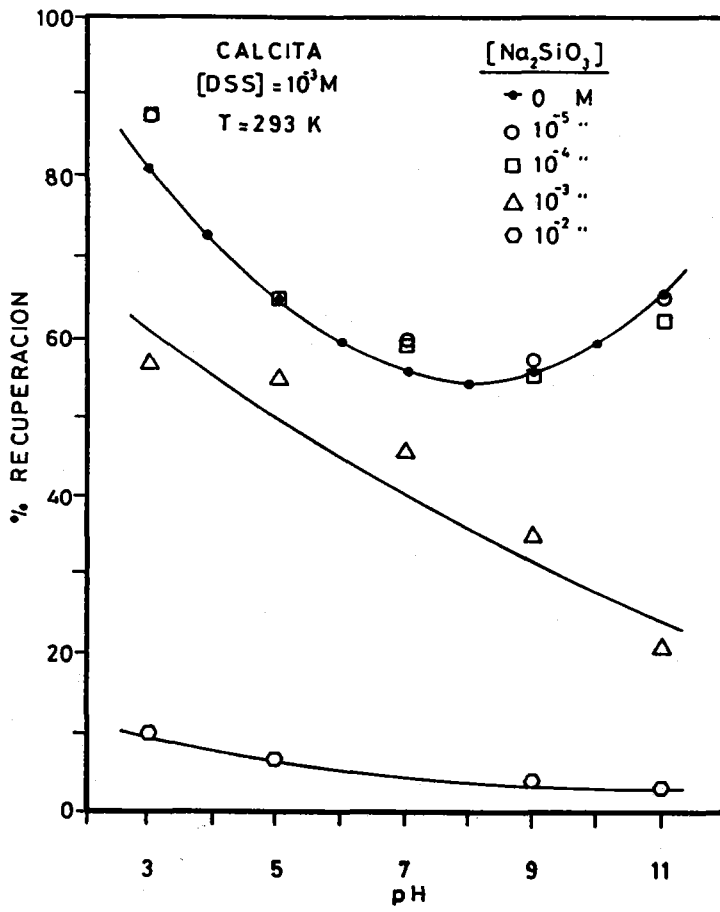


Figura 4.174

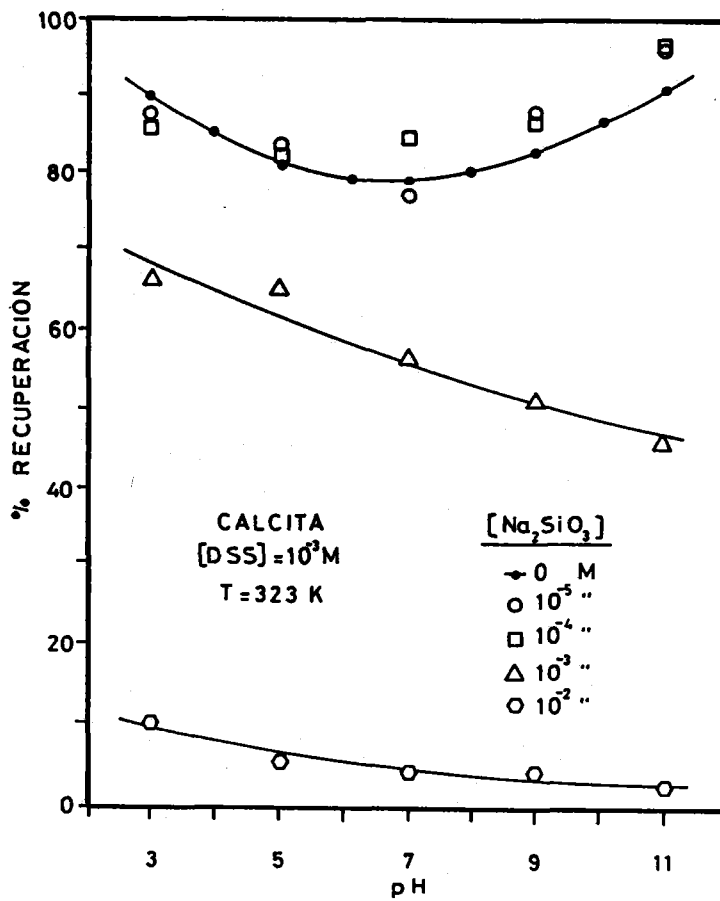
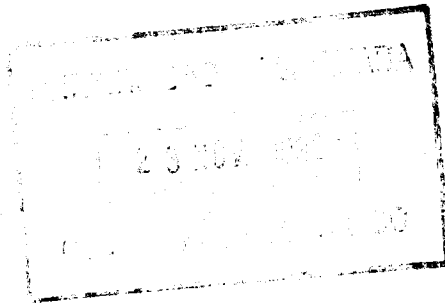


Figura 4.175

rirse medios excesivamente ácidos en su posible aplicación real, con el consiguiente aumento en los costes y dificultad de la operación.



