

# Universidad de Granada

## Facultad de Ciencias



SECCION DE FISICAS

DEPARTAMENTO DE TERMOLOGIA

ESTUDIO SOBRE LAS PROPIEDADES  
DE INTERFASE DEL SISTEMA  
FLUORITA-DISOLUCION ACUOSA Y SU  
APLICACION A LA FLOTACION

JOSE MORALES BRUQUE

TESIS DOCTORAL



92.47.39d

C

UNIVERSIDAD DE GRANADA  
FACULTAD DE CIENCIAS

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA	
GRANADA	
Nº Documento	613537674
Nº Copia	1551139x

ESTUDIO SOBRE LAS PROPIEDADES DE INTERFASE  
DEL SISTEMA FLUORITA-DISOLUCION ACUOSA Y  
SU APLICACION A LA FLOTACION



MEMORIA PRESENTADA POR  
JOSE MORALES BRUQUE  
para Optar al Grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS  
SECCION DE FISICAS



ESTUDIO SOBRE LAS PROPIEDADES DE INTERFASE  
DEL SISTEMA FLUORITA DISOLUCION ACUOSA Y  
SU APLICACION A LA FLOTACION

Memoria presentada para aspirar  
al grado de Doctor en Ciencias,  
Sección de Físicas

por

José Morales Bruque

Realizada bajo la dirección de los doctores  
D. Gerardo Pardo Sánchez y D. Fernando González  
Caballero, en la Facultad de Ciencias de la Uni-  
versidad de Granada y juzgada, el día 16 de Sep-  
tiembre de 1977 en dicha Facultad, por el siguien-  
te tribunal:

PRESIDENTE. Prof. Dr. D. Gerardo Pardo Sánchez  
Catedrático de Termología, Facultad  
de Ciencias. Universidad de Granada.

VOCALES. - Prof. Dr. D. A. Fernando Tejerina  
García. Catedrático de Termología,  
Facultad de Ciencias. Universidad  
Autónoma Barcelona  
- Prof. Dr. D. Bernardo García Olmedo  
Catedrático de Electricidad y Magne-  
tismo. Facultad de Ciencias. Univer-  
sidad de Granada  
- Prof. Dr. D. Cristobal Fernandez Pi-  
neda. Profesor Agregado de Mecánica  
y Termología. Facultad de Ciencias  
Universidad de Málaga

SECRETARIO Prof. Dr. D. Eduardo Battaner López  
Profesor Adjunto de Mecánica y Ter-  
modinámica. Facultad de Ciencias.  
Universidad de Granada.

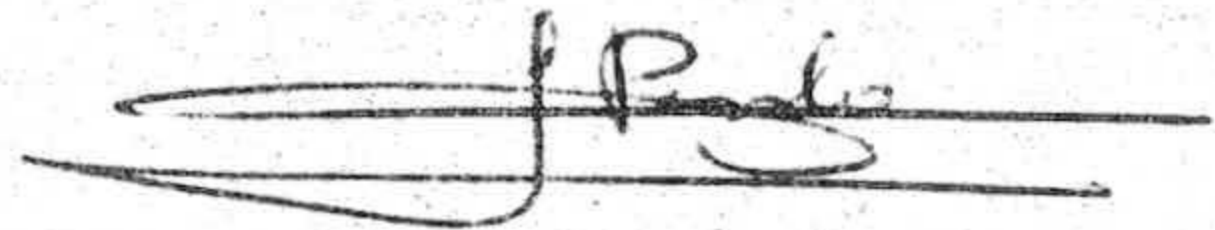
Obteniendo la calificación de  
SOBRESALIENTE "CUM LAUDE"



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE INTERFASE  
DEL SISTEMA FLUORITA-DISOLUCION ACUOSA Y  
SU APLICACION A LA FLOTACION

Visado en Granada a 1  
de Septiembre de 1977

DIRECTORES DE LA TESIS

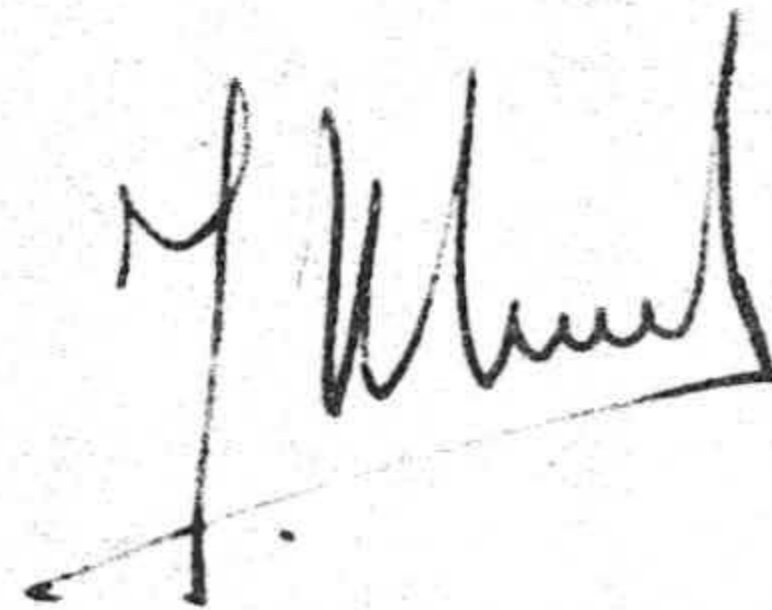


*Fernando González Caba*  
Firmado: Prof. Dr. D.  
Gerardo Pardo Sánchez,  
Catedrático y Direc -  
tor del Departamento  
de Termología, y Dr. D.  
Fernando González Caba  
llero, Prof. Agregado in  
terino de Termología.

Facultad de Ciencias  
de la Universidad de  
Granada.

Memoria presentada para  
aspirar al Grado de DOCTOR EN CIENCIAS (SECCION FISICAS).

Granada, 1 de Septiembre  
de 1977



Firmado: José Morales Bruque,  
Licenciado en Ciencias, Sec -  
ción de Físicas.



Deseo expresar mi más sincero agradecimiento al Prof. Pardo Sánchez por su constante estímulo y valiosas sugerencias que tanto me han ayudado, no solo en la realización de este trabajo, sino también en esta etapa de mi formación universitaria.

A mi compañero el Dr. Fernando González Caballero debo, no solo el reconocimiento de su eficaz dirección, sino mi más profunda gratitud por sus aportaciones de todo tipo, y su desmedido interés, sin el que no hubiera sido posible la realización de este trabajo.

También quiero agradecer su valiosa colaboración a mis compañeros de Departamento Rafael Perea Carpio y Roque Hidalgo Sánchez, por su colaboración en la obtención de datos experimentales.

Al Dr. D. Claudio Gutiérrez quiero agradecer sus valiosas sugerencias, que tanto nos han ayudado en la interpretación de los resultados experimentales.

A los Doctores D. Leopoldo Martínez Nieto, del Departamento de Química Técnica y D. Andrés Granados, del Departamento de Química Orgánica, que tanto me han ayudado en la puesta a punto de la cromatografía de gases.

Al Departamento de Química Técnica, por haberme permitido el empleo del cromatógrafo de gases.

A Sinor-Kao S.A., en la persona de D. Antonio Miguel Vieta, que nos proporcionó muestras de aminas.



Al Dr. D. Francisco Bernier Herrera, por la realización de las fotografías de scanning.

A la Dra. D<sup>a</sup> Sagrario Mendioroz (del C.S.I.C.) por la determinación B.E.T. de la superficie específica de las muestras de fluorita.

A D<sup>a</sup> Dolores Osoro, por su colaboración en el mecanografiado del manuscrito.

A D. Miguel Cabrerizo Muñoz, por su colaboración en el montaje de los dispositivos experimentales.

A D. Plácido Reyes Calvente, por la realización del dispositivo electrónico para el control de temperatura.

A todos aquellos que de una forma u otra han hecho posible la realización de este trabajo, mi más sincero agradecimiento.



A mi esposa y a mi hijo  
que han sabido prescindir  
de tantas horas que  
hubieran sido suyas.

A mi madre



# INDICE

## I INTRODUCCION

I.1. Introducci3n	1
I.2. Objeto	5
I.3. Planificaci3n del trabajo	6

## II MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

II.1. Materiales	
II.1.1. La fluorita	9
II.1.2. Caracteristicas de la superficie: observaciones mediante microscopia de scanning	10
II.1.3. Reactivos	11
II.1.3.1. Caracteristicas de los colectores empleados	14
II.2. Dispositivos experimentales	
II.2.1. M3todo de medida de potencial de flujo	16
II.2.2. Dispositivo de flotaci3n en c3lula de laboratorio: tubo Hallimond	19
II.2.2.1. M3todo experimental	21
II.2.3. Adsorci3n: dispositivo experimental	23
II.2.3.1. M3todo experimental	24
II.2.4. Determinaci3n de la concentraci3n de equilibrio por cromatografia de gases	27
II.2.4.1. Preparaci3n de las muestras	29
II.2.5. Determinaci3n de la concentraci3n de equilibrio por colorimetria	30
II.2.6. Calibrado de los m3todos de an3lisis	31



II.2.6.1. Calibrado del método cromatográfico	33
II.2.6.2. Calibrado del método colorimétrico	37
II.2.6.3. Calculo del grado de recubrimiento	38
III CARASTERIZACION ELECTRICA DE LA INTERFASE FLUORITA DISOLUCION ACUOSA	
III.1. La fluorita en disolución	43
III.1.1. Análisis teórico del sistema fluorita disolución-acuosa	44
III.1.2. Análisis teórico del sistema fluorita-agua-CO <sub>2</sub> atmosférico	45
III.1.3. Cinética de disolución	48
III.2. Caracterización eléctrica de la interfase	
III.2.1. Fundamentos	54
III.2.2. Resultados experimentales	
III.2.2.1. Determinación del punto de carga nula (PCN)	61
III.2.2.2. Influencia de los electrolitos inorgánicos sobre el potencial zeta	63
III.2.2.3. Influencia de los colectores de flotación sobre el potencial zeta	64
III.2.3. Discusión de los resultados	68
IV ADSORCION	
IV.1. Fundamentos	75
IV.1.1. Modelo de adsorción	78
IV.2. Resultados experimentales	
IV.2.1. Cinética de adsorción	90
IV.2.2. Isotermas de adsorción de los cloruros de alquilamonio	94



IV.2.2.1. Cálculo de las energías de interacción normal y lateral	98
IV.2.2.2. Adsorción de cloruros de alquilamonio: cálculo de las entalpías y entropías de adsorción	106
IV.2.3. Isoterma de adsorción de dodecil sulfonato de sodio	109
IV.3. Discusión de los resultados	
IV.3.1. Isotermas de adsorción	113
IV.3.2. Entalpías y entropías de adsorción	124
V. FLOTACION	
V.1. Resultados experimentales	
V.1.1. Ensayos de flotación con cloruros de alquilamonio	
V.1.1.1. Influencia del pH sobre la recuperación	131
V.1.1.2. Influencia de la concentración de colector sobre la recuperación	136
V.1.2. Ensayos de flotación con dodecil sulfato sódico	
V.1.2.1. Influencia del pH sobre la recuperación	138
V.1.2.2. Influencia de la concentración de colector sobre la recuperación	140
V.1.3. Influencia de electrolitos inorgánicos sobre la recuperación	140
V.1.4. Ensayos de flotación con dodecil sulfonato sódico	
V.1.4.1. Influencia del pH sobre la recuperación	145
V.1.4.2. Influencia de la concentración de colector sobre la recuperación	146



V.1.5. Ensayos de flotación con oleato sódico	149
V.1.5.1. Influencia del pH y de la concentración de colector sobre la recuperación	149
V.2. Discusión de los resultados	152
VI. CONCLUSIONES	173
VII BIBLIOGRAFIA	183

# INTRODUCCION

## I.1. INTRODUCCION

La presente Memoria es un paso más en la línea de investigación actualmente en curso en nuestro Departamento. En dicha investigación preocupa, fundamentalmente, la base cien tífica de la tecnología de los procesos de tratamiento de minerales, cuya finalidad es su beneficio y mejor explotación. Concretamente, se analizan en ellas los aspectos fundamenta-les de la flotación de distintas especies mineralógicas, que están íntimamente conectados con las propiedades físicas y la conducta fisicoquímica de las especies objeto de ensayo.

Durante muchos años, las investigaciones llevadas a cabo para una mejor comprensión de los procesos de flotación se han realizado con mucho empirismo. Sin embargo, las nor-mas industriales válidas en la actualidad, por una parte, y el empobrecimiento de las fuentes de materias primas, por -otra, han forzado la situación hasta el extremo de hacer im-prescindible una investigación orientada hacia una mejor comprensión de los procesos fundamentales de esta operación bá-sica. Sólo así se pueden conseguir separaciones cada vez más perfectas entre minerales de composición química y estructura



a menudo muy parecidas. Investigadores de tan amplia experiencia y autoridad en el tema como Aplan y Fuerstenau (1962), De Bruyn y Agar (1955), Sutlerland y Wark (1957), Gaudin (1957), Cases (1967). etc. han indicado repetidamente que éste es el único camino que no conduce a interpretaciones fantásticas y minimiza los costos en la investigación sobre un fenómeno tan importante desde el punto de vista económico.

Podemos afirmar que, en la actualidad, la metodología empleada en este tipo de investigación ha cambiado sustancialmente y, en cuanto que es posible, se utilizan los resultados de la Física del Estado Sólido (Carta (1973); Clifford (1976)) y de la fisicoquímica de superficies (Ahmed (1975); Chander (1974), destacándose en este sentido, la valiosa información que se obtiene mediante la espectrofotometría infrarroja, (Shergold (1972), Marshall (1975)).

La técnica de enriquecimiento de minerales denominada "flotación por espumas" o simplemente flotación, es una operación básica en la minería actual, mediante la cual se pueden separar los distintos componentes de una mezcla heterogénea de especies mineralógicas. Durante la operación coexisten, en todo momento y en contacto mutuo, tres fases: el sólido-



do a flotar, una disolución acuosa de electrolitos, y un gas, usualmente aire. Las partículas que se van a separar se transportan hasta la superficie del líquido mediante las burbujas de aire y son retenidas durante un cierto tiempo en las espumas que se forman, con lo cual se favorece su recuperación. La fijación de la partícula sólida a la burbuja de aire depende, en gran parte, de la adsorción en la interfase sólido-líquido de ciertos reactivos químicos llamados colectores, que le dan a las partículas de mineral el carácter hidrófobo. La adsorción de estas sustancias, compuestas de una cabeza polar y de una cadena alquílica, generalmente de más de 8 grupos  $\text{CH}_2$ , puede ser modificada por la adición de reactivos apropiados que impiden o facilitan la fijación de las moléculas o iones colectores: es el fenómeno de la *activación o de la depresión*.

Es evidente que la interpretación de un fenómeno tan complejo exige un estudio de las propiedades físicas de la superficie y fisicoquímicas de las distintas interfases, así como establecer cuál es el efecto debido a la modificación de las variables que afectan a dicho fenómeno. Todo el proceso está, en definitiva, condicionado a la adsorción selectiva del colector sobre la superficie del mineral útil y de ahí



la importancia que tiene el estudio termodinámico de la inter fase sólido-líquido, Degoul (1973), Brown (1975), Couchman (1973), Rangarajan (1975), Rouquerol (1976).

Por otra parte, una partícula mineral 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. Como, los cambios en las propiedades termodinámicas del sistema, tales como la entalpía libre o su potencial químico, son accesibles a la determinación experimen tal (calorimetría de adsorción, calorimetría de inmersión, etc.), (Letoquart (1973); Laffitte (1970); Rouquerol (1977)), el conocimiento de la cuantía de los mismos nos permite anali zar de forma adecuada el mecanismo mediante el cual el sólido flota.

El problema es, por tanto, encontrar iones tensioac-  
tivos que se adsorban selectivamente sobre el mineral que se  
desea flotar, a fin de favorecerla o más propiamente se tra-  
ta de definir, caracterizar y mejorar los modos de acción en  
tre un agente tensioactivo y la superficie del mineral, cam-  
po de investigación importante de tipo fundamental.



## I.2. OBJETO

El presente trabajo tiene por objeto la caracterización fisicoquímica del sistema fluorita-disoluciones acuosas, con vista a sus aplicaciones en la flotación por espumas de dicho mineral. Esta caracterización se refiere, tanto a las propiedades de la superficie del mineral (génesis, superficie específica, morfología, etc.) como a las de las disoluciones utilizadas (electrolitos inorgánicos y disoluciones de distintos colectores, tanto aniónicos como catiónicos), así como las específicas de la interfase fluorita-disolución; dentro de éstas últimas, nos hemos ocupado del estudio de las propiedades derivadas de la existencia de una doble capa eléctrica (determinación del potencial  $\zeta$  y análisis de sus modificaciones), así como de aquellas que dan cuenta de la especificidad en las interacciones entre los distintos tipos de colector y la superficie del mineral.

Todas las conclusiones de esta caracterización de nuestro sistema se han aplicado a la interpretación de los resultados obtenidos en experiencias de flotación del mineral, que se han realizado utilizando una célula tipo Hallimond.



### I. 3. PLANIFICACION DEL TRABAJO

Esta Memoria la hemos subdividido, para su realización en siete capítulos, en los que se exponen sistemáticamente las distintas etapas de nuestra investigación.