5. CONCLUSIONES

- 1.- El pH modifica de manera considerable la tensión superficial de las disoluciones acuosas de oleato sódico, sobre todo en las proximidades de pH=9. Así mismo, un incremento en la temperatura reduce la tensión superficial de forma significativa siendo mayor el efecto cuando es menor la concentración de tensioactivo. Igualmente, se ha puesto de manifiesto que el aumento en la concentración de oleato sódico modifica profundamente la tensión superficial del baño e, incluso, llega a neutralizar de forma parcial la influencia del pH y la temperatura sobre dicho parámetro.
- 2.- La tensión superficial de las disoluciones acuosas de lauril sulfato sódico varía muy ligeramente al modificar el pH, siendo el efecto más acusado a medida que se incrementa la concentración del tensioactivo, sobre todo a altas temperaturas y en los extremos del margen de pHs investigado. Para la concentración de SDS de $6,2 \cdot 10^{-4}$ M, aunque los efectos de la variación del pH sobre la tensión superficial son similares a los de otras concentraciones del agente, se invierte el efecto de la temperatura sobre σ , encontrándose los valores mínimos a 293 K.
- 3.- Para disoluciones de lauril sulfonato sódico, las variaciones encontradas en la tensión superficial con la modificación del pH son escasas. Al aumentar la temperatura del baño, aunque el efecto del pH no se modifica, se alcanzan valores menores para la tensión superficial. Dadas las características del DSS, la baja modificación encontrada para σ es debida al margen de concentraciones del tensioactivo empleadas en este trabajo.
- 4.- Las isotermas de adsorción, en la interfase aire-disolución, del

oleato sódico a pH=9 muestran que la densidad de adsorción aumenta cuando lo hace la concentración del tensioactivo, sin alcanzarse un valor de saturación en el intervalo de concentraciones estudiado. Así mismo, un incremento en la temperatura del baño disminuye la adsorción del agente de superficie. Sin embargo, a pH=11 se alcanza rápidamente el valor de saturación, encontrándose una concentración de soluto en exceso para estas condiciones que va desde 1,6 a 2,2 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ para un descenso en la temperatura de 323 a 293 K.

- 5.- La densidad de adsorción del lauril sulfato sódico en la interfase aire-disolución aumenta al elevar la concentración del tensioactivo; así mismo, un aumento en la temperatura disminuye, en todos los casos, de forma sensible dicha adsorción. Para pH=5 y temperaturas de 303 y 323 K se alcanza un valor de saturación para concentraciones de agente superiores a $2 \cdot 10^{-4}$ M.

Para lauril sulfonato sódico la cantidad adsorbida aumenta con la concentración del agente aunque el efecto disminuye considerablemente con la temperatura y, algo menos, con el pH; sin embargo a pH=5 y concentraciones de tensioactivo inferiores a $3 \cdot 10^{-4}$ M se invierte el efecto de la temperatura. Para pHs 9 y 11 la variación de la densidad de adsorción con la concentración del agente es escasa para valores superiores a 10^{-4} M alcanzándose con rapidez la saturación, sobre todo en el mayor de los pHs. Las isothermas de adsorción, tanto para lauril sulfato sódico como para lauril sulfonato sódico, son del tipo Langmuir.

- 6.- Los valores del área límite molecular en la monocapa a altas presiones superficiales, para los tres agentes de superficie ensayados, se encuentran fuertemente afectados por el pH. Así

mismo, se ha calculado A_0 por la ecuación de estado para monocapas propuesta por Davies y modificada por Cabrerizo que permite obtener valores de dicho parámetro prácticamente coincidentes con los encontrados en la bibliografía, en condiciones experimentales similares.

- 7.- La energía libre estándar de adsorción para lauril sulfato sódico y lauril sulfonato sódico no se afecta por las modificaciones en el pH. Así mismo, para los tres agentes de superficie aniónicos usados, la adsorción en la interfase aire-disolución origina una disminución de la energía libre lo que indica que las moléculas de estos tensioactivos se adsorben y orientan en dicha interfase de forma que las cadenas se alejan de la fase acuosa.
- 8.- La relación entre la tensión superficial de las disoluciones de oleato sódico y lauril sulfonato sódico y la temperatura es del tipo lineal, en el margen de concentraciones de agente y temperaturas investigado.
Para el lauril sulfato sódico la relación entre ambas variables no es lineal en la mayor parte de las concentraciones usadas. Para este tensioactivo, a partir de una determinada concentración del mismo, la tensión superficial aumenta con la temperatura, lo que supone una inversión en el efecto de esta variable. Así, a pHs 5 y 7 se ha encontrado el cambio a concentraciones de lauril sulfato sódico próximas a $6,2 \cdot 10^{-4}$ M, mientras que a pH=9 lo hace a valores superiores a $7,3 \cdot 10^{-5}$ M.
- 9.- La flotación de celestina, empleando oleato sódico como colector, está fuertemente condicionada por el pH del medio, encontrándose los máximos en el porcentaje de recuperación del mine-

ral para pHs comprendidos entre 8 y 9. Así mismo, un aumento en la temperatura mejora de forma considerable la recuperación de celestina. Sin embargo, para concentraciones de oleato sódico muy elevadas, el efecto de la variación del pH y la temperatura apenas modifica la recuperación del mineral por flotación.

Para el sistema celestina/oleato sódico se ha encontrado una clara dependencia entre los valores máximos en la recuperación del mineral y los mínimos de tensión superficial del baño.

- 10.- Para la mayor parte de las concentraciones de oleato sódico usadas en esta investigación, calcita no se recupera por flotación, ni modificando el pH del baño ni aumentando la temperatura del mismo. Sin embargo, para una concentración de oleato de $1,4 \cdot 10^{-5}$ M un incremento en la temperatura de 293 a 323 K eleva el porcentaje de recuperación desde valores inferiores al 10% hasta valores superiores al 95%.

Las bajas recuperaciones de calcita obtenidas a 293 K para todas las concentraciones de oleato sódico investigadas, indican que la concentración crítica para la flotación del mineral se encuentra por encima de $1,4 \cdot 10^{-5}$ M del agente, pero muy próxima a la misma, lo que está de acuerdo con lo indicado por Mishra y Pugh y Stenius.

- 11.- La presencia de quebracho deprime fuertemente la flotación de celestina y calcita cuando se usa oleato sódico como agente colector, lo que indica que es un depresor no selectivo para estos sistemas. Sin embargo, el uso de bajas concentraciones, tanto de oleato sódico como de quebracho, podrían ser utilizadas para la separación entre ambos minerales.

Así mismo, metasilicato sódico tiene una elevada acción depresor-

ra sobre ambos minerales aunque más intensa sobre calcita, sobre todo a concentraciones elevadas. Su acción sobre este mineral se potencia con un aumento en la concentración y el uso de baños de flotación alcalinos.

- 12.- El lauril sulfato sódico es un buen agente colector para la flotación de celestina y de calcita, aunque son necesarias concentraciones más elevadas que las del oleato sódico para producir un mismo efecto. La modificación en la temperatura del baño afecta ligeramente a la recuperación de ambos minerales pero, mientras en celestina el efecto es positivo, en calcita hay una disminución en su porcentaje de recuperación.

Se ha encontrado para este agente una equivalencia entre los mínimos de tensión superficial del baño y los máximos en la recuperación por flotación de celestina y de calcita, aunque para esta última son precisas concentraciones de lauril sulfato sódico superiores a $1,4 \cdot 10^{-4}$ M.

- 13.- El uso de quebracho como depresor en el sistema celestina/lauril sulfato sódico inhibe la flotación del mineral a bajas concentraciones de colector y altas de depresor. Cuando aumenta la concentración de lauril sulfato sódico disminuye sensiblemente el efecto depresor del quebracho, sobre todo en circuitos ácidos (pH=3), en los que prácticamente desaparece.

En el sistema calcita/lauril sulfato sódico, la presencia de quebracho deprime fuertemente al mineral, incluso a concentraciones de 0,0012 g/L siendo su efecto mucho más acusado que sobre celestina sobre todo en baños próximos a la neutralidad. Un aumento en la temperatura eleva ligeramente la acción del agente depresor.

- 14.- La acción depresora del metasilicato sódico sobre la flotación de celestina con lauril sulfato, en el margen de concentraciones estudiado, es muy escasa y no se ha encontrado influencia importante sobre ella ni con el aumento de temperatura ni con la modificación del pH. Sin embargo, el efecto de este agente sobre el sistema calcita/lauril sulfato sódico es mucho más importante, sobre todo para concentraciones de depresor de 10^{-2} M y temperatura de 323 K.
- 15.- El lauril sulfonato sódico, en su uso como colector de celestina tiene un comportamiento similar al encontrado para el lauril sulfato sódico no sólo en cuanto a valores de recuperación del mineral sino también a la escasa influencia del pH por encima de $6,2 \cdot 10^{-4}$ M del agente. Un aumento en la temperatura del baño disminuye ligeramente el efecto del colector. Como colector de calcita tiene una acción más eficaz a pHs extremos (2 y 12) que disminuye de manera considerable en las proximidades de pH=7; sin embargo, un incremento de treinta grados en la temperatura del baño aumenta de forma sensible los porcentajes de recuperación del mineral.
- 16.- La presencia de quebracho y metasilicato sódico en la flotación de celestina y de calcita con lauril sulfonato sódico deprime a ambos minerales, pero la acción es mucho más importante sobre calcita, sobre todo cuando se emplea quebracho. Para concentraciones de lauril sulfonato sódico comprendidas entre $6,2 \cdot 10^{-4}$ y 10^{-3} M, 293 K y 0,012 g/L de quebracho, es posible la separación entre ambos minerales siempre que las interacciones y/o competencia entre los minerales y los agentes de flotación no introduzcan dificultades complementarias.