El capítulo 1. denominado de "introducción", está dedicado a presentar los fundamentos generales del problema que hemos abordado y a dar algunas indicaciones explicativas sobre la orientación dada a nuestro trabajo.

El capítulo 2. está dedicado a la descripción de los métodos experimentales que hemos puesto a punto y con los cuales hemos obtenido los resultados que presentamos en los capítulos 3, 4 y 5.

Como indicamos en el párrafo 1. de este capítulo, el problema de la flotación lo hemos planteado como el resultado de los efectos e interacciones de un gran número de variables, cuya influencia había que detectar y analizar mediante un minucioso estudio fisicoquímico del sistema mineral-disolución-gas. Hoy día, está demostrado (Somasundarán, 1975) el importante papel que en los mecanismos que gobiernan la flotación juegan los procesos de adsorción en las interfases. Pues bien, estos mecanismos, dada la naturaleza de los sistemas que en-



tran en juego, pueden ser explicados en muchos casos con ayuda de una serie de técnicas experimentales tales como los electrocinéticos, la determinación de isoterms de adsorción y las técnicas espectroscópicas.

Nuestra atención ha estado centrada especialmente en las dos primeras técnicas, utilizándolas posteriormente para la interpretación de los resultados obtenidos en experiencias de flotación.

Por ello, en el capítulo 2 de esta Memoria, se describen los dispositivos utilizados y la metodología empleada en las experiencias de adsorción de los distintos colectores ensayados y de recuperación del mineral, por flotación, utilizando una célula de Hallimond. Ambos han sido diseñados, montados y puestos a punto por nosotros, en nuestro laboratorio. También se cita brevemente el dispositivo utilizado para la determinación del potencial zeta de la fluorita, que fue diseñado y montado en una fase anterior de esta misma línea de investigación (F. González Caballero, 1974).

En los capítulos tercero, cuarto y quinto se presentan los apartados correspondientes a la caracterización eléctrica de la interfase, a la adsorción de distintos colectores



y a las experiencias de flotación.

Hemos preferido, con objeto de darle una mayor coherencia a la exposición de esta Memoria, presentar agrupadamente todo lo relacionado con un mismo tema, es decir, presentar los fundamentos teóricos de cada método de investigación, los resultados obtenidos y la interpretación de estos resultados, dejando para el capítulo sexto la redacción de las principales conclusiones que se derivan de todo lo anterior.



# MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

## II.1. MATERIALES

### II.1.1. LA FLUORITA

La fluorita empleada en nuestro trabajo procede de Cerro Muriano (Córdoba). Los cristales de fluorita muy bien formados y con un ligero tono verde claro, fueron separados a mano del cuarzo que le acompañaba, a fin de trabajar con la especie mineral pura. Los cristales fueron molidos a mano en un mortero de hierro, siendo tamizados después con ayuda de un vibrador y un equipo de tamices, recogiendo las fracciones 100-150  $\mu$  y 40-80  $\mu$ . Una vez tamizado el mineral se pasó varias veces entre los polos de un electroimán al objeto de eliminar las limaduras de hierro, procedentes del mortero que se originaron durante la molienda. Posteriormente se lavó repetidas veces con agua desionizada hasta que la conductividad del agua de lavado era constante; por último, la fluorita se secó en una estufa, a 80°C, quedando listo el mineral para su uso. La fluorita para ensayos electrocinéticos (150-200  $\mu$ ) se guardó en agua desionizada y hervida, al abrigo del aire,



hasta el momento de su utilización. La fluorita para ensayos de flotación (150-200  $\mu$ ) se guardó en seco hasta su uso, mientras que la fluorita destinada a los ensayos de adsorción (fracción entre 40-80  $\mu$ ) se dividió en porciones de cuatro gramos que fueron guardadas en un volumen conocido de agua desionizada y hervida durante un período de tiempo no inferior a treinta días, hasta su utilización, como describiremos más adelante.

#### II.1.2. CARACTERISTICAS DE LA SUPERFICIE. OBSERVACIONES MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE SCANNING.

El estado físico de la superficie de un mineral, es un dato de gran importancia a la hora de interpretar las isotermas de adsorción de un colector sobre él. Predali (1971) Goojon (1976). Durante el proceso de molido se obtendrá una distribución de superficies de rotura y de exfoliación, que será función del estado cristalino de la muestra, que a su vez, está condicionado por la paragénesis del mineral. Como muestran las fotografías F1 y F2, durante el molido de nuestras muestras se obtiene una gran cantidad de superficies de exfoliación, caras (1 1 1). Estas superficies están compues-



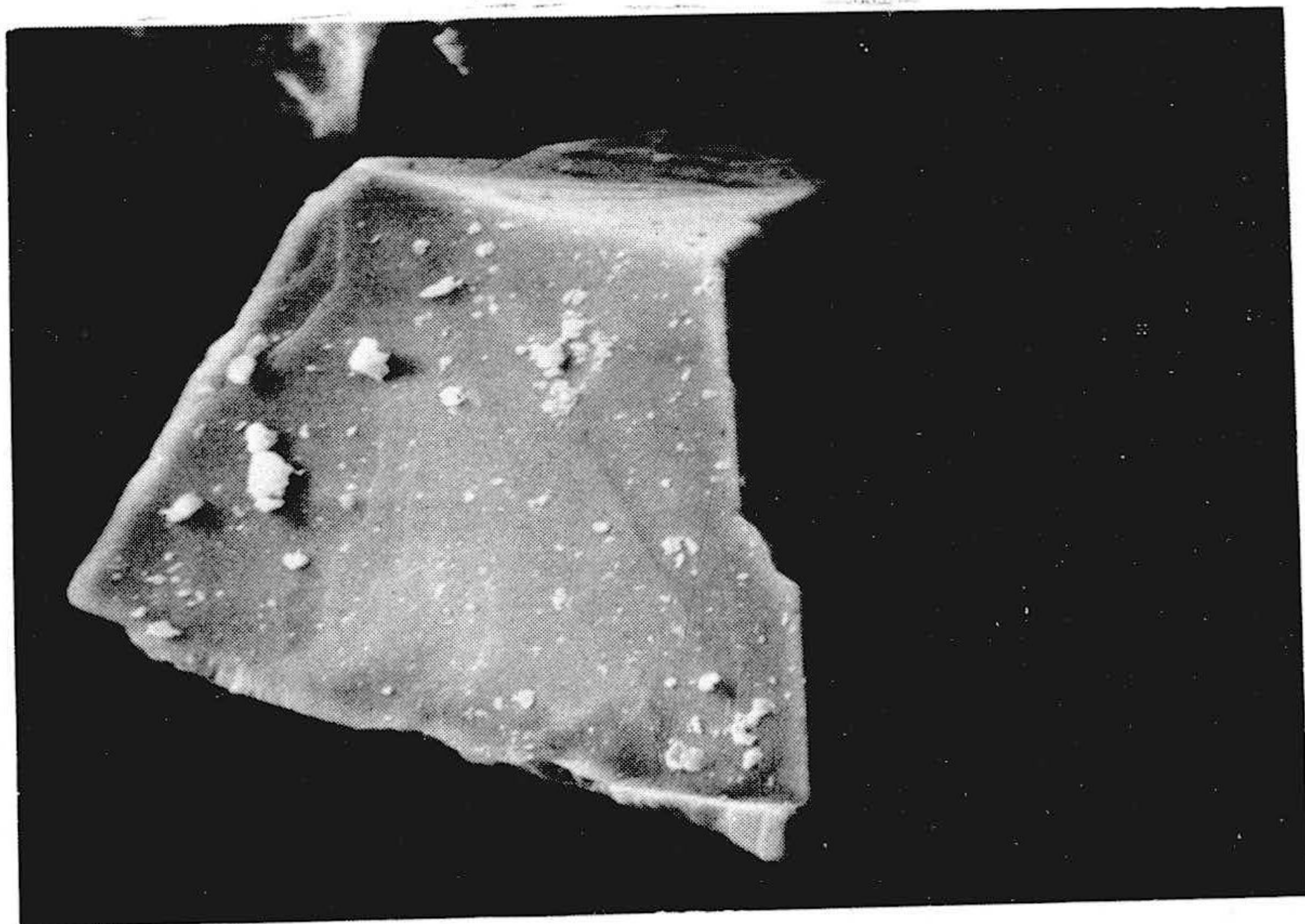
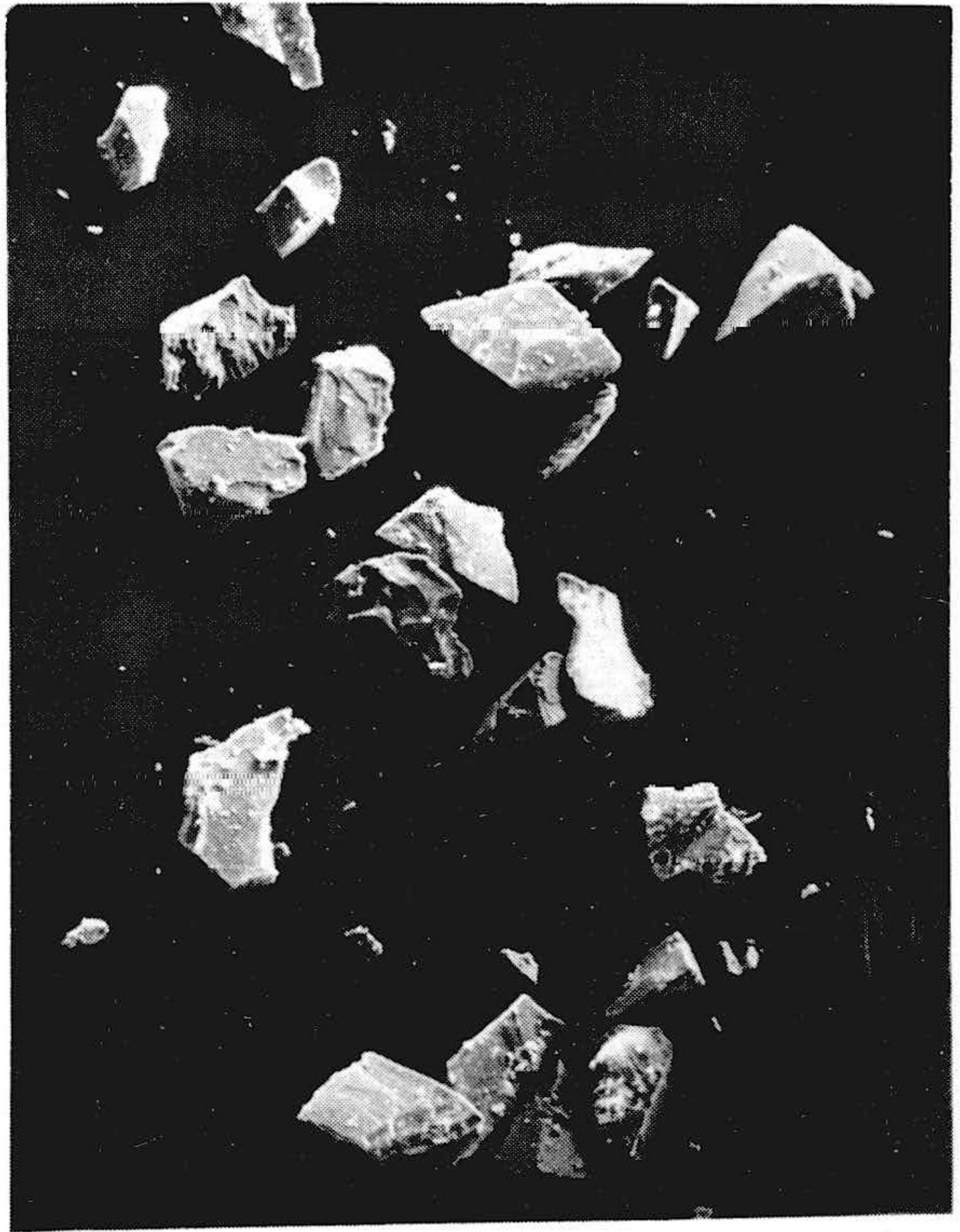
tas exclusivamente por iones fluoruro, Blazy (1964), Bahr (1966).

Un dato importante para el trazado de las isotermas de adsorción, y directamente ligado al procedimiento del molido, y tratamiento posterior de la muestra, es la superficie específica de la fracción granulométrica con que se trabaje. La influencia del tratamiento posterior a la molturación queda puesta de manifiesto en las fotografías F3 y F4, donde se observa un redondeamiento de las aristas debido a la disolución del mineral. Como consecuencia de este redondeamiento de las aristas se produce una disminución del valor de la superficie específica al determinar ésta por el procedimiento B.E.T. Por ello, la superficie específica de la fracción granulométrica 40-80  $\mu$  empleada en los ensayos de adsorción se determinó (por B.E.T. con Kriptón) sobre una muestra previamente acondicionada durante un mes, en agua desionizada y hervida; encontrándose un valor de 979  $\text{cm}^2/\text{g}$ .

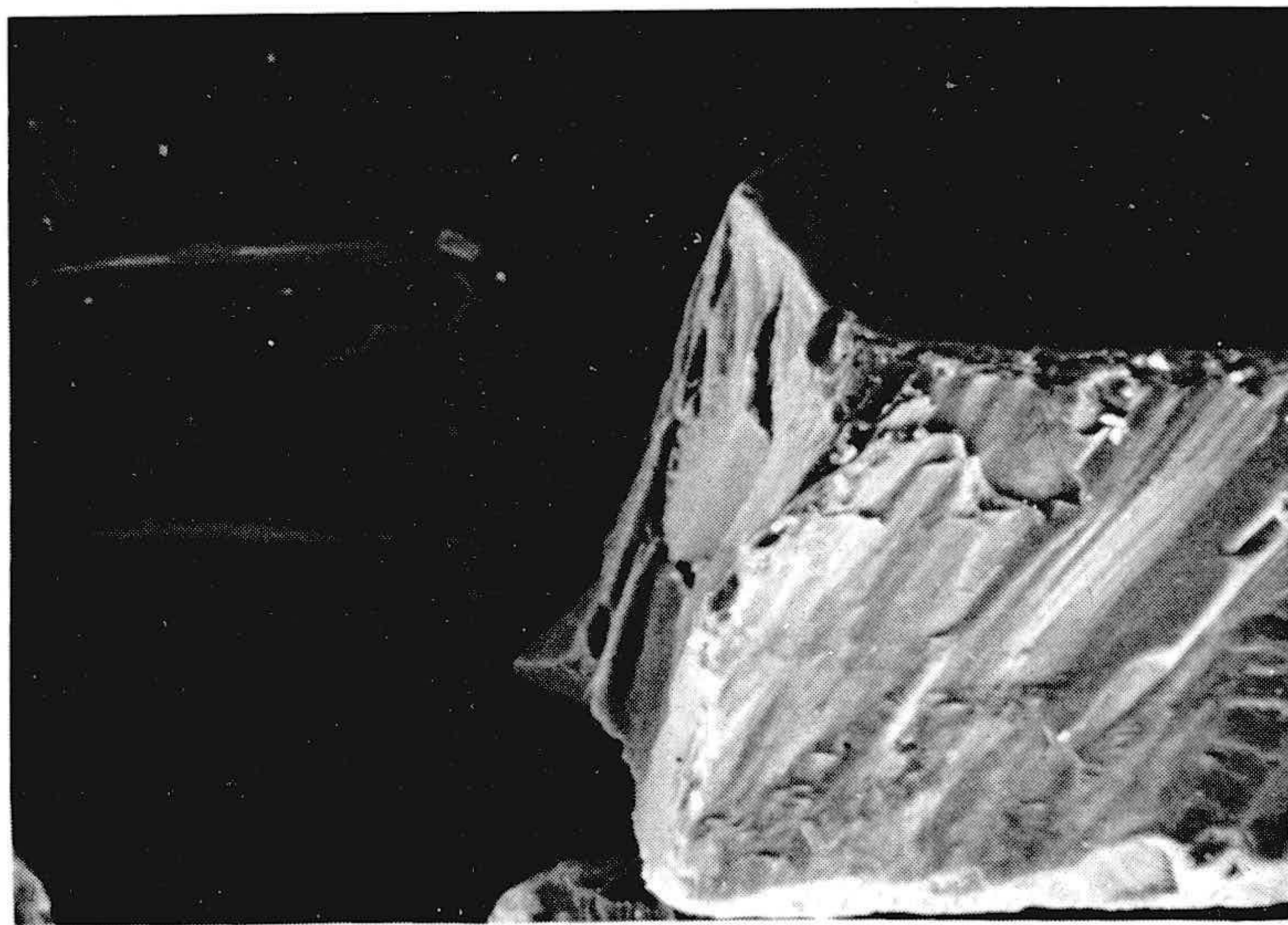
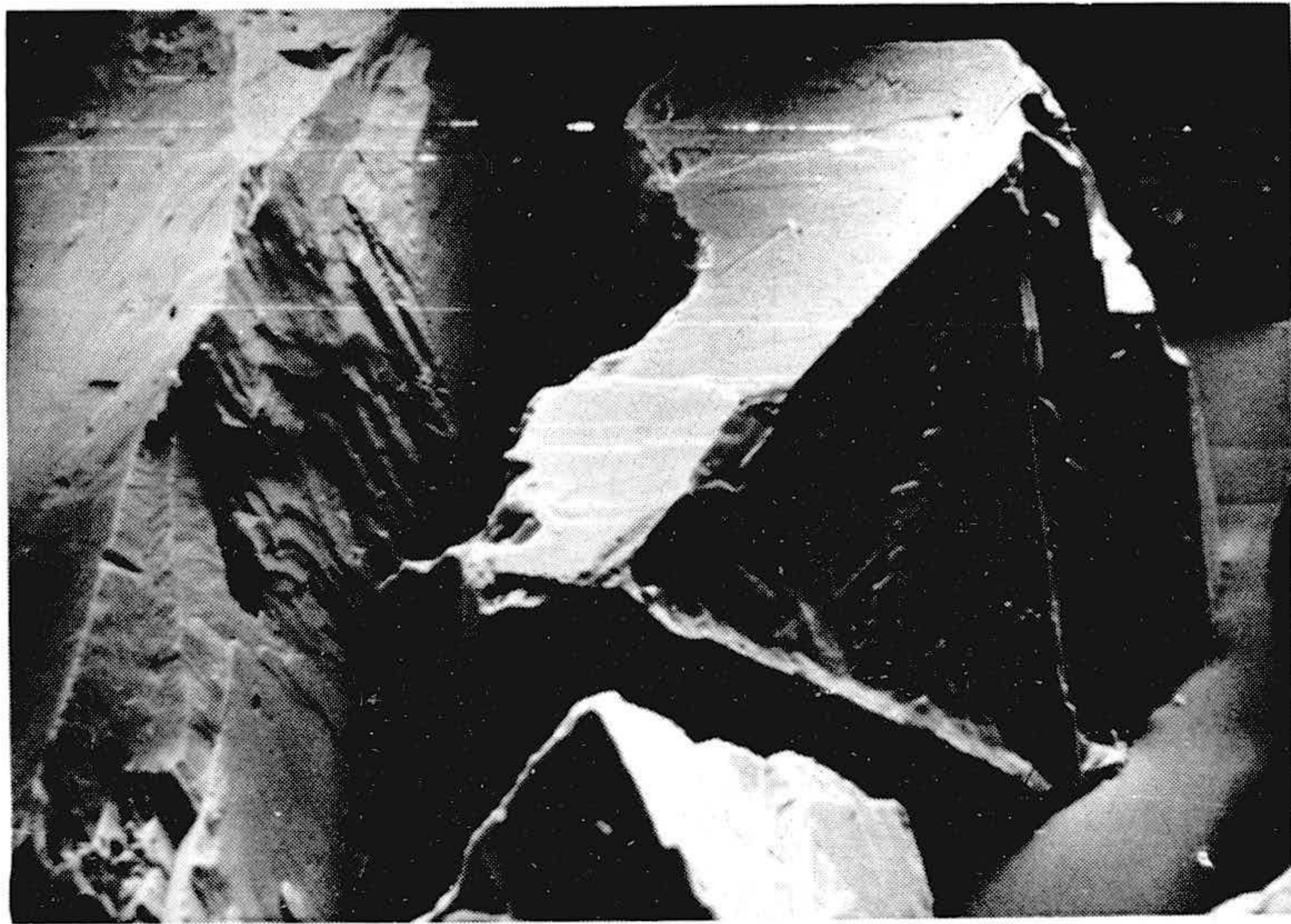
### II.1.3. REACTIVOS

Todas las disoluciones se han preparado utilizando agua desionizada, obtenida con un desmineralizador, cuya conductividad específica era siempre menor de  $1 \cdot 10^{-6}$   $\text{mho} \cdot \text{cm}^{-1}$  y











un pH natural próximo a 6'5. El soluto se pesó en una balanza semimicro, Mettler H54, obteniéndose el volumen de disolución deseado por enrase de un matraz aforado, a 25°C.

Todos los reactivos inorgánicos usados en esta investigación son de la calidad "Reactivo análisis". Para el ajuste del pH se han empleado disoluciones de  $\text{ClH}$  y  $\text{Na(OH)}$ , esta última, convenientemente valorada. Para el control de la fuerza iónica se han utilizado disoluciones de  $\text{ClK}$  o  $\text{ClNa}$ .

Las aminas, de gran pureza (calidad destilada), utilizadas en nuestro trabajo han sido suministradas por las sociedades Armour and Co. Chicago Illinois U.S.A. (aminas del tipo Armeen D) y Sinor-Kao S.A. de Barcelona (aminas del tipo Farmin D). Los cloruros de alquil-amonio correspondientes se han obtenido según el método de Ralston (1941).

El dodecil sulfato de sodio (DSS) empleado es un producto de calidad "puro" y nos ha sido suministrado por F.E.R.O. S.A., de Barcelona.

El dodecil sulfonato de sodio ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$ ) es un producto Merck con una riqueza mínima garantizada del 99%.

El ácido oléico es también un producto de gran pureza (calidad purísima) suministrado por Fluka (Suiza). Las sales

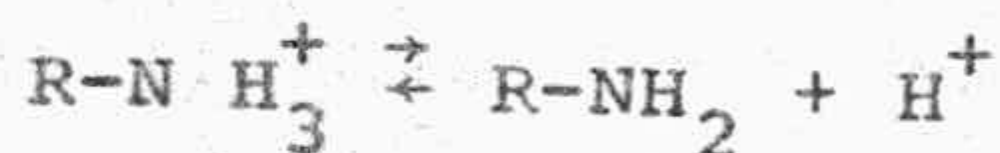


sódicas de éste ácido se obtuvieron según el método descrito por Iskra y col. (1973).

#### II.1.3.1. CARACTERISTICAS DE LOS COLECTORES EMPLEADOS

Las propiedades físicas que utilizaremos en esta investigación, están resumidas en la tabla I.

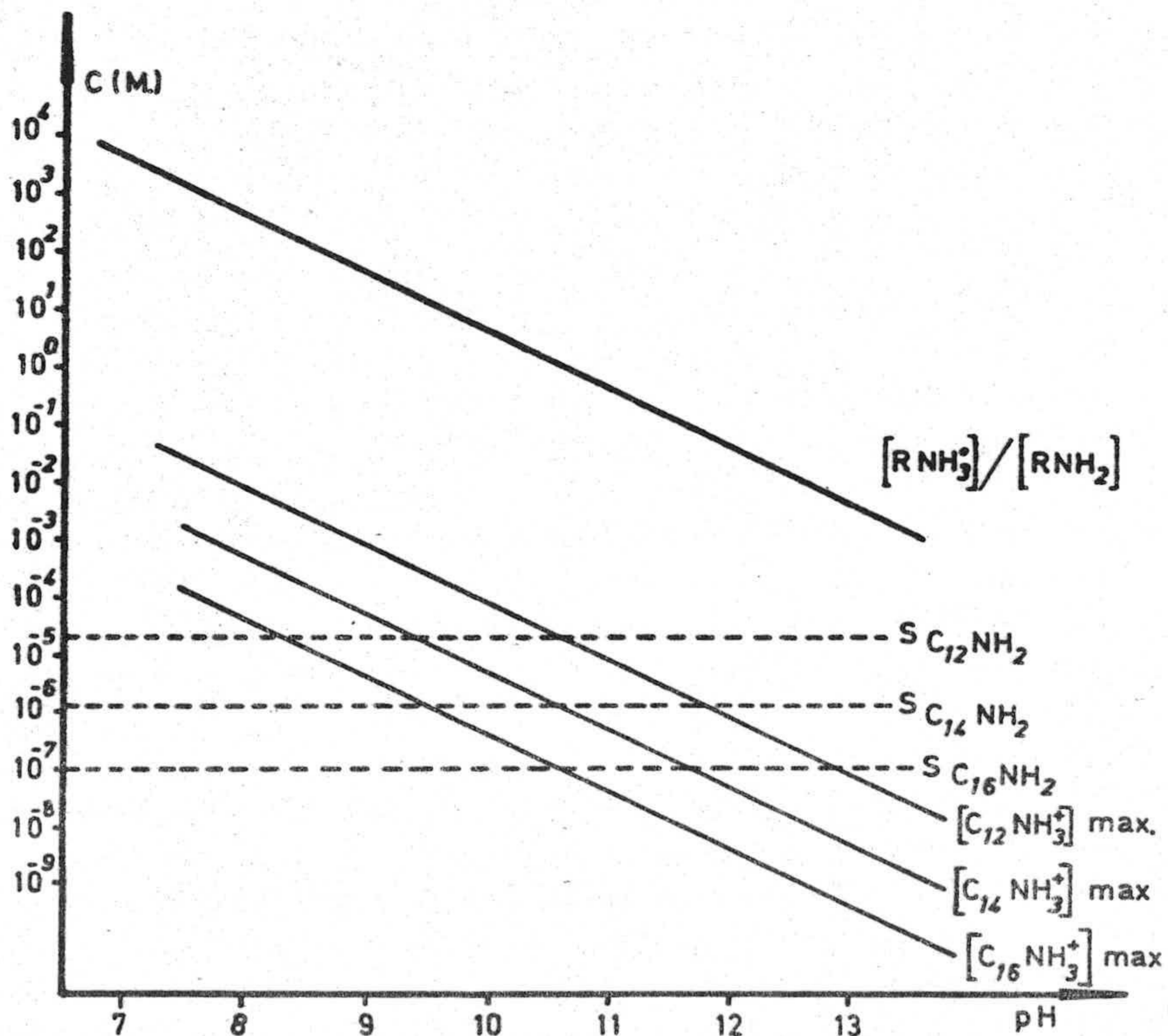
Durante los ensayos de adsorción las condiciones en que hemos utilizado los colectores son tales que se puede considerar a éstos como electrolitos fuertes. En particular, siempre hemos empleado los cloruros de alquil amonio a pH 6. En efecto, a pH básico este colector se hidroliza en disolución para formar moléculas de alquil-amina según la reacción {Rogers (1962)},



Si suponemos R=12, el pK de esta reacción es 10,62 a 25°. Un cálculo simple permite demostrar que, si a pH=10,62 la concentración de moléculas de dodecilamina representa el 50% de la cantidad de iones dodecilamonio introducidos en la disolución, a pH=8 este porcentaje es del 0,2% y para valores de pH inferiores a 8 se puede considerar como enteramente disociado.

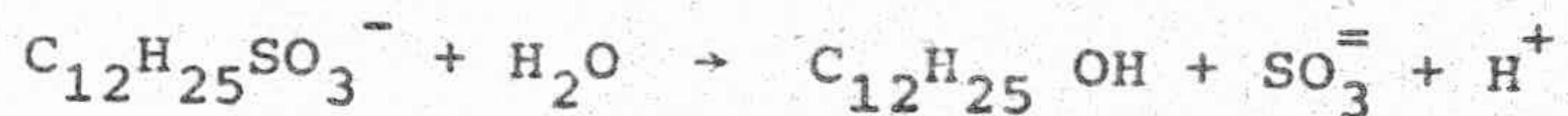


En la fig. II.1 mostramos un diagrama que permite conocer la relación existente entre las concentraciones máximas de ión alquilamonio y amina neutra, en función del pH. Son interesantes, en este mismo sentido, los diagramas presentados por R.W. Smith (1963), (1973); en ellos se representan la concentración de especies iónica y molecular para distintas aminas (incluye la dodecilamina) en función del pH y distintas concentraciones totales de alquilamonio presente.





La hidrolisis irreversible del lauril sulfonato de sodio



es muy lenta {Sutherland y Wark (1955)} y, en las condiciones de nuestros ensayos, puede ser considerada despreciable.

## II. 2. DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES

### II. 2. 1. METODO DE MEDIDA DE POTENCIAL DE FLUJO

El aparato para la determinación del potencial  $\zeta$  por el método del potencial de flujo, fue diseñado por nuestro equipo basándose en el dispositivo ideado por Yopps y Fuers-tenau (1964).

La figura (II,2) muestra un esquema del dispositivo. Los detalles de su construcción y funcionamiento han sido descritos por F. González Caballero (1974).

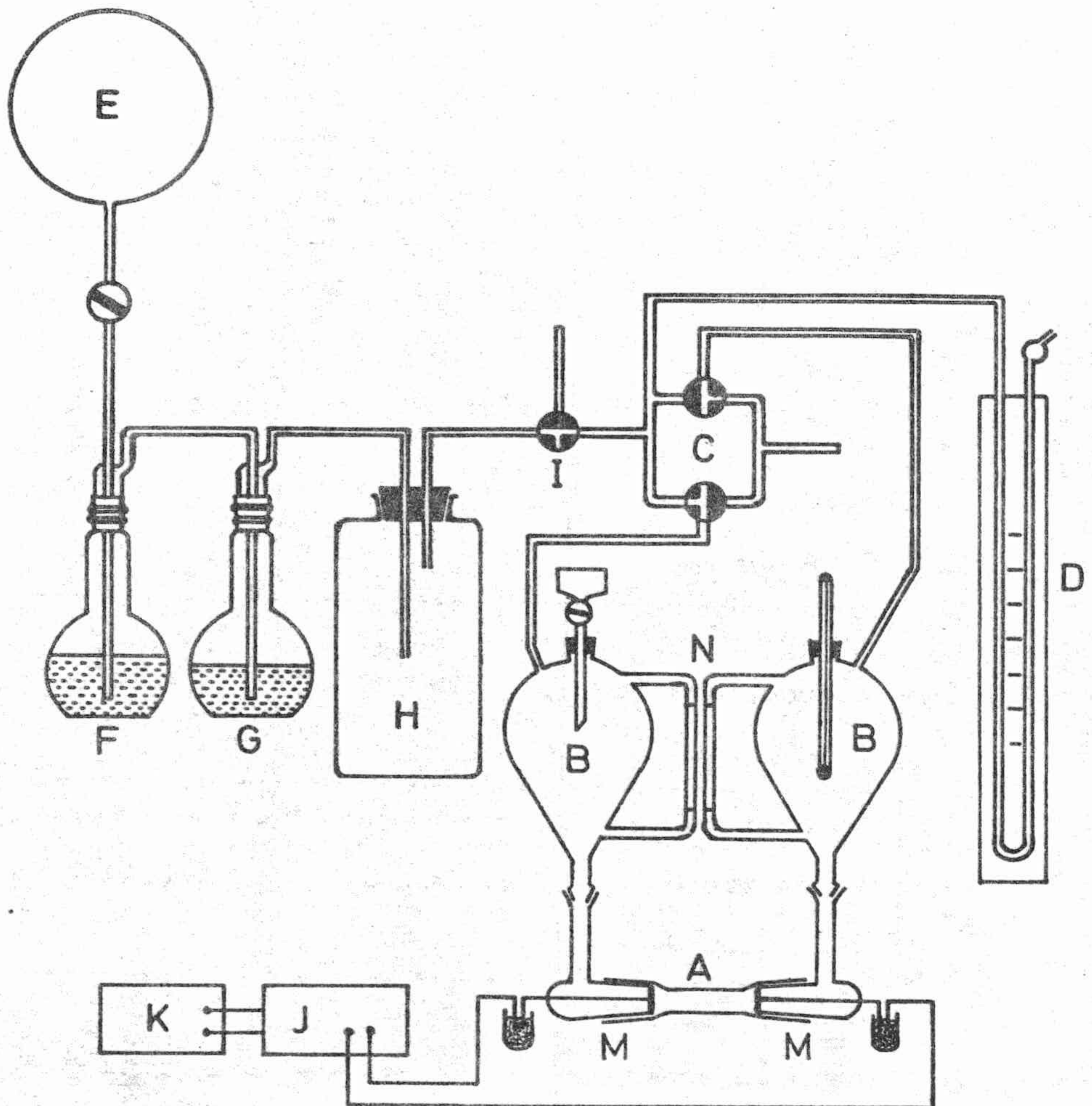


T A B L A I

COLECTOR	Masa molecular	C.M.C. a 25°C
Cloruro de decilamonio $C_{10}H_{21}NH_3Cl$	193,76	$4 \cdot 10^{-2}$ (a)
Cloruro de dodecilamonio $C_{12}H_{25}NH_3Cl$	221,82	$1 \cdot 10^{-3}$ (a)
Cloruro de tetradecilamonio $C_{14}H_{29}NH_3Cl$	249,87	$4 \cdot 10^{-3}$ (a)
Dodecil sulfato de sodio $C_{12}H_{25}OSO_3Na$	288,38	$0,8 \cdot 10^{-2}$ (d)
Dodecil sulfonato de sodio $C_{12}H_{25}SO_3Na$	272,3	$1 \cdot 10^{-2}$ (b)
Oleato sódico $C_{18}H_{33}O_2Na$	304,49	$1,5 \cdot 10^{-3}$ (c)

(a) Ralston (1941)      (b) Mukerjee (1971)  
(c) Flockhant (1953)    (d) Shinoda (1963)





(A) Célula de medida, (B) recipientes para la disolución, (C) Llaves para cambio de flujo, (D) Manómetro (E)  $N_2$  comprimido, (I) Llave de expansión, (J) milivoltímetro, (K) registrador gráfico, (F) y (G) Frascos lavadores.