6. NOMENCLATURA

7. BIBLIOGRAFÍA

A	Área molecular, Å ² /molécula
A _o	Área límite molecular, Å ² /molécula
C	Concentración molar del surfactante, M
C ₁	Concentración molar de electrolito en disolución, M
CMC	Concentración micelar crítica
DSS	Lauril sulfonato sódico
F	Lectura en la balanza, mg
ΔG ^o ads	Energía libre estándar de adsorción, kJ/mol
ΔH	Diferencia de altura manométrica, mmH ₂ O
k	Constante de Boltzmann, 1,380·10 ⁻²³ J/K
K	Constante de proporcionalidad de Tajima
L	Longitud de la lámina de platino, cm
M	Pendiente de la asíntota oblicua
N _A	Número de Avogadro, 6,022·10 ²³ mol ⁻¹
P _d	Presión post-diafragma, mmHg
Q _G	Caudal volumétrico de aire, cm ³ /s
R	Constante universal de los gases, 8,314 J/K·mol
SDS	Lauril sulfato sódico
T	Temperatura absoluta, K
T _d	Temperatura post-diafragma, K

LETRAS GRIEGAS

∅	Ordenada en el origen de la asíntota oblicua
π	Presión superficial de la monocapa, mN/m
π _r	Contribución a la presión superficial debida a la repulsión de los grupos polares de los iones adsorbidos, mN/m
π _s	Contribución a la presión superficial debida a la cohesión por fuerzas de van der Waals entre cadenas hidrocarbonadas, mN/m
σ	Tensión superficial, mN/m

- σ_0 Tensión superficial del agua pura, mN/m
- Γ Concentración en exceso de soluto adsorbido
en la interfase aire-disolución, $\mu\text{mol}/\text{m}^2$

ADAMSON, A.W.; *Physical Chemistry of Surfaces*. J. Wiley and Sons, New York (1982).

ANANTHAPADMANABHAN, K.P. y SOMASUNDARAN, P.; *Colloids and Surfaces*, 13, 151 (1985).

APLAN, F.F. y FUERSTENAU, D.W.; *Int. J. Miner. Process.*, 13, 105 (1984).

ARATONO, M.; YAMANAKA, M.; MATUBAYASI, N.; MOTOMURA, K. y MATUURA, R.; *J. Colloid Interface Sci.*, 74, 389 (1980).

ARATONO, M.; URYU, S.; HAYAMI, Y.; MOTMURA, K. y MATUURA, R.; *J. Colloid Interface Sci.*, 93, 162 (1983).

BATTY, J.V.; HAVEN, R.R. y BELLS, R.R.; *Bur. of Mines, R.S.*, 4139 (1947).

BELASH, F.N. y PUGINA, O.V.; *Non-Ferr. Metals.*, 6, 329 (1946).

BJORNE, C. y KEELEY, J.; *Min. Eng.*, 65, (1964).

BLAZY, P.; *El Beneficio de los Minerales*. Ed. Rocas y Minerales, Guadalajara (1977).

BLAZY, P.; CASES, J. y HOUOT, R.; *VIIth Int. Miner. Process. Congr.*, 209, New York, (1964).

BOOTH, R.B. y FREYBERGER, W.L.; *Froth Flotation 50th Anniversary Volume*. AIME, 258, New York (1962).

- BRADY, A.P.; *J. Phys. Chem.*, 32, 641 (1949).
- BROOKS, J.H. y PETHICA, B.A.; *Trans. Faraday Soc.*, 60, 208 (1964).
- BRUYN, P.L. y AGAR, G.E.; *Froth Flotation 50th Anniversary Volume*, Ann Arbor. AIME, 91, Michigan (1962).
- BUSTAMANTE, H. y WARREN, L.J.; *Int. J. Miner. Process.*, 10, 95 (1983).
- BUSTAMANTE, H. y WARREN, L.J.; *Int. J. Miner. Process.*, 13, 13 (1984).
- CABRERIZO, M.; *Tesis Doctoral*. Universidad de Granada (1986).
- CALERO, M.; *Tesina de Licenciatura*. Universidad de Granada (1990).
- CASES, J.M.; *Trans. AIME*, 247, 123 (1970).
- CENTELLAS, F.; *Los Tensioactivos y sus Aplicaciones*. Cap. III, Universidad de Barcelona, AID, CSIS, S.E.Q.C. (1989).
- COCKBAIN, E.G.; *Trans. Faraday Soc.*, 50, 874 (1954).
- COOK, M.A. y TALBOT, E.L.; *J. Phys. Chem.*, 56, 412 (1952).
- COOKE, S.R.B.; *Advances in Colloid Science*. vol 3, Interscience, 326, New York (1950).
- CUMMING, B.D. y SCHULMAN, J.H.; *Australian J. Chem.*, 12, 413 (1959).
- CHOI, H.S.; *Canadian Metallurgical Quarter*, Ottawa, 4, 410 (1963).