## II.2.2. DISPOSITIVO DE FLOTACION EN CELULA DE LABORATORIO:

### TUBO HALLIMOND

En la práctica de la flotación de menas complejas, el problema con el que nos enfrentamos es el de optimizar el efecto de un gran número de variables. Por ello, para obtener un conocimiento exacto de las influencias de los factores físico-químicos que condicionan esta operación unitaria, es decir, para encontrar las condiciones muy críticas en algunos casos, en que se consiguen separaciones óptimas, es necesario disponer de un dispositivo a escala de laboratorio que permita el control rígido de cada uno de los parámetros.

Un dispositivo muy adecuado es el llamado tubo Hallimond, diseñado originalmente por Hallimond (1944-45) y modificado posteriormente, primero por Ewers (Sutherland y Wark, 1955) y luego por Fuerstenau y col. (1957). En la figura II.2 se muestra un esquema general del dispositivo que hemos utilizado en la realización de las experiencias de flotación. El tubo Hallimond propiamente dicho (fig.II.3, H), construido en vidrio Pyrex, ha sido diseñado por nosotros y construido por Afora, S.A.. La placa porosa que se dispone soldada



en su base (fig. II.2.A) es la comercial con el número de poro 4.

Queremos hacer hincapié, desde un principio, en el hecho de que los ensayos con tubo Hallimond no permiten más que, en unas ciertas condiciones experimentales fácilmente reproducibles y controlables, determinar la aptitud para flotar de un mineral, así como la identificación de los parámetros que condicionan la flotación. En ningún caso las condiciones de laboratorio son totalmente extrapolables a los aparatos industriales, {Cases (1968), Roche (1974)}; sin embargo, la búsqueda de unas condiciones óptimas de flotación en célula de laboratorio, supone una minimización de los costos de investigación, al ser un método rápido y económico para determinar las condiciones óptimas de flotación.

Por todo lo dicho, los parámetros propios del aparato, como son la naturaleza del gas, porosidad del fondo, forma de agitación, así como los parámetros de funcionamiento, flujo de gas, tiempos de flotación y acondicionamiento, etc. se fijan arbitrariamente y se mantienen constantes a lo largo de la serie de experiencias.

Los parámetros de flotación, elegidos para nuestros ensayos son:



masa de muestra: 3 g

tiempo de acondicionamiento con colector: 3 minutos

tiempo de flotación: 3 minutos

flujo de nitrógeno: 10 l/h

#### II.2.2.1. METODO EXPERIMENTAL

La determinación de la cantidad de mineral flotada (recuperación (R)), es, en principio muy sencilla y se realiza en la siguiente forma:

El mineral a flotar se vierte en el tubo Hallimond, que se llena con la disolución de colector previamente preparada y al pH deseado, hasta el nivel (D); el conjunto es agitado magnéticamente durante un cierto tiempo (tiempo de acondicionamiento), transcurrido el cual se da paso al gas mediante la llave (3). Las partículas de mineral se adhieren a las finas burbujas de nitrógeno formadas por el fondo poroso y son arrastradas hasta la superficie donde, al romperse la burbuja, queda libre el mineral. El tubo lateral (C) permite recoger el mineral flotado.

Si es F la cantidad de mineral flotada y S la cantidad total de mineral introducida en el tubo, la recuperación



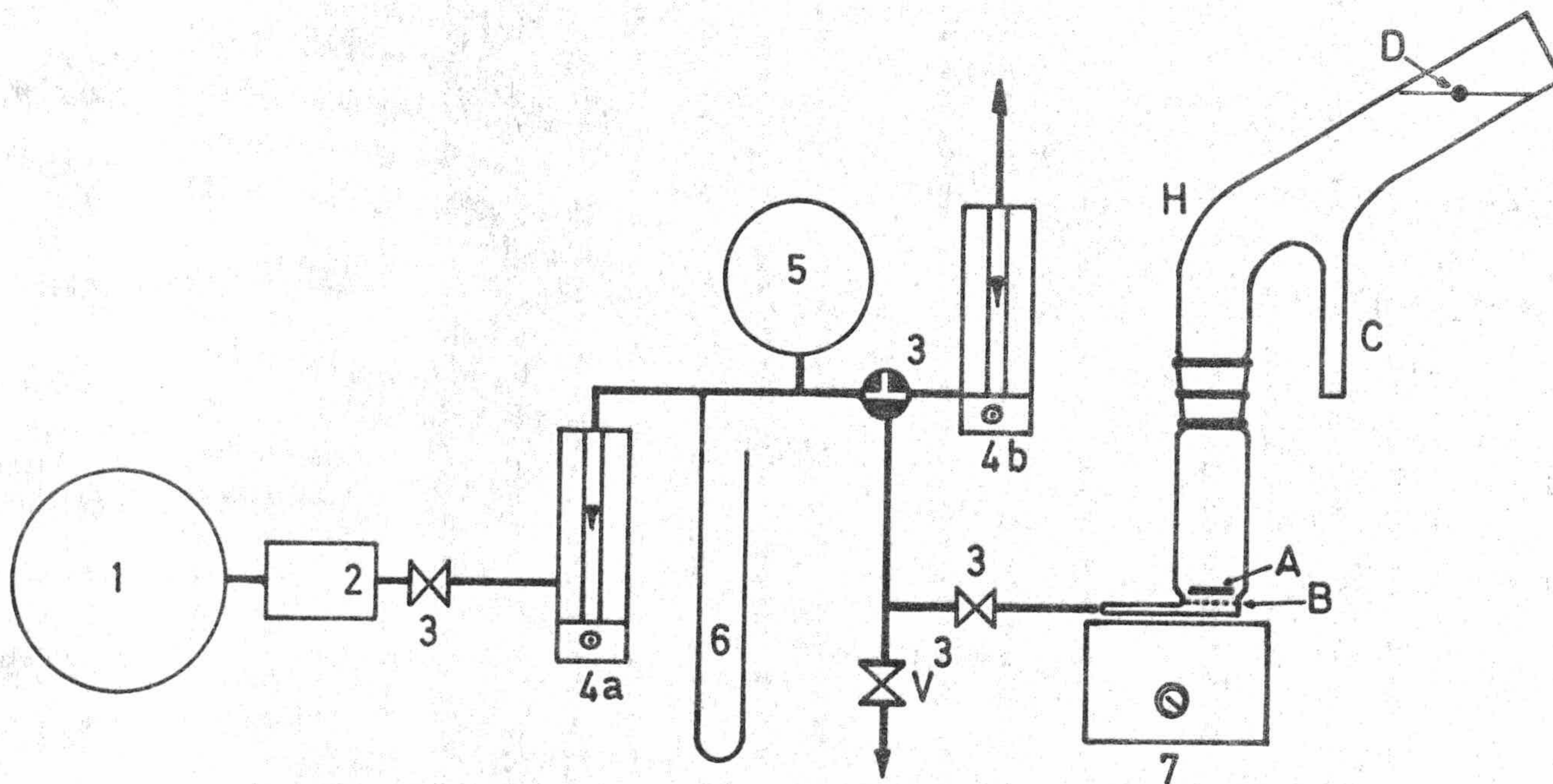


Figura II-3(1) Nitrogeno comprimido. (2) manoreductor. (3) válvula de regulación (4 a y b) rotámetros, (5) recipiente de 10 litros, (6) manómetro de mercurio, (7) agitador magnético (A) iman revestido de teflón, (B) placa porosa, (C) colector del producto flotado, (D) nivel de llenado (E) Tubo Hallimond.



viene dada por

$$R (\%) = F / (F + S) \cdot 100$$

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

### II.2.3. ADSORCION: DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.

Tradicionalmente, las células de adsorción han consistido en un recipiente de dobles paredes, termostatado mediante una corriente de agua a la temperatura deseada. En el recipiente se introducen un volumen de disolución, y una cantidad de mineral conocidos, manteniéndose la homogeneidad de la pulpa mediante agitación magnética.

Los ensayos previos, realizados por nosotros, han puesto de manifiesto que este procedimiento de agitación produce una gran cantidad de finos por automolienda de las partículas, con la consiguiente alteración del estado de la superficie, así como de la superficie específica por variación de la granulometría.

Con el sistema de agitación que ideamos, hemos resuelto totalmente este problema. Nuestro dispositivo consta de un



gran baño termostático de 100x45x45 cm (medidas útiles interiores) de dobles paredes, (figura II.4) la interior de acero inoxidable y la exterior de aluminio anodizado, separadas por una capa de 2,5 cm de poliestireno expandido. Un eje de aluminio anodizado (E) montado sobre cojinetes de nylon se hace girar en el interior del baño arrastrado por un motor de velocidad regulable, (M); solidarias con el eje se colocan las células de adsorción (A) mediante unos soportes de material plástico. El agua del baño se calienta mediante una resistencia blindada en acero inoxidable de 1 KW de potencia. La temperatura del baño se regula mediante un termostato electrónico que emplea un termistor como detector de temperatura. Debido a la perfecta, aunque suave, agitación que realiza el conjunto eje-células, la variación máxima de temperatura observada entre el fondo y la superficie es de 0,3°C.

Las células de adsorción son tubos de cabeza roscada SVL 30 con una capacidad aproximada de 40 cm<sup>3</sup>.

#### II.2.3.1. METODO EXPERIMENTAL

En la célula de adsorción se colocan cuatro gramos de mineral y un volumen de agua previamente determinado. La



fluorita se mantiene en estas condiciones durante treinta días, agitándose las células dos veces al día. Transcurrido este tiempo se agrega a la célula un volumen de disolución previamente calculado para obtener una concentración de colector conocida.

Las células, una vez cerradas, se fijan al agitador, regulándose la velocidad de agitación, de manera que se forme una nube de partículas en la célula. De esta forma aseguramos una perfecta homogeneidad de la pulpa, eliminando el inconveniente del automolido. Transcurridas 48 horas se sacan las células y se filtra la disolución, con objeto de eliminar las partículas de mineral, para proceder a la determinación de la concentración de equilibrio.

Si es  $C_0$  la concentración inicial, conocida, de la disolución en la cual se coloca el mineral que juega el papel de adsorbente, y llamamos  $C_e$  a la concentración de equilibrio entre la disolución y la fase superficial adsorbida sobre el mineral, la cantidad adsorbida será  $C_0 - C_e$ . El problema experimental se centra, por tanto en la determinación de  $C_e$  con la mejor precisión posible.



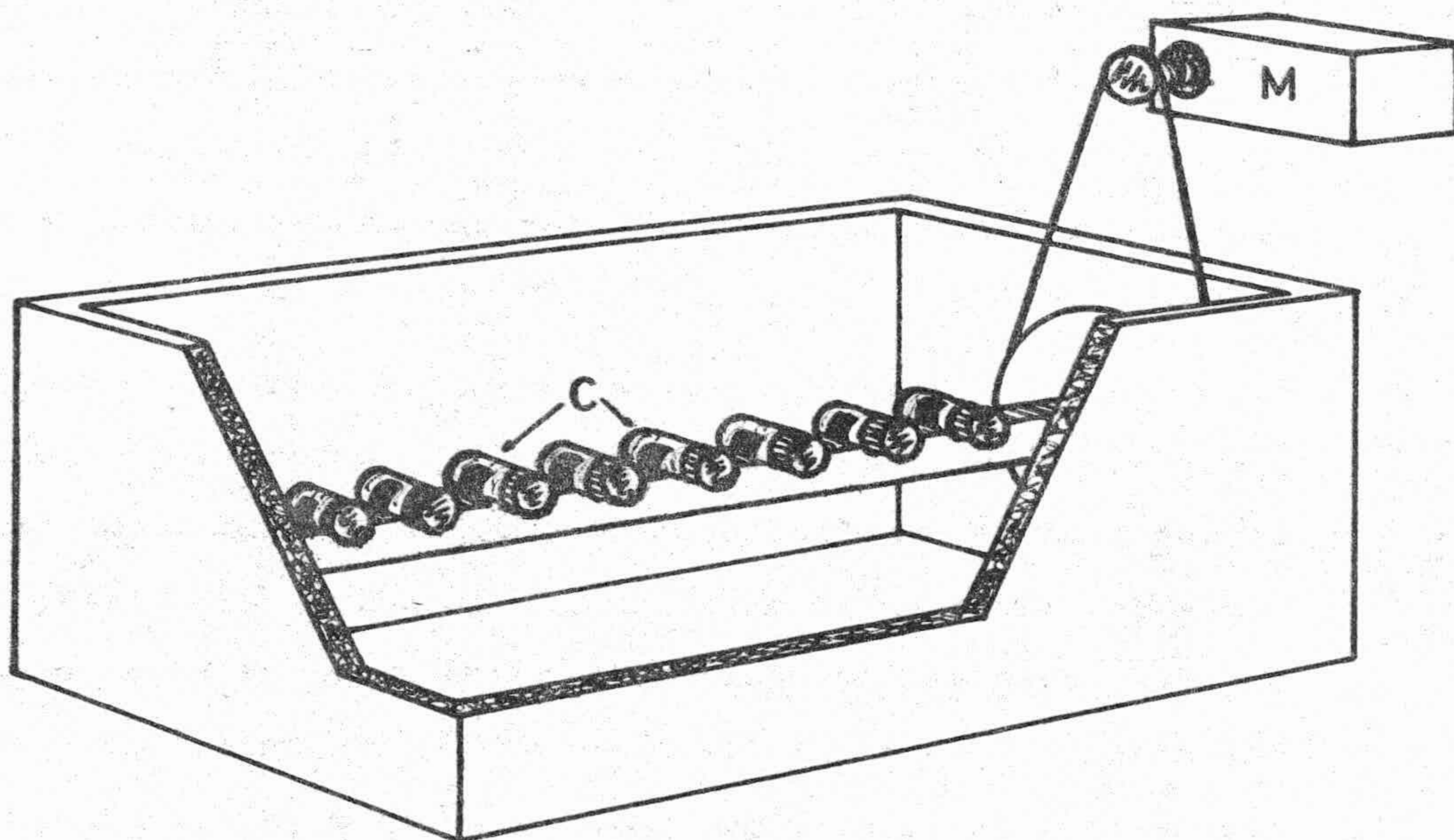


Figura II-4

- M motor de velocidad regulable
- E eje de aluminio anodizado
- A células de adsorción
- B Poliestireno expandido



#### II.2.4. DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE EQUILIBRIO POR CROMATOGRAFIA DE GASES

La determinación de la concentración de equilibrio para las disoluciones de cloruros de alquil amonio la hemos realizado mediante cromatografía de gases según el método descrito por Degoul (1974), con las siguientes condiciones experimentales:

##### Muestra:

- 1) Cloruro de alquil amonio en disolución acuosa
- 2) Extracción por n-hexano, en forma de amina neutra, a pH=11
- 3) Transformación en amida mediante anhídrido trifluoroacético.

##### Cromatógrafo:

FRATOVAP GT 2000 (Carlo Erba)

Columna de 2m, 1/8 inch, acero inoxidable

##### Relleno:

Soporte Cromosorb WAW-DMC- 60-80 mallas

fase estacionaria aceite de silicona SE 30



disuelto en tolueno  
grado de impregnación 20%  
masa de relleno 2,5 g

**Detector:**

Ionización de llama

**Registrador:**

Potenciométrico BRYANS 4000, 10 mV fondo  
escala, en una carta de 200 mm

**Condiciones operatorias:**

Temperatura de inyector: 330°C

Temperatura detector: 350°C

Temperatura columna: 180-220°C, según longi-  
tud de la cadena.

gas portador: Nitrógeno N<sub>2</sub>N47 (S.E.O.)

presión de entrada: 3 bar

presión salida: atmosférica

flujo: 80 cm<sup>3</sup>/min

Con estas condiciones del gas portador, la eficacia de la columna es máxima empleando las siguientes condiciones para el aire y el hidrógeno:



Aire: presión de entrada 2,2 bar, Flujo: 480 cm<sup>3</sup>/min  
Hidrógeno: presión entrada 1 bar, Flujo: 50 cm<sup>3</sup>/min

El tiempo de duración del análisis es de 12 minutos y el orden de salida de los picos el siguiente:

- 1°: disolvente, n-exano
- 2°: patrón interno
- 3°: amina estudiada

Para el análisis cuantitativo se toma la relación entre las alturas de los picos como función de la relación entre las concentraciones. Como patrón interno se emplea la amina con dos átomos de carbono menos en la molécula que la amina problema.

#### II.2.4.1. PREPARACION DE LAS MUESTRAS

10 cm<sup>3</sup> de la disolución problema se mezclan con igual cantidad de disolución acuosa de patrón interno. La mezcla se lleva a pH=1 añadiendo 1 cm<sup>3</sup> de disolución 1N de Na(OH). Se añaden 40 cm<sup>3</sup> de n-exano y se agita el conjunto en un agitador-vibrador durante 45 minutos. Se transfiere la mezcla a un embudo de decantación y se deja reposar durante 30 minutos, al objeto de permitir una perfecta separación de las dos fases.





Se retira la fase acuosa y se filtra la fase orgánica a través de un tapón de algodón hidrófilo para eliminar los posibles restos de agua. Se agrega un  $\text{cm}^3$  de anhídrido trifluoracético (ATF) y se agita durante 10 minutos. Aunque la cantidad de ATF puede parecer excesiva, el objeto es que el anhídrido actúe el desecante de los posibles restos de agua. Finalmente, se evapora el disolvente en un rotavapor, procurando que la evaporación sea lenta, al objeto de evitar el arrastre de soluto y se agregan de 0,5 a 2  $\text{cm}^3$  de n-hexano y se inyectan  $4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$  en el cromatógrafo.

#### II.2.5. DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE EQUILIBRIO POR COLORIMETRIA

La determinación de la concentración de equilibrio en el caso del dodecilsulfonato de sodio se ha realizado según el método colorimétrico descrito por Jones (1945).

Método experimental: Se toma un volumen de disolución acuosa que contenga entre 0,1 y 0,4 mg de colector y se neutraliza con ClH 6N añadiendo 4 gotas en exceso. Se agrega 1  $\text{cm}^3$  de disolución acuosa de azul de metileno al 0,1%. Se añaden 20  $\text{cm}^3$  de cloroformo y se agita el conjunto magnéticamente duran



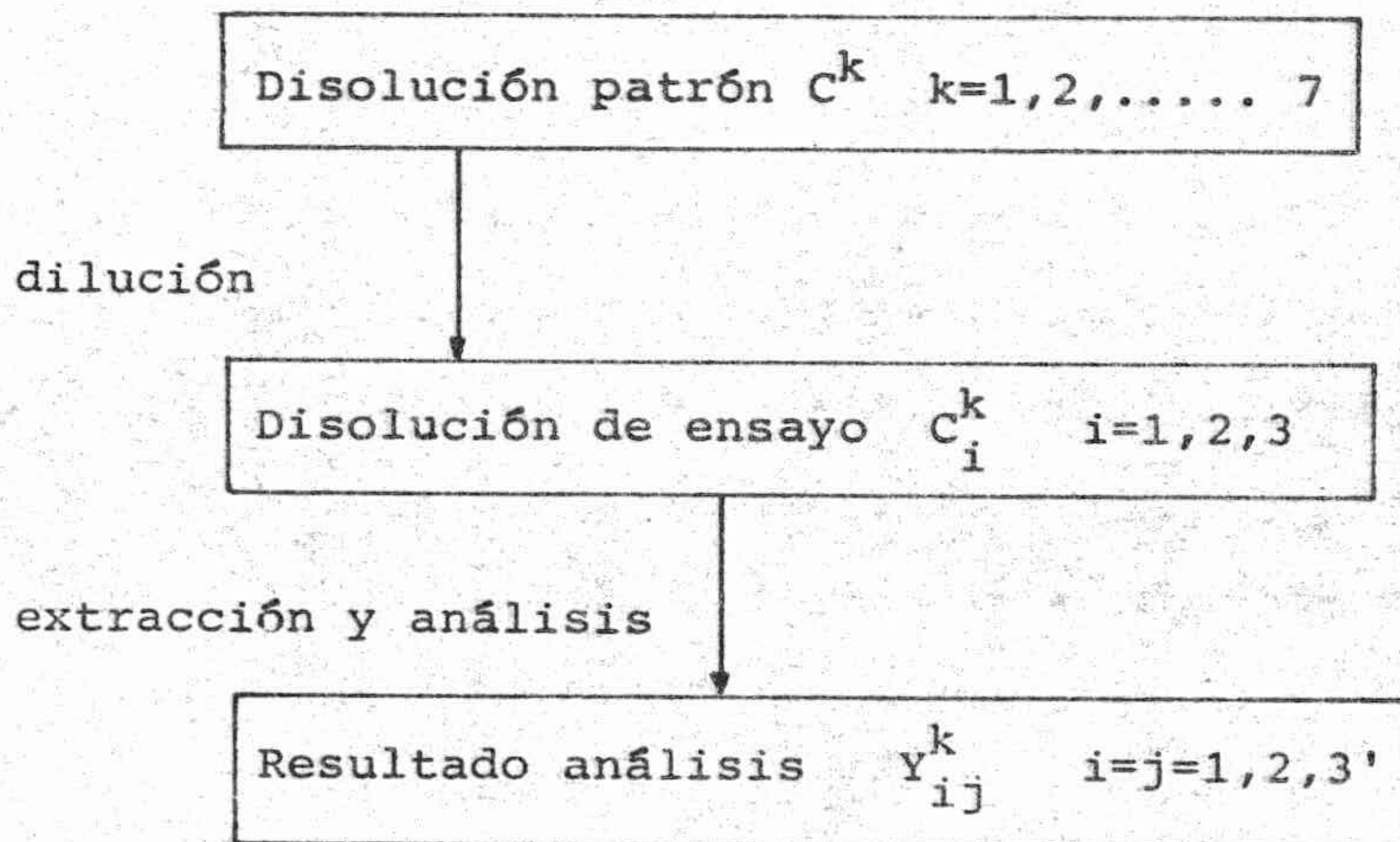
te un minuto. Se traslada todo el conjunto a un embudo de decantación y se deja reposar durante cinco minutos. Decantada la fase orgánica, se le añaden  $20 \text{ cm}^3$  de agua destilada y se agita durante un minuto transvasándose la mezcla a otro embudo de decantación; se filtra la fase orgánica a través de un tapón de algodón, cambiando el filtrado a un matraz aforado de  $100 \text{ cm}^3$ . A la fase acuosa sobrante de la disolución de colector se le realizan tres extracciones adicionales en la forma descrita anteriormente. Posteriormente, se lava el tapón de algodón con cloroformo para completar los  $100 \text{ cm}^3$  del matraz aforado. Finalmente, se determina la absorbancia de la disolución empleando una célula de 1 cm de camino óptico a 650 nm frente a un blanco preparado en la forma descrita para la disolución de colector.

#### II.2.6. CALIBRADO DE LOS METODOS DE ANALISIS

Con objeto de hacer una correcta evaluación de los errores experimentales y, habida cuenta del gran número de manipulaciones a que es necesario someter una muestra para determinar la concentración de equilibrio, el calibrado de los métodos de análisis (colorimétrico y cromatográfico) lo hemos realizado (siguiendo el mismo proceso de preparación



de disoluciones que posteriormente emplearíamos para los ensayos de adsorción) en la forma que esquematizamos en el siguiente diagrama



Según este esquema cada punto sobre las rectas de calibrado es la media aritmética de los tres resultados obtenidos al analizar una disolución.

Como se sabe, cualquier ecuación obtenida por el método de mínimos cuadrados, no es más que una estimación, hecha a partir de datos experimentales, de la verdadera dependencia funcional, desconocida, entre las variables en estudio. Por tanto, y puesto que los parámetros de la ecuación de re-



gresión son variables aleatorias en el muestreo, nos podemos preguntar, si la correlación entre las variables es significativa, si ajusta al modelo elegido y, finalmente, la bondad del ajuste. Todas estas preguntas tienen cumplida respuesta realizando un análisis de la varianza asociado a la regresión (análisis de la covarianza) G. Pardo (1975), Cetama (1969), Rosengrad (1972). En nuestro caso y, a la vista de los resultados obtenidos para las rectas de calibrado (figuras II.5 y II.6) que muestran una perfecta dependencia lineal entre las variables correlacionadas, hemos calculado los intervalos de confianza, con un nivel de riesgo del 2%, para los parámetros de la recta de regresión, así como la varianza de la estimación de la variable dependiente,  $S_{y.x}^2$ , como indicador de la bondad de ajuste.

#### II.2.6.1. CALIBRADO DEL METODO CROMATOGRAFICO

Como ya hemos indicado en el párrafo II.2.4., el método cromatográfico empleado por nosotros para la determinación de la concentración de cloruro de alquil-amonio en disolución acuosa es, (con las modificaciones en los parámetros operatorios del cromatógrafo impuestos por la preparación de la columna), el descrito por Degoul (1973). La recta de



calibrado, (fig. II.5), se ha obtenido representando la relación entre las alturas, (H), de los picos correspondientes a la amida en estudio y al patrón interno frente a la relación entre las concentraciones de dichos componentes, (C).

Las ecuaciones de ajuste por mínimos cuadrados son las siguientes:

Recta 2 ,  $\{C_{12} / C_{14}\}$

recta de regresión:  $H = - 0'07 + 0'57C$

estimador de la varianza y.x:  $S_{yx}^2 = 0,01$

intervalo de confianza para la pendiente: (0,54,0,60)

intervalo de estimación de la ordenada en el origen (0,02,-0,20)

Recta 1 ,  $\{C_{10} / C_{12}\}$

recta de regresión:  $H = - 0,003 + 0,68 C$

estimador de la varianza y.x:  $S_{yx}^2 = 0'013$

intervalo de confianza para la pendiente: (0,71;0,65)

intervalo de estimación para la ordenada en el origen: (0,10 , -0,10)



Puesto que al nivel de confianza del 98%, el origen está incluido en ambos intervalos de estimación de la ordenada en el origen, con un riesgo del 2%, podemos considerar que ésta es cero.

El error máximo cometido en la determinación de la altura de un pico sobre el cromatograma es del 0,5%: un 1%, por tanto, para la razón, H, entre las alturas. Teniendo en cuenta que las ecuaciones de las rectas de calibrado han quedado en la forma general

$$H = b C$$

la aplicación de la propagación lineal de errores, nos permite calcular el error relativo máximo cometido en la determinación cromatográfica de la concentración de equilibrio para los cloruros de alquil-amonio.

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta M}{M} + \frac{\Delta b}{b}$$

resultando para  $C_{12}/C_{14}$ :  $100 \frac{\Delta C}{C} = 2'3\%$ ; y para  $C_{10}/C_{12}$ :

$$100 \frac{\Delta C}{C} = 2'5\%$$



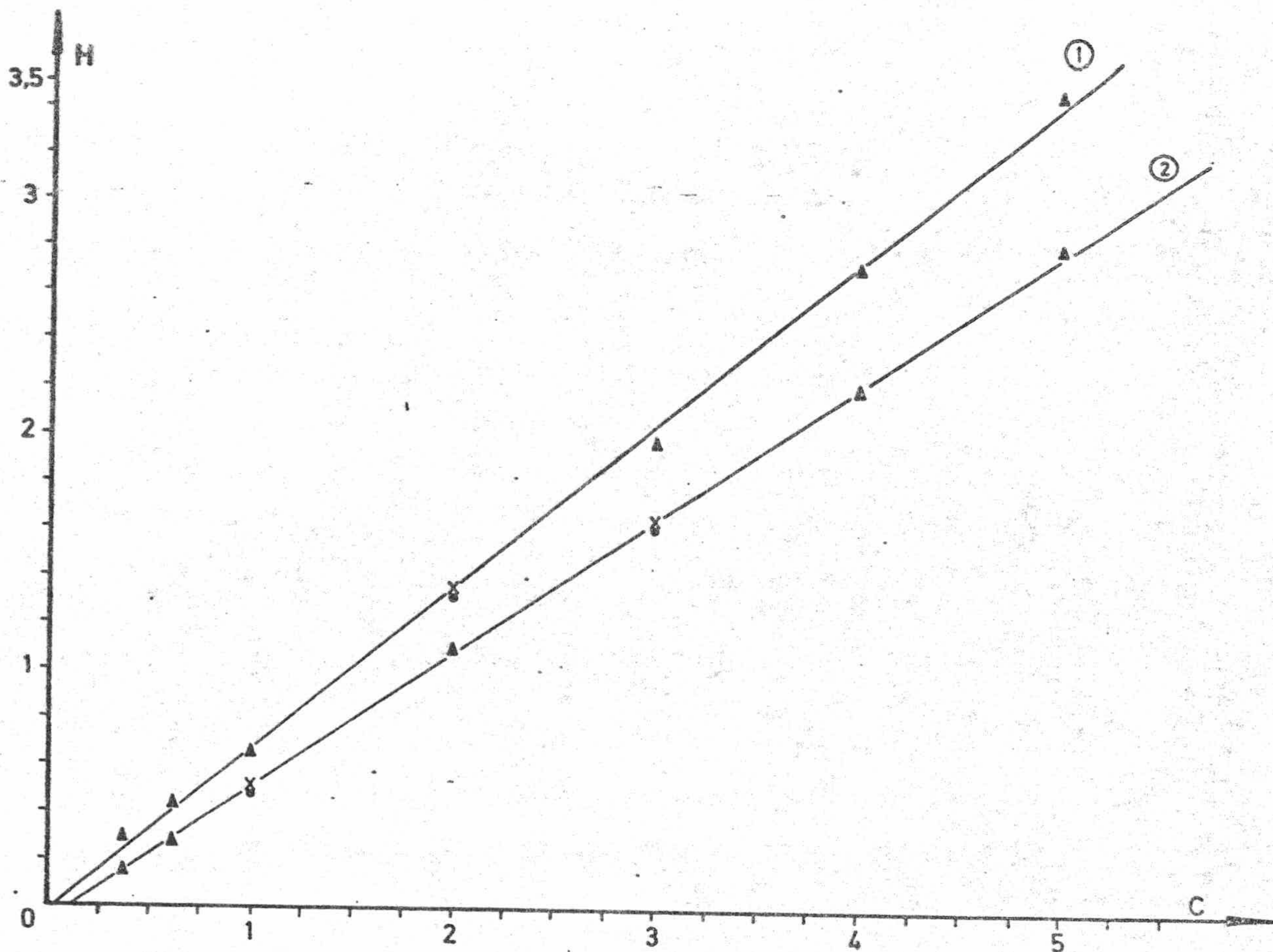


Figura II-5 Rectas de calibrado para la determinación cromatográfica de los cloruros de alquilamonio. (H) relación entre alturas de los picos. (C) relación entre concentraciones. SIMBOLOS: O un solo resultado; X dos resultados de igual valor; ▲ tres resultados de igual valor.



### II.2.6.2. CALIBRADO DEL METODO COLORIMETRICO

El calibrado del método colorimétrico, empleado para la determinación de la concentración de dodecil sulfonato de sodio en disolución acuosa, se ha realizado representando la absorbancia relativa,  $A$ , de la muestra (párrafo II.2.5.) frente a la masa, en miligramos, de colector presente en ella (Fig. II.6). La ecuación de ajuste obtenida por el método de mínimos cuadrados es:

$$A = 8 \cdot 10^{-4} + 2,13 M$$

$$s_{yx}^2 = 0,01$$

intervalo de confianza para la pendiente: (2,2 , 2,1)

intervalo de confianza para la ordenada

en el origen: (0,01 , -0,01)

Por tanto, y con un nivel de riesgo del 2%, podemos considerar nula la ordenada en el origen.

Por consideraciones análogas a las realizadas en el párrafo anterior, se puede determinar el error relativo máximo cometido en la determinación de la concentración por este método de análisis; que resulta ser:



$$100 \frac{\Delta C}{C} = 2'5\%$$

### II.2.6.3. CALCULO DEL GRADO DE RECUBRIMIENTO

Determinada la cantidad de colector adsorbida, conocida la superficie específica de la fluorita ( $979 \text{ cm}^2/\text{g}$ ) y el área de la cabeza polar del ión alquil amonio,  $35 \text{ \AA}^2$ , Ralston (1942). Se puede determinar el grado de recubrimiento de la superficie (fracción de superficie recubierta por el colector) mediante el cociente

$$\theta = \frac{Q_1}{Q_2} \quad (2,1)$$

siendo  $Q_1$  la cantidad de colector adsorbida:

$$Q_1 = \frac{v}{m \cdot 1000} (C_o - C_e) \frac{\text{moles}}{\text{g}} \quad (2,2)$$

donde  $v$  es el volumen de disolución, en  $\text{cm}^3$ ,  $m$  la masa de mineral en gramos y  $C_o$  y  $C_e$  las concentraciones de colector, inicial y de equilibrio, respectivamente, en moles/litro;  $Q_2$  es la cantidad de colector necesaria para la formación de una monocapa:

$$Q_2 = \frac{S}{\sigma \cdot N_A} \text{ moles/g} \quad (2,3)$$



donde  $S$  es la superficie específica del mineral, en  $m^2/g$ ;  $\sigma$  es el área de la cabeza polar del ión colector, en  $\text{Å}^2/\text{moléculas}$  y  $N_A$  el número de Avogadro.

Sustituyendo (2,2) y (2,3) en (2,1) y teniendo en cuenta que en nuestras condiciones experimentales,  $v=30 \text{ cm}^3$  y  $m=4 \text{ g}$ , con los valores de  $S$  y  $\sigma$  arriba citados, se tiene que

$$\theta = 1'6 \cdot 10^{-4} (C_o - C_e)$$

La aplicación de la ley lineal de propagación de errores nos conduce a que el error relativo máximo cometido en la determinación del grado de recubrimiento es:

$$\frac{\Delta \theta}{\theta} = \frac{\Delta C_o}{C_o - C_e} + \frac{\Delta C_e}{C_o - C_e}$$

Si admitimos que el error cometido en la preparación de la concentración inicial es despreciable, se tiene que:

$$\frac{\Delta \theta}{\theta} = \frac{\Delta C_e}{C_o - C_e}$$

O sea, que cuanto más próximas sean las concentraciones inicial y de equilibrio, mayor es el error cometido en la determinación del grado de recubrimiento (Fig. II-7).