- DAVIES, J.T.; *J. Colloid Sci.*, 11, 377 (1956).
- DAVIES, J.T. y RIDEAL, E.K.; *Interfacial Phenomena*. Academic Press., New York (1963).
- DEGOUL, P.; *These Doctoral*. Universidad de Nancy. France (1973).
- DEGOUL, P. y CASES, J.M.; *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, 96, 3 (1973).
- DIXIT, S.G. y BISWAS, A.K.; *AIChE Symp. Ser.*, 71, 88 (1975).
- DOBIAS, B.; *Erzmetall.*, 21, 275 (1968).
- DORENFELD, A.C.; *Froth Flotation 50th Anniversary Volume*. AIME, 373, New York (1962).
- DOW CHEMICAL COMPANY; *Fundamentos de la Flotación*. Boletín Dow Ch. Co. (1970).
- DUDENHOV, S.V.; SHUBOV, L.Y. y GLAZUNOV, L.A.; *Fundamentos de la Teoría y la Práctica de Empleo de Reactivos de Flotación*. Ed. Mir, URSS (1980).
- EIGKLES, M.A.; *Progress in Mineral Dressing, Trans. 4th Congr.*, Stockholm (1957).
- FERNANDEZ RUS; *Tesina de Licenciatura*. Universidad de Granada (1972).
- FERRETTI, R.; *Plan de Tesis*. (1985).

FERRETTI, R.; ROSSI, E. y CORICA, D.; *II Congreso Latinoamericano de Flotación*. Concepción, Chile (1985).

FINKELSTEIN, N.P.; *Trans. IMM, Section C*, 98 157 (1989).

FUERSTENAU, D.W.; *Fine Particles Processing*. vol 1, AIME, 669, New York (1980).

FUERSTENAU, D.W.; HEALEY, T.W. y SOMASUNDARAN, P.; *Trans. AIME*, 229, 321 (1964).

FUERSTENAU, D.W.; METZGER, P.H. y SEELE, G.D.; *Eng. Min. J.*, 158, 93 (1957).

FUERSTENAU, D.W. y YAMADA, B.J.; *Trans. AIME*, 223, 50 (1962).

FUERSTENAU, M.C.; *AIChE Symp. Ser.*, 71, 16 (1975).

FUERSTENAU, M.C. (Ed.); *Flotation, A.M. Gaudin Memorial Volume*. AIME, vol 1 y 2, New York (1976).

FUERSTENAU, M.C.; *Principles of Flotation*, KING, R.P. (Ed.), SAIMM, Johannesburg (1982).

FUERSTENAU, M.C.; CLIFFORD, K.D. y KUHN, M.C.; *Int. J. Miner. Process.*, 1, 307 (1974).

FUERSTENAU, M.C.; GUTIERREZ, G. y ELGILLANI, D.A.; *Trans. AIME*, 241, 319 (1968).

FUERSTENAU, M.C.; KUHN, M.C. y ELGILLANI, D.A.; *Trans. AIME*, 241, 148 (1968).

FUERSTENAU, M.C. y MILLER, J.D.; *Trans. AIME*, 238, 153 (1967).

FUERSTENAU, M.C. y PALMER, B.R.; *A. M. Gaudin Memorial Volume*, M.C. Fuerstenau Ed., AIME, vol. 1, 148, New York (1976).

FUERSTENAU, M.C. y SABACKY, B.J.; *Int. J. Miner. Process.*, 8, 79 (1981).

GALVEZ, A.; *Tesina de Licenciatura*. Universidad de Granada (1987).

GAUDIN, A.M.; *Flotation*. 2ª ed., Chap. 1, *Historical Survey*, McGraw-Hill, New York (1957).

GRANGE, G. y LEVIS, A.; *J. Colloid Interface Sci.*, 109, 229 (1986).

GLEMBOTSKII, V.A.; KLASSEN, V.I. y PLASKIN, I.N.; *Flotation*. Primary Sources, New York (1972).

GLEMBOTSKII, V.A. y UVAROV, V.S.; *Dokl. Akad. Nauk Tadzh. SSR*, 6, 15 (1961).

GLEMBOTSKII, V.A. y UVAROV, V.S.; *Dokl. Akad. Nauk Tadzh. SSR*, 5, 12 (1962).

GLEMBOTSKII, V.A. y UVAROV, V.S.; *Dokl. Akad. Nauk Tadzh. SSR*, 2, 29 (1964).

- GLEMBOTSKII, V.A.; UVAROV, V.S. y SOLOZHENKIN, P.M.; *Otdel. Geol. Khim. i Tech. Nauk SSR*, 1, 51 (1961 a).
- GLEMBOTSKII, V.A.; UVAROV, V.S. y SOLOZHENKIN, P.M.; *Otdel. Geol. Khim. i Tech. Nauk SSR*, 1, 57 (1961 b).
- GONZALEZ CAÑIBANO, J.; *Ingeniería Química*, Noviembre, 23 (1983).
- GUAY, F. y BISAILLON, S.; *J. Colloid Interface Sci.*, 93, 25 (1983).
- GUTIERREZ, C.; *Mineral Sci. Eng.*, 5, 108 (1973).
- GUTIERREZ, J.M.; *Los Tensioactivos y sus Aplicaciones*. Cap. VI, Universidad de Barcelona, AID, CSIC, S.E.Q.C. (1989).
- HALL, P.G.; LOVELL, V.N. y FINKELSTEIN, N.P.; *Trans. Faraday Soc.*, 66, 1520 (1970).
- HALLIMOND, A.F.; *Min. Mag.*, 70, 87 (1944).
- HAYDON, D.A. y TAYLOR, F.H.; *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A252, 225 (1960).
- HANNA, S.; *3rd Arab. Chem. Conference*. Cairo (1972).
- HANNA, S. y SOMASUNDARAN, P.; *Flotation, A.M. Gaudin Memorial Volume*. AIME, vol 1, Chap. 8, New York (1976).
- HEREDIA, M.; *Tesina de Licenciatura*. Universidad de Granada (1992).
- HERNAINZ, F.; *Tesis Doctoral*. Universidad de Granada (1976).

- HERNAINZ, F.; *Afinidad*, 419, 59 (1989).
- HERNAINZ, F. y CALERO, M., *Afinidad*, 431, 259 (1991 a).
- HERNAINZ, F. y CALERO, M., *Afinidad*, 434, 35 (1991 b).
- HERNAINZ, F. y CALERO, M., *Int. J. Miner. Process.*, n^o ref. 91/0020 (1992).
- HERNAINZ, F. y GALVEZ, A., *Afinidad*, 421, 235 (1989 a).
- HERNAINZ, F. y GALVEZ, A., *Afinidad*, 422, 355 (1989 b).
- HERNAINZ, F. y GALVEZ, A., *Afinidad*, 425, 36 (1990).
- HERNAINZ, F. y GOMEZ, M.; *Afinidad*, 391, 289 (1984).
- HERNAINZ, F. y GOMEZ, M.; *Afinidad*, 405, 425 (1986).
- HERNAINZ, F. y GOMEZ, M.; *Ingeniería Química*, 212, 97 (1986).
- HERNAINZ, F. y PEREDA, J.; *Afinidad*, 367, 321 (1980).
- INFANTE, M.R.; *Los Tensioactivos y sus Aplicaciones*. Cap. III, Universidad de Barcelona, AID, CSIS, S.E.Q.C. (1989).
- ISKRA, J.; GUTIERREZ, C. y KITCHENER, J.A.; *Trans. Inst. Min. Met.*, Section C, 28, 75 (1973).
- KANG MOON, L.; *Kwangsang Makhre Chi. Korean*, 143, 54 (1973).

KIRK, R.E. y OTHMER, D.F. (Eds.); *Encyclopedia of Chemical Technology*. Interscience Encycloped. Inc., New York (1963-72).

KLASSEN, V.I. y MOKROUSOV, V.A.; *An Introduction to Theory of Flotation*. Butterworth, London (1963).

KOSLA, H.K. y BISWAS, A.K.; *Trans. Inst. Min. Met., Section C*, 94, 4 (1985).

KULKARNI, y SOMASUNDARAN, P.; *Am. Electrochem. Soc.*, 31, 44 (1972).

KULKARNI, y SOMASUNDARAN, P.; *AIChE Symp. Ser.*, 71, 124 (1975).

LAY, W.C. y BELL, G.M.; *Froth Flotation 50th Anniversary Volume*. AIME, 482, New York (1962).

LEJA, J.; *Proc. Second Int. Congr. Surface Activity*. vol 3, 273, Butterworth, London (1957).

LEJA, J.; *Surface Chemistry of Froth Flotation*. Chap. 10, 611, Plenum Press, New York (1982).