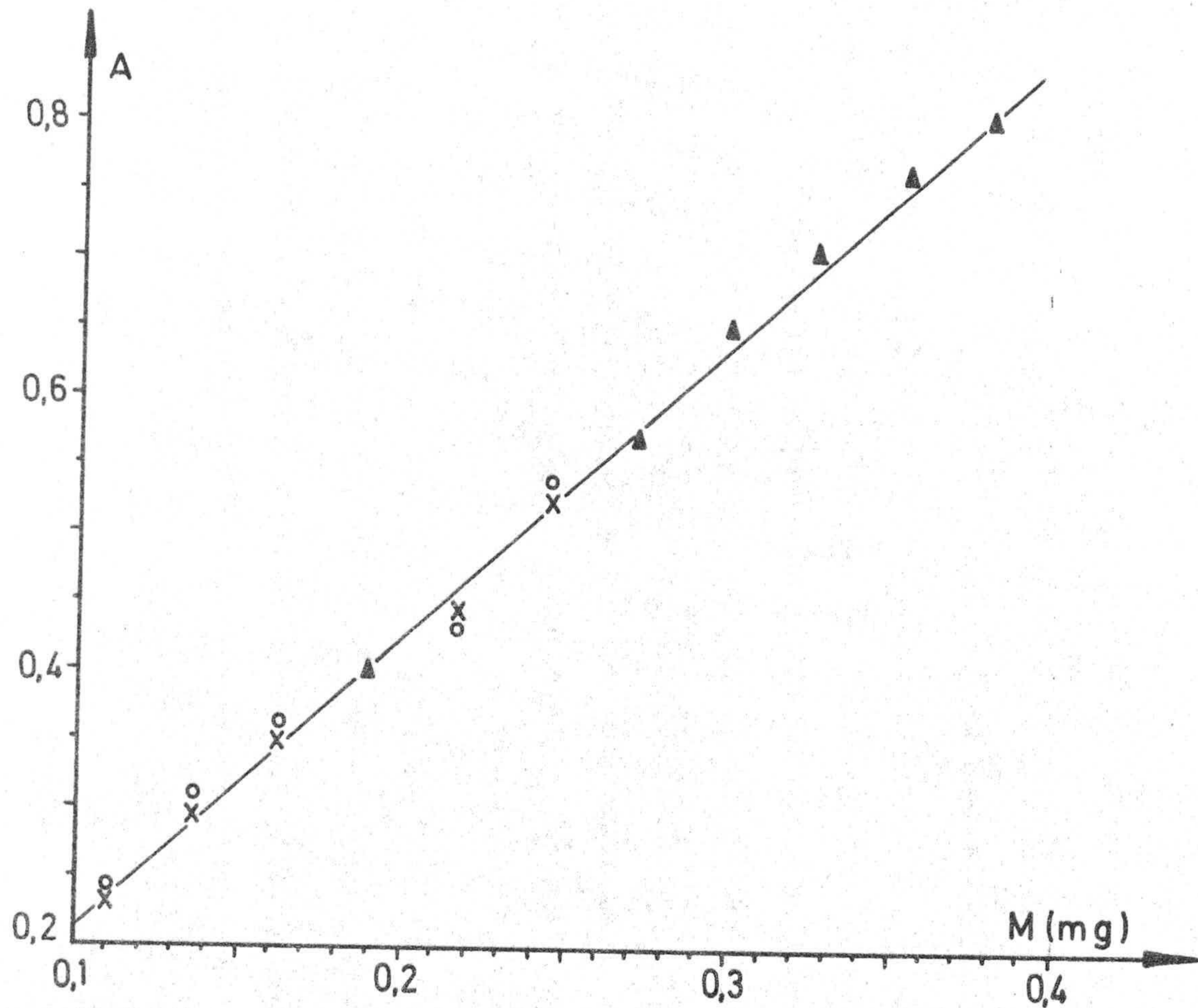


Figura II-6 Curva de calibrado para la determinación espectrofotométrica del dodecil sulfonato de sodio. SIMBOLOS; o un solo resultado; X dos resultados de igual valor; ▲ tres resultados de igual valor.



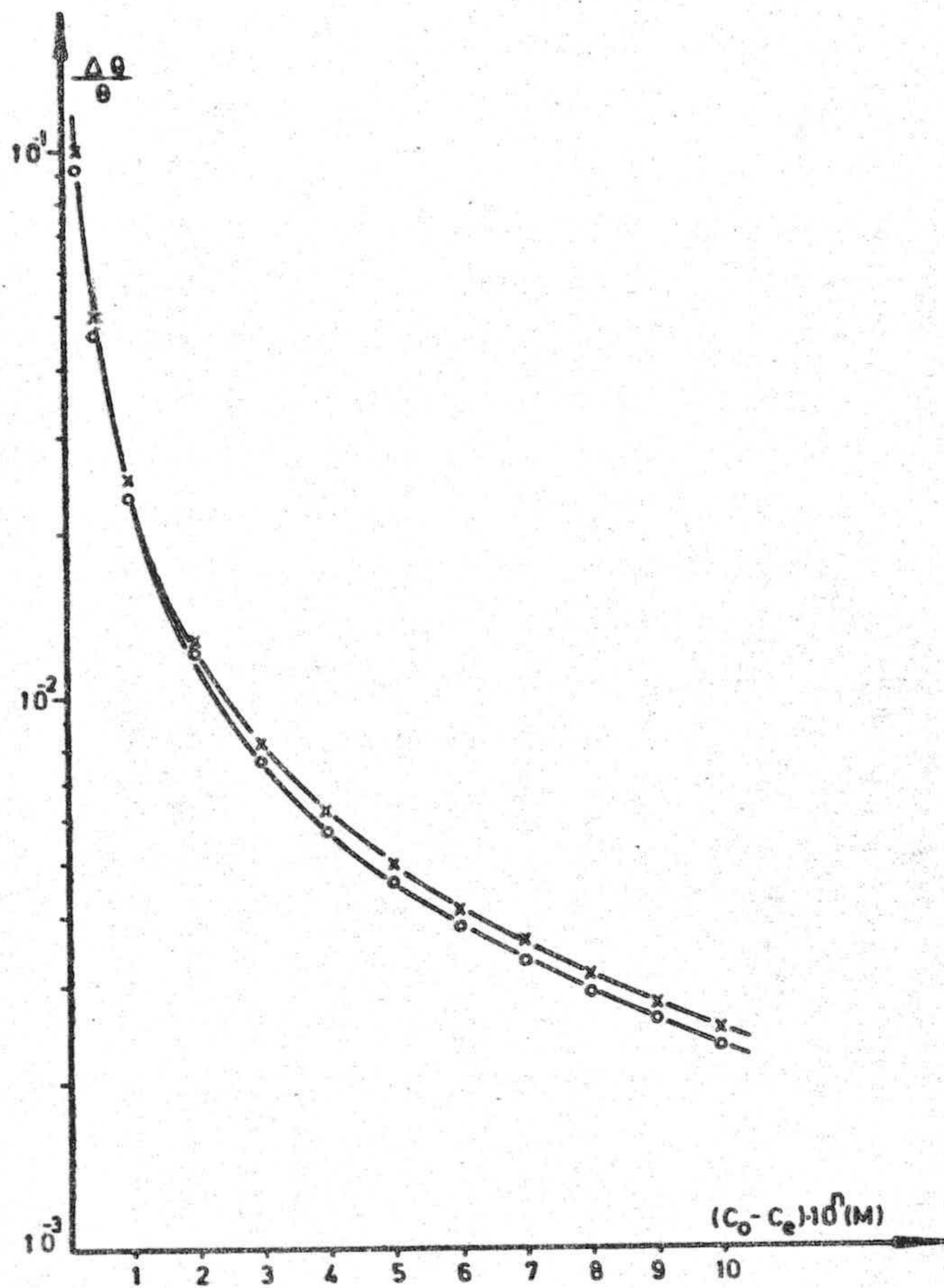


Figura II-7 .- Error relativo del grado de recubrimiento en función de la diferencia entre la concentración inicial y la de equilibrio.

O: Empleando cloruros de alquilamonio. X: Empleando doécil sulfonato de sodio.

En nuestras experiencias  $n = 6, 5, 4$  y  $3$







# III CARACTERIZACION ELECTRICA DE LA INTERFASE FLUORITA DISOLUCION ACUOSA

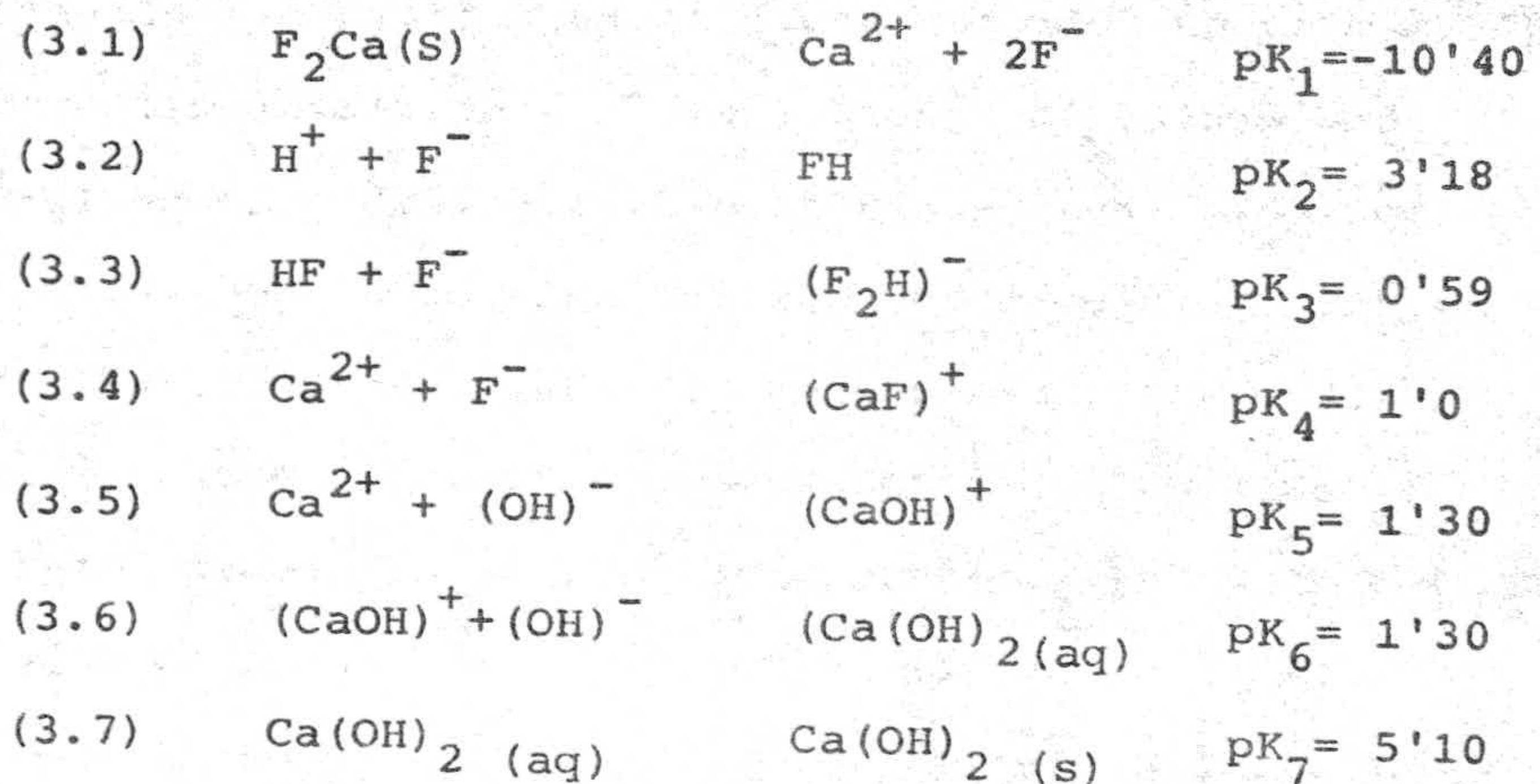
## III.1. LA FLUORITA EN DISOLUCION

La fluorita es un mineral cuya solubilidad, aunque pequeña ( $2 \cdot 10^{-4}$  (Handbook of Chemistry & Physics, 57th Ed., CRC Press), no se puede considerar despreciable en un proceso como la flotación, en que la efectividad de ésta depende de la formación de una capa adsorbida estable de las moléculas de colector sobre la superficie del mineral. Tradicionalmente, la fluorita había sido clasificada como "haluro insoluble" en los tratados de flotación, Sutherland y Wark (1955). Sin embargo, más recientemente, numerosos investigadores Blazy (1964), Predali (1969), Houot (1968), han puesto de manifiesto el importante papel que juega la solubilidad de las especies mineralógicas durante el proceso de flotación. Por ello, es necesario conocer las diferentes especies iónicas a que puede dar lugar la disolución de la fluorita y las concentraciones relativas de dichas especies en función del pH de la disolución, a fin de orientar el posterior estudio de la flotación y la adsorción, así como para lograr una correcta interpretación de los resultados.



### III.1.1. ANALISIS TEORICO DEL SISTEMA FLUORITA-DISOLUCION ACUOSA

Para el sistema fluorita-agua, y suponiendo que es prácticamente nula la concentración de carbonatos que se pueden haber originado por el  $\text{CO}_2$  atmosférico en contacto con la disolución, las reacciones que pueden existir {Butler, (1964); Shergold (1972)} son:



Con estas ecuaciones se puede determinar la dependencia con el pH de la concentración de  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{F}^-$  así como de los valores de las concentraciones de cualquiera de las especies iónicas existentes en la disolución. De acuerdo con las



condiciones de pH, se pueden considerar los tres casos siguientes, Roche (1973,:

1.- de pH=5 a pH=11, se puede demostrar que

$$[Ca^{2+}] = \frac{[F^-]}{2}$$

y las demás especies existen en cantidad despreciable comparada con la de estos iones.

2.- para pH < 5 es necesario tener en cuenta la formación de FH en disolución, así como la formación de  $(F_2H)^-$  a partir de pH=2

3.- para pH > 11 es necesario tener en cuenta la formación de  $CaOH^+$  en disolución, así como la de  $Ca(OH)_2_{aq}$  a partir de pH=13, y para pH > 13,5 la precipitación del  $Ca(OH)_2$ .

La figura (III,1) muestra gráficamente estos resultados.

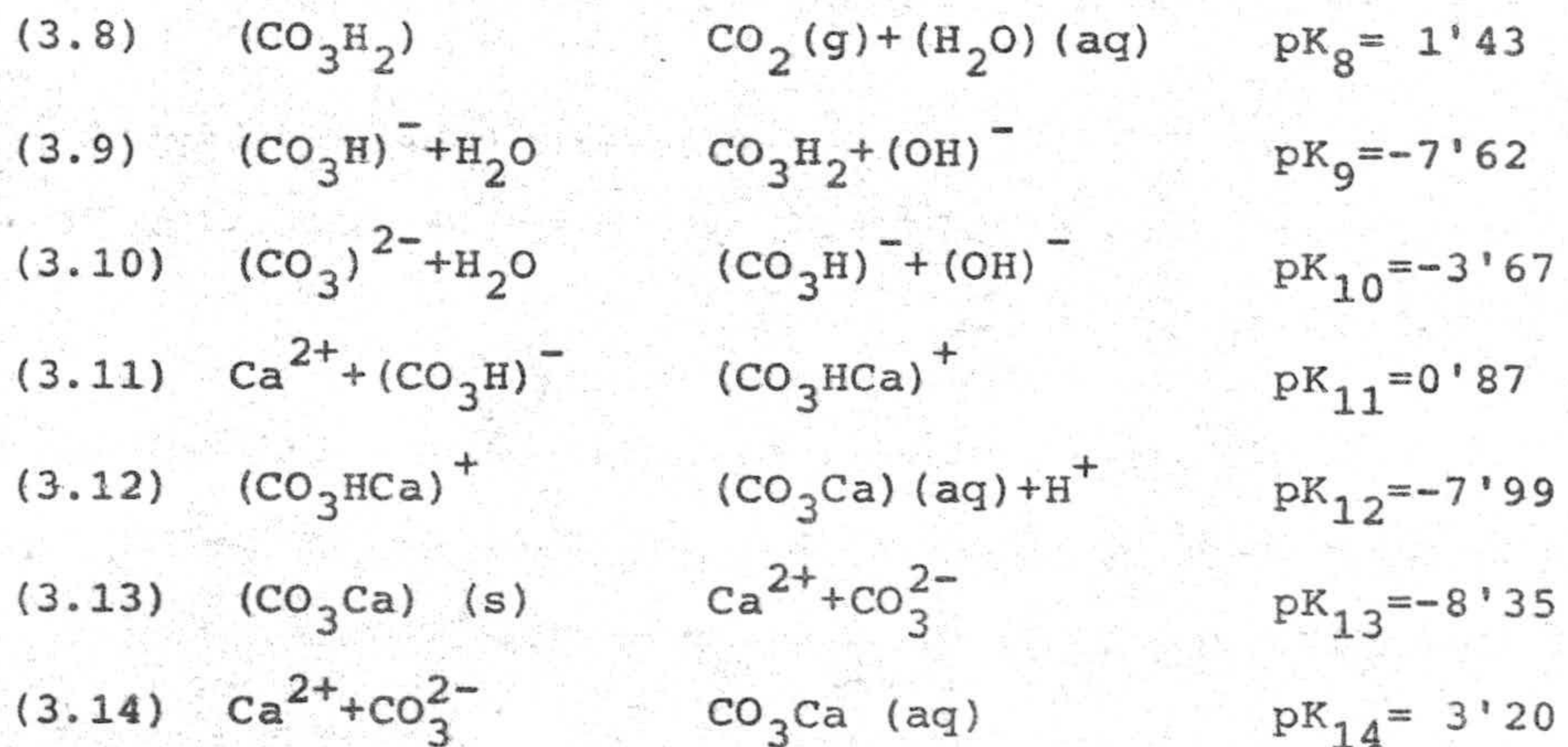
### III.1.2. ANALISIS TEORICO DEL SISTEMA TERNARIO

#### FLUORITA-AGUA-CO<sub>2</sub> ATMOSFERICO

Aunque durante la flotación se insufla N<sub>2</sub>, no es correcto suponer nula la acción del anhídrido carbónico atmos-



férico, ya que durante toda la experiencia la disolución colectora está en contacto con el aire ambiente. Suponiendo que las disoluciones están en equilibrio con el  $\text{CO}_2$  atmosférico, cuya presión parcial constante es de  $10^{-3,5}$  atm, las reacciones en equilibrio que pueden existir en estos supuestos son (Roche, 1973; Miller y Hiskey, 1972):