LEWIS, F.M. y MORRIS, T.M.; *Froth Flotation 50th Anniversary Volume*. AIME, 455, New York (1962).

LIN, I.J. y SOMANSUNDARAN, P.; *J. Colloid Interface Sci.*, 37, 731 (1971).

LOVELL, V.N.; GOLLD, L.A. y FINKELSTEIN, N.P.; *Int. J. Miner. Process.*, 1, 183 (1974).

LOZNETSOVA, N.N.; DOKYKINA, E.S. y TRAPEZNIKOV, A.A.; *Kolloid Z.*, 42, 1182 (1980).

LUCASSEN, E.H. y VAN DER TEMPEL, M.; *Chemistry, Physics and Application of Surface Active Substance*, Overbeek, J. (Ed), vol. II, 779, New York (1967).

MAKSIMOV, I.I. y KHAINMAN, V.I.; *Tsvetn. Metally.*, 5, 6 (1965).

MATIJEVIC, E. y PETHICA, B.A.; *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1382 (1958).

McBAIN, J.W.; *J. Am. Chem. Soc.*, 42, 426 (1950).

MIELOZARSKI, J.; NOWAK, P. y STROJEK, J.W.; *Int. J. Miner. Process.*, 11, 303 (1983).

MINGINS, J. y PETHICA, B.A.; *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1892 (1963).

MISHRA, S.K.; *Int. J. Miner. Process.*, 9, 59 (1982).

MOORE, W.M.; *Chimie Physique*, Ed. Dunod, 883, Paris (1965).

MORALES, J.; *Tesis Doctoral*. Universidad de Granada (1977).

MOTOMURA, K.; *J. Colloid Interface Sci.*, 64, 348 (1978).

MOTOMURA, K.; *Advan. Colloid Interface Sci.*, 12, 1 (1980).

MOTOMURA, K.; IWANAGA, S.; HAYAMI,; URYU, S. y MATUURA, R.; *J. Colloid Interface Sci.*, 80, 32 (1981).

- MOTOMURA, K.; IWANAGA, S.; YAMANAKA, M.; ARATONO, M. y MATUURA, R.; *J. Colloid Interface Sci.*, 86, 151 (1982).
- MOTOMURA, K.; IYOTA, H.; ARATONO, M.; YAMANAKA, M. y MATUURA, R.; *J. Colloid Interface Sci.*, 93, 264 (1983).
- MOTOMURA, K.; IYOTA, H.; IKEDA, N. y ARATONO, M.; *J. Colloid Interface Sci.*, 126, 26 (1988).
- MOTOMURA, K.; MATUBAYASI, N.; ARATONO, M. y MATUURA, R.; *J. Colloid Interface Sci.*, 64, 356 (1978 a).
- MOTOMURA, K.; MATUBAYASI, N.; ARATONO, M. y MATUURA, R.; *J. Colloid Interface Sci.*, 67, 247 (1978 b).
- MUKAI, S.; KANO, G. y MATSUBARA, T.; *Memoirs Facul. Engin., Kyoto Univ.*, 21, 40 (1959).
- MUKERJEE, P. y MYSELS, K.J.; *Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems*. National Bureau of Standards, NSRDS-BN 36 (1971).
- NILSSON, G.; *J. Phys. Chem.*, 61, 1135 (1957).
- NIVEN, W.W.; *Industrial Detergency*, Reinhold, Pbu., New York (1965).
- OBERNDORFER, J. y DOBIAS, B.; *Colloids and Surfaces*, 41, 69 (1989).
- OZEKI, S.; TSUNODA, M. e IKEDA, S.; *J. Colloid Interface Sci.*, 64, 28 (1978).

- PADDAY, J.F.; *Chemistry, Physics and Application of Surface Active Substance*, Overbeek, J. (Ed), vol. II, 301, New York (1967).
- PARKS, G.A.; *Chem. Rev.*, 65, 177 (1965).
- PEREA, R.; *Tesis Doctoral*. Universidad de Granada (1981).
- PEREDA, J. y HERNAINZ, F.; *Afinidad*, 362, 338 (1979).
- PEREDA, J. y HERNAINZ, F.; *Afinidad*, 365, 16 (1980).
- PETHICA, B.A.; *Trans. Faraday Soc.*, 50, 413 (1954).
- PHILLIPS, J.N. y RIDEAL, E.K.; *Process. Roy. Soc.*, A323, 159 (1955).
- PRABHAKAR, S. y KHANGAONKAR, P.R.; *Int. J. Miner. Process.*, 9, 87 (1982).
- PUHG, R. y STENIUS, P.; *Int. J. Miner. Process.*, 15, 193 (1985).
- RICHARDS, R.H. y LOCKE, C.E.; *Ind.*, 34, 752 (1925).
- ROCHE, M.; *These Doctoral*. Universidad de Nancy (1973).
- RODAKIEWICZ, J.; *Zesz. Nauk Unii. Jagiellon Pr. Chem.*, 25, 125 (1980).
- RODAKIEWICZ, J.; *J. Colloid Interface Sci.*, 84, 532 (1981).
- ROGERS, J. y SCHULMAN, J.H.; *Proc. Second Int. Congr. Surface Activity*. vol 3, 203, Butterworth, London (1957).

- RUBIN, A.J. y ERICKSON, S.F.; *Water Res.*, 5, 437 (1971).
- SALCEDO, J.; *Tesina de Licenciatura*, Universidad de Granada (1981).
- SCHULMAN, J.H. y LEJA, J.; *Kolloid Z.*, 136, 107 (1954).
- SHAW, D.J.; *Introducción a la Química de Superficies y Coloides*. Ed. Alhambra, Madrid (1970).
- SHERGOLD, H.L.; *Trans. IMM, Section C*, 81, 148 (1972).
- SHINODA, K.; NAKAGAWA, T.; TAMAMUSHI, B.; e ISEMURA, T.; *Coloidal Surfactants*. Academic Press, New York (1963).
- SISLEY, J.D.; *Encyclopedia of Surface Active Agents*, Chemical Pub. Co., New York (1952).
- SMANI, M.S.; CASES, J.M. y BLAZY, P.; *Trans. SME/AIME*, 258, 168 (1975).
- SOMASUNDARAN, P.; *Trans. AIME*, 225, 64 (1974).
- SOMASUNDARAN, P.; *AIChE Symp. Ser.*, 71, 1 (1975).
- SOMASUNDARAN, P. (4a Ed.); *Fine Particle Processing*. vol 1 y 2, AIME, New York (1980).
- SOMASUNDARAN, P. y AGAR, G.E.; *J. Colloid Interface Sci.*, 24, 443 (1967).

- SOMASUNDARAN, P. y FUERSTENAU, D.W.; *Trans. AIME*, 241, 102 (1968).
- SOMASUNDARAN, P. y GRIEVES, R.B.; *AIChE Symp. Ser.*, 71, Preface (1975).
- SOMASUNDARAN, P. y KULKARNI, R.D.; *Trans. IMM (London)*, 82, C163 (1973).
- SOMASUNDARAN, P. y KULKARNI, R.D.; *103rd Ann. AIME Meeting*, Dallas (1974).
- SORENSEN, E.; *J. Colloid Interface Sci.*, 45, 601 (1973).
- SUTHERLAND, K.L. y WARK, I.W.; *Principles of Flotation*. Austral. Inst. Mining. Metall., 1, Melbourne (1955).
- TAGGART, F.; *Elementos de Preparación de Minerales*, 1ª Ed., Interciencia, Madrid (1966).
- TAHA, F.; ILLYUVIEVA, G.V. y MEGAHED, A.A.; *Tsvetn. Metall.*, 1, 8 (1985).
- TAJIMA, K.; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, 3063 (1970).
- TAJIMA, K.; MURAMATSU, M. y SASAKI, T.; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, 1991 (1970).
- TAYLOR, H.F.W.; *La Química de los Cementos*. Tomos I y II, (Enciclopedia de Química Industrial), Urmo, Bilbao (1967).

- TRAHAR, W.J.; *Int. J. Miner. Process.*, 8, 289 (1981).
- TSUTSUI, T.; MURATA, H. y TAJIMA, K.; *Colloid Polym. Sci.*, 258, 968 (1980).
- UVAROV, V.S. y GLEMBOTSKII, V.A.; *Dokl. Akad. Nauk Tadzh. SSR*, 7, 16 (1964).
- VALEA, A.; GONZALEZ, M.L.; ESCAURIAZA, J.A. y LEON, L.M.; *Química e Industria*, 34, 355 (1988).
- VIAN, A.; *Curso de Introducción a la Química Industrial*. Ed. Alhambra, Madrid (1976).
- VOCHTEN, R. y PETRE, G., *J. Colloid Interface Sci.*, 51, 360 (1975).
- WEAST, R.C. (Ed); *Handbook of Chemistry and Physics 65th*. The Chemical Rubber Co. Florida (1984).
- WILHEMY, L.; *Ann. Phys.*, 119, 177 (1863).
- WILSON, A.; EPSTEIN, M.B. y ROSS, J.; *J. Colloid Sci.*, 12, 345 (1957).
- WITT, J.C.; *Tecnología de la Fabricación de Cemento*. Marín, Barcelona (1950).
- YAZAN, A. y SCHAEFER, H.G.; *Aachner. Blatte.*, 1, 1 (1966).
- YONGXIN, L. y CHANGGEN, L.; *Int. J. Miner. Process.*, 10, 205 (1983).