En este sistema podemos distinguir dos regiones, según las condiciones de pH, a saber:

1.- A  $\text{pH} < 8,5$  los términos que tienen en cuenta la formación de carbonatos son despreciables, por lo que serán válidos los resultados obtenidos para el sistema binario fluo-



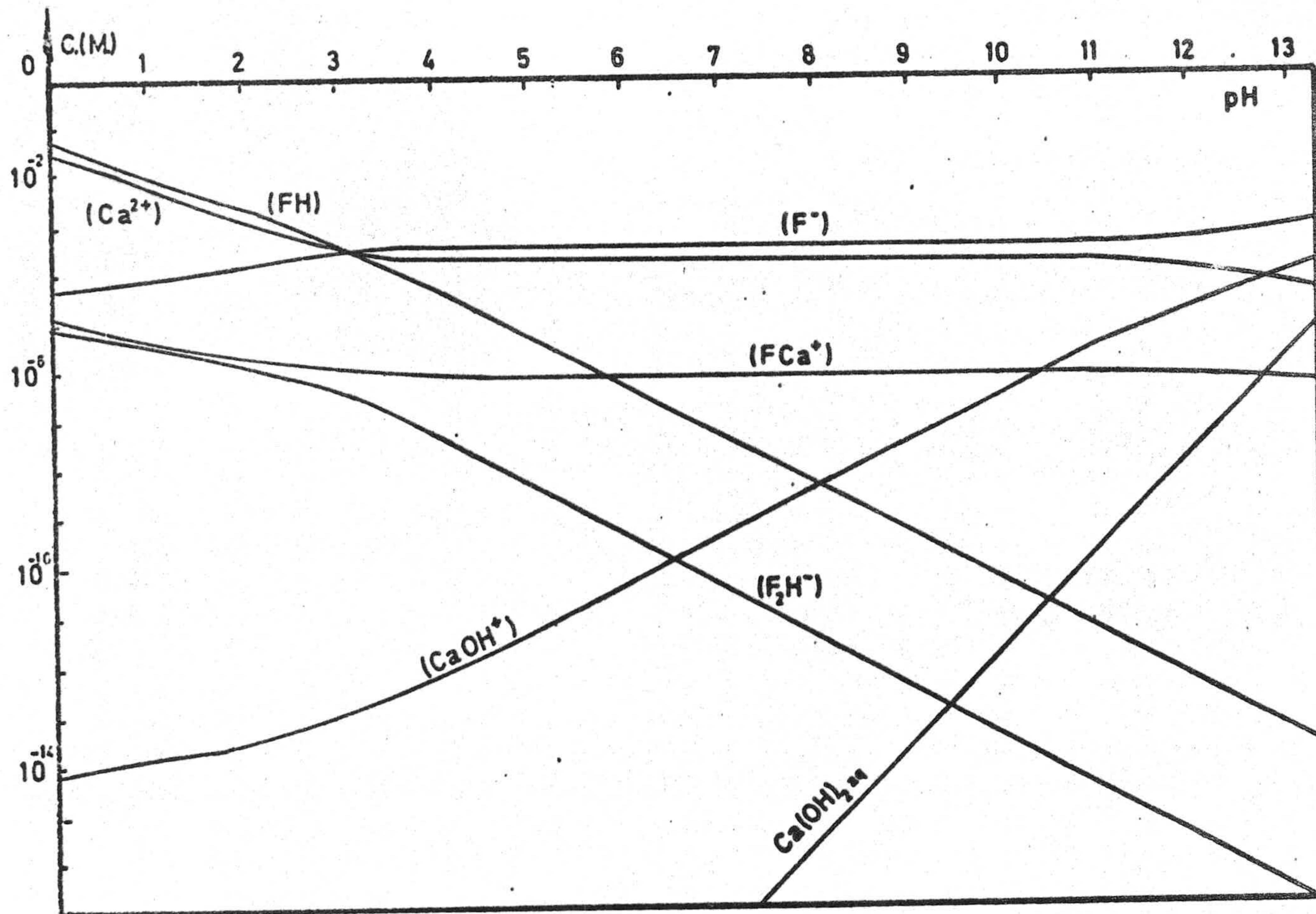


Figura III-1.- Diagrama teórico para el equilibrio fluorita disolución acuosa en ausencia de  $CO_2$ . (según ROCHE, 1973)



rita-disolución acuosa.

2.- A  $\text{pH} > 8,5$  el carbonato de calcio precipita, y por tanto habrá que tener en cuenta cuando se analicen las circunstancias que determinan la flotación de la fluorita en este rango de  $\text{pH}$ .

En la figura (III-2) se muestra gráficamente la dependencia con el  $\text{pH}$  de la concentración de las distintas especies iónicas del sistema ternario fluorita-disolución acuosa-anhídrido carbónico atmosférico.

### III.1.3. CINÉTICA DE DISOLUCION

La cinética de disolución de la fluorita se realizó poniendo en un vaso de plástico, ya que el ión fluoruro se adsorbe mucho sobre el vidrio; un litro de agua desionizada y hervida a la que se añadió un gramo de fluorita (tamaño (40-80  $\mu$ ), agitándose suavemente el sistema para obtener una cierta homogeneización.

La determinación de la concentración de iones fluoruro en la disolución se realizó mediante un electrodo específico F1052F, RADIOMETER, empleando como electrodo de referencia



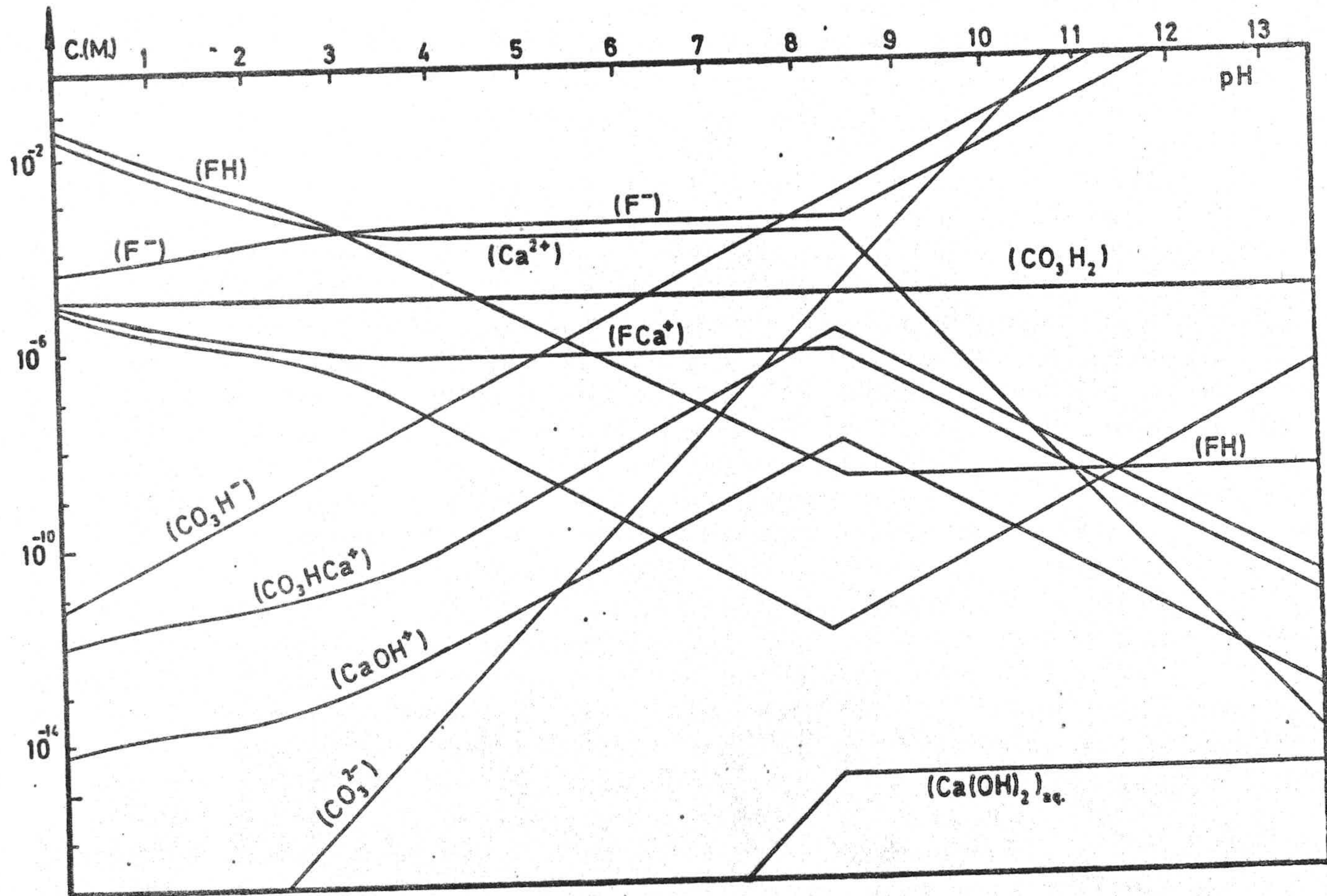


Figura III-2 .- Diagrama teórico para el equilibrio fluorita-disolución acuosa- $CO_2$  atmosférico. ( según ROCHE, 1973)



uno de calomelanos K401 de la misma casa comercial. Para realizar la medida se interrumpía la agitación, tomando la lectura cuando la respuesta del aparato, un pH-metro PHM-64 RADIO-METER, era constante.

La diferencia de potencial entre el electro específico y el de referencia fue calibrada en concentraciones de iones  $F^-$ , empleando disoluciones estandar de FK. La recta de calibrado se muestra en la figura (III-3).

Las figuras (III-4) y (III-5) muestran la concentración de iones fluoruro en disolución en función del tiempo, observándose que, para tiempos superiores a las 320 horas, la concentración de estos iones permanece prácticamente constante.



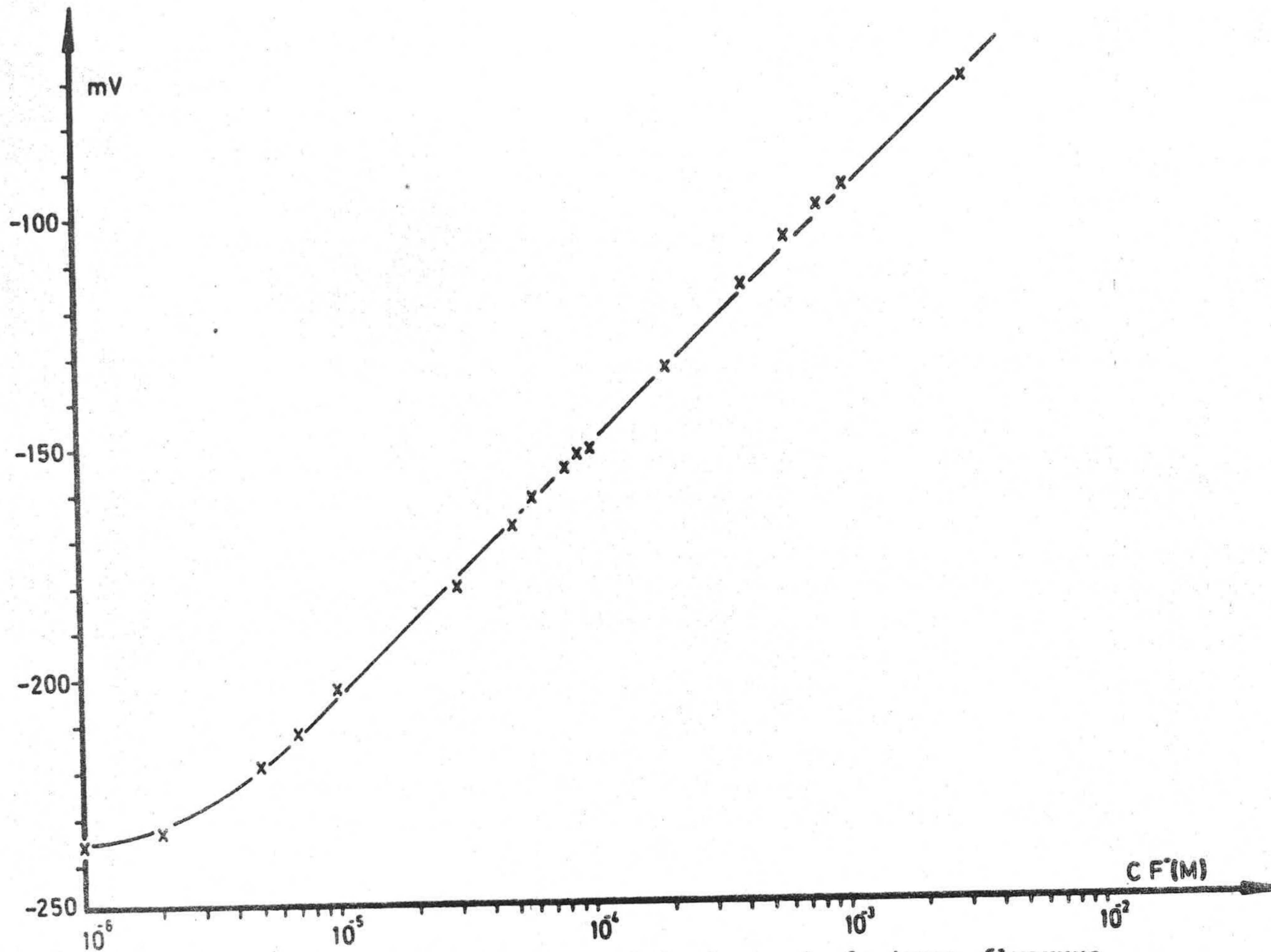


Figura III-3 .- Curva de calibrado del electrodo de iones fluoruro



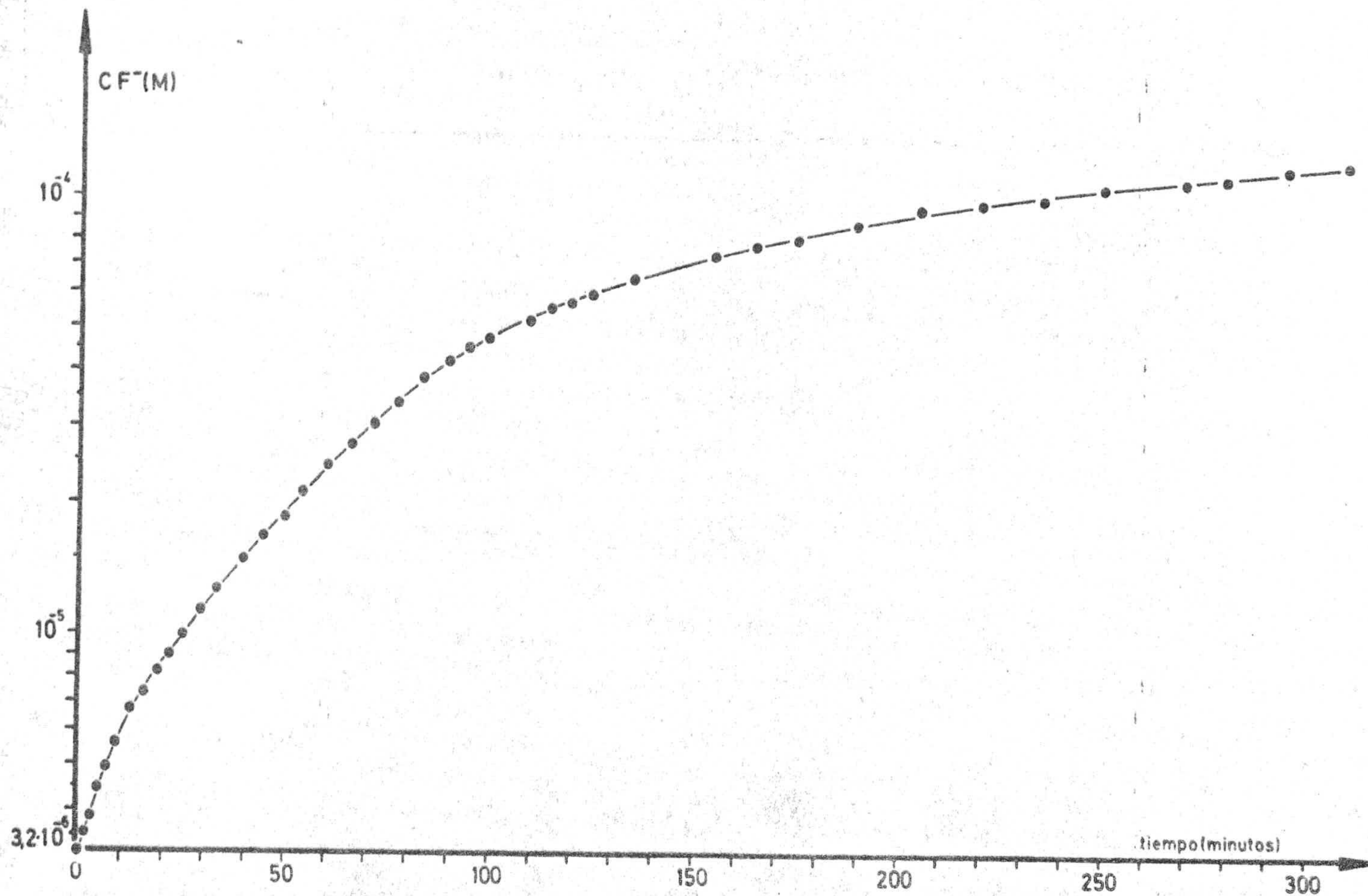


Figura III-4 .- Cinética de disolución de la fluorita en agua desionizada



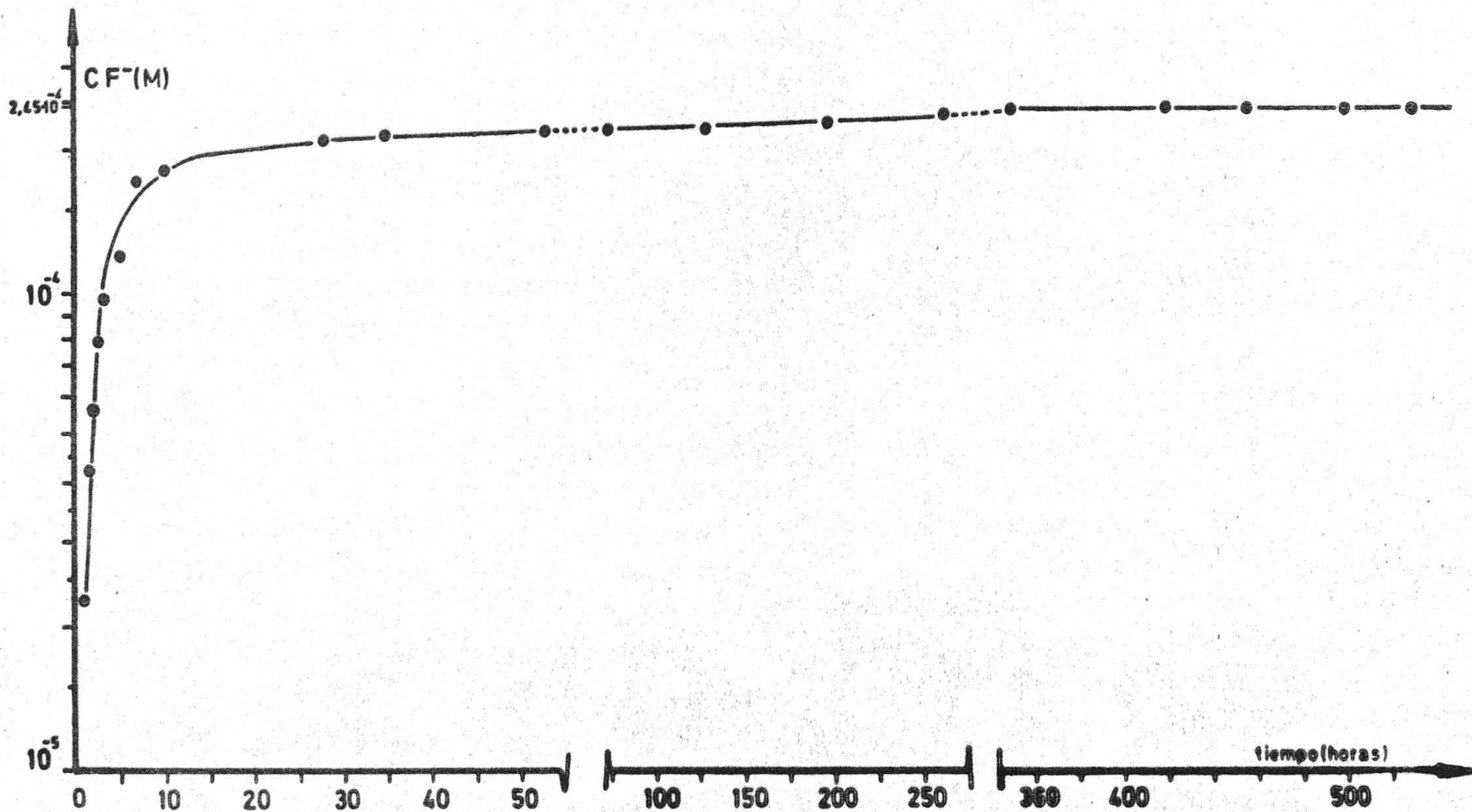


Figura III-5 .- Cinética de disolución de la fluorita en agua desionizada desde 1 a 500 horas. pH=6,2 ±0,2, temperatura 25°C



### III.2. CARACTERIZACION ELECTRICA DE LA INTERFASE

#### III.2.1. FUNDAMENTOS

No es nuestra intención hacer un desarrollo sobre la teoría cinética de la doble capa eléctrica y sobre el fundamento de los distintos fenómenos electrocinéticos. Ambos aspectos han sido ampliamente analizados por numerosos investigadores y, en este sentido, merecen destacarse las excelentes monografías de H.R. Kruyt (1952), J.T. Davies y Rideal (1963), D.A. Haydon (1967), J.J. Bikerman (1970) y E. Matijevic (1974).

El hecho fundamental es que un mineral inmerso en una disolución acuosa adquiere una carga superficial, cuyo signo y valor son función del pH de la disolución. Según Helmholtz (1879) la diferencia de potencial entre el sólido y la disolución es asimilable a la de un condensador molecular. Según Chapman (1913) y Gouy (1917), debido a la agitación térmica, la "armadura" exterior de este condensador molecular no puede ser asimilada a un plano, sino a una capa difusa de iones de signo opuesto, los cuales están en equilibrio dinámico y sometidos, de una parte, al campo eléctrico creado por la carga superficial y de otra a la agitación térmica. Esta teoría



sin embargo, considera los iones como cargas puntuales y esto da lugar a que, cuando se calculan las concentraciones iónicas para valores absolutos de potencial elevado en las proximidades de la superficie, se obtengan concentraciones incompatibles con las posibilidades estéricas reales (E. Matijevic, 1974). En 1924, Stern propuso una teoría más general que tenía en cuenta no sólo la existencia de volumen finito para los iones, sino también las denominadas "interacciones específicas"; estas interacciones, al contrario de lo que ocurre con las de carácter electrostático, son de pequeño alcance y sólo son importantes para distancias del orden de las dimensiones iónicas, lo cual es importante porque justifica la principal característica del modelo de Stern, que es la subdivisión de la doble capa eléctrica en dos zonas, o regiones, una interna y otra exterior.

Según la teoría, si la temperatura fuese suficientemente baja, la agitación térmica podría despreciarse, la teoría de Helmholtz sería exacta y el exceso de iones de signo contrario al de la superficie se encontraría en un plano situado a una distancia de la superficie aproximadamente igual a  $2r$ , siendo  $r$  el radio del ión desolvatado. Cuando la tempe-



ratura aumenta, una parte de los iones se desorben de la interfase y, de acuerdo con la teoría de la capa difusa, se reparten en la disolución. Se hacen entonces las siguientes hipótesis:

- 1.- La carga de la superficie, cuya densidad superficial es  $\sigma_0$ , se reparte homogéneamente sobre la superficie.
- 2.- La carga de la disolución se reparte en:
  - a) un plano paralelo a la superficie situado a una distancia  $r$  de esta: es el plano interior de Helmholtz, lugar geométrico de los iones químicamente adsorbidos, bien por enlaces covalentes o de Van der Waals, y desolvatados, de densidad de carga  $\sigma_s$ .
  - b) la capa difusa, cuyo plano interno, o plano exterior de Helmholtz es el lugar geométrico de los iones hidratados en contacto con la superficie, siendo el potencial de este plano  $\psi_d$  y la densidad de carga  $\sigma_d$
  - c) el seno de la disolución  $\sigma=0$ .

De lo anterior se desprende que

$$\sigma_0 = \sigma_s + \sigma_d \quad (3,5)$$



Esta ecuación contiene a la vez la información de que las medidas directas de la capacidad de la doble capa son favorables a la teoría de Helmholtz y, por otra parte, la explicación de los fenómenos electrocinéticos, que serían debidos a que una parte de las cargas situadas en la disolución pueden ser desplazadas.

En efecto, si por un proceso cualquiera se produce un desplazamiento de la fase líquida respecto de la fase adsorbida, o inversamente, la capa molecular directamente en contacto con la superficie se mantendrá unida a ella, produciéndose sólo un desplazamiento de la capa más exterior. El potencial del plano que separa la (o las) capas fijas con relación a la capa móvil se denomina potencial zeta,  $\zeta$ , o de Freundlich. Este es el potencial que se mide mediante los diversos métodos electrocinéticos. En disolución diluida se pueden identificar, en general,  $\psi_d$  y  $\zeta$ . Para disoluciones de fuerza iónica igual o superior a  $1 \cdot 10^{-2}$  N,  $\psi_d > \zeta$ .

Cuando se emplea un gradiente de presión para probar el desplazamiento relativo de estas dos capas iónicas, el fenómeno electrocinético recibe el nombre de potencial de flujo. Empleando éste método, el potencial  $\zeta$  puede ser calculado



en función de ciertos parámetros experimentales, empleando la fórmula de Helmholtz-Smoluchowski

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{\epsilon} \frac{E - E_0}{P} \cdot \lambda \quad (3.16)$$

donde

$\zeta$	potencial electrocinético (mV)
$E - E_0$	potencial de flujo (mV)
$\epsilon$	constante dieléctrica del medio
$\eta$	viscosidad de la disolución (poises)
$\lambda$	conductividad de la disolución (mho $\text{cm}^{-1}$ )
$P$	presión aplicada (cm Hg)

La ecuación (3.16) es válida cuando se cumplen las siguientes hipótesis:

- La conductividad de la disolución es superior a la conductividad superficial.
- El flujo de líquido es laminar. Esta hipótesis se cumple siempre, ya que la velocidad de paso del líquido es pequeña.
- La viscosidad y constante dieléctrica tienen igual valor en la doble capa que en el resto del sistema.



- d) El espesor de la doble capa es despreciable comparado con el diámetro de las partículas y el de los poros del tapón formado por el mineral. El error introducido por esta hipótesis es despreciable si las partículas son pequeñas.

En cualquier caso, numerosos investigadores Fuerstenaу (1953); Cases (1967), Li (1966), han demostrado la plena validez de esta fórmula en el dominio de utilización de nuestras experiencias.

Hemos de hacer constar que, como afirma Mackenzie (1971) la aparente simplicidad de la ecuación (3.16) contrasta con la complejidad de los cálculos necesarios para la obtención del potencial zeta a partir de datos de movilidad electroforética; ello refleja, sin duda alguna, que los modelos físicos y matemáticos desarrollados para los procesos electrocinéticos son mucho más rigurosos en este caso.

El término  $4\pi\eta/\epsilon$  es únicamente función de la temperatura, con lo que la ecuación (3.16) queda en la forma

$$\zeta = C \cdot \frac{E - E_0}{P} \cdot \lambda \quad (3.16 \text{ bis})$$



Teniendo en cuenta la dependencia de  $n$  y  $\epsilon$  con la temperatura {HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS (1976-77)}, se ha tabulado  $C$  para temperaturas comprendidas entre  $0^\circ$  y  $50^\circ\text{C}$  de décima en décima. La figura (III-6) muestra gráficamente la dependencia de  $C$  con la temperatura.

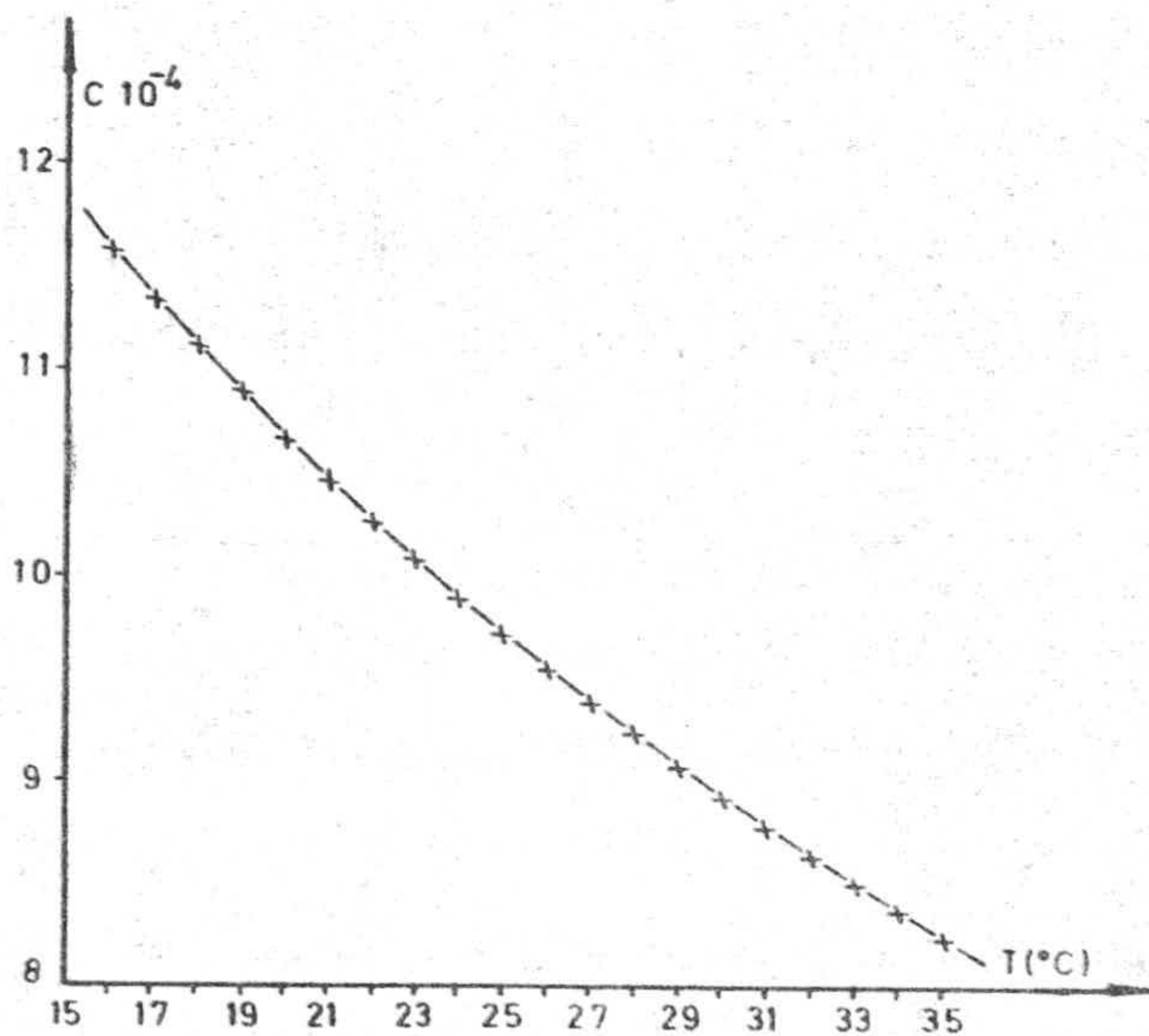


Figura III-6 .- Curva de variación del factor  $C$  en función de la temperatura.



### III.2.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

#### III.2.2.1. DETERMINACION DEL PUNTO DE CARGA NULA (PCN)

Con objeto de estudiar la evolución de la carga superficial de la fluorita en función de concentración de iones  $H^+$  y  $OH^-$ , hemos realizado dos series de experiencias. En ambas hemos utilizado agua desionizada como medio soporte, pero se ha variado el tiempo de acondicionamiento con objeto de realizar la determinación del PCN en unas condiciones próximas a las de las experiencias de flotación. En el primer caso se ha empleado un tiempo de acondicionamiento de 10 minutos y la segunda serie de experiencias se ha realizado con 48 horas de acondicionamiento. En ambos casos, figura (III-7) se observa una rápida disminución del potencial zeta a medida que nos desplazamos hacia los pH básicos, invirtiéndose el signo a pH=2,2 y al pH=8,4 respectivamente. Este desplazamiento del PCN hacia los pH básicos ha sido observado también por Roche (1973). Estas experiencias confirman el carácter de iones determinantes del potencial de los  $H^+$  y  $OH^-$ . Aunque como ha indicado F. González Caballero (1974), su acción es indirecta.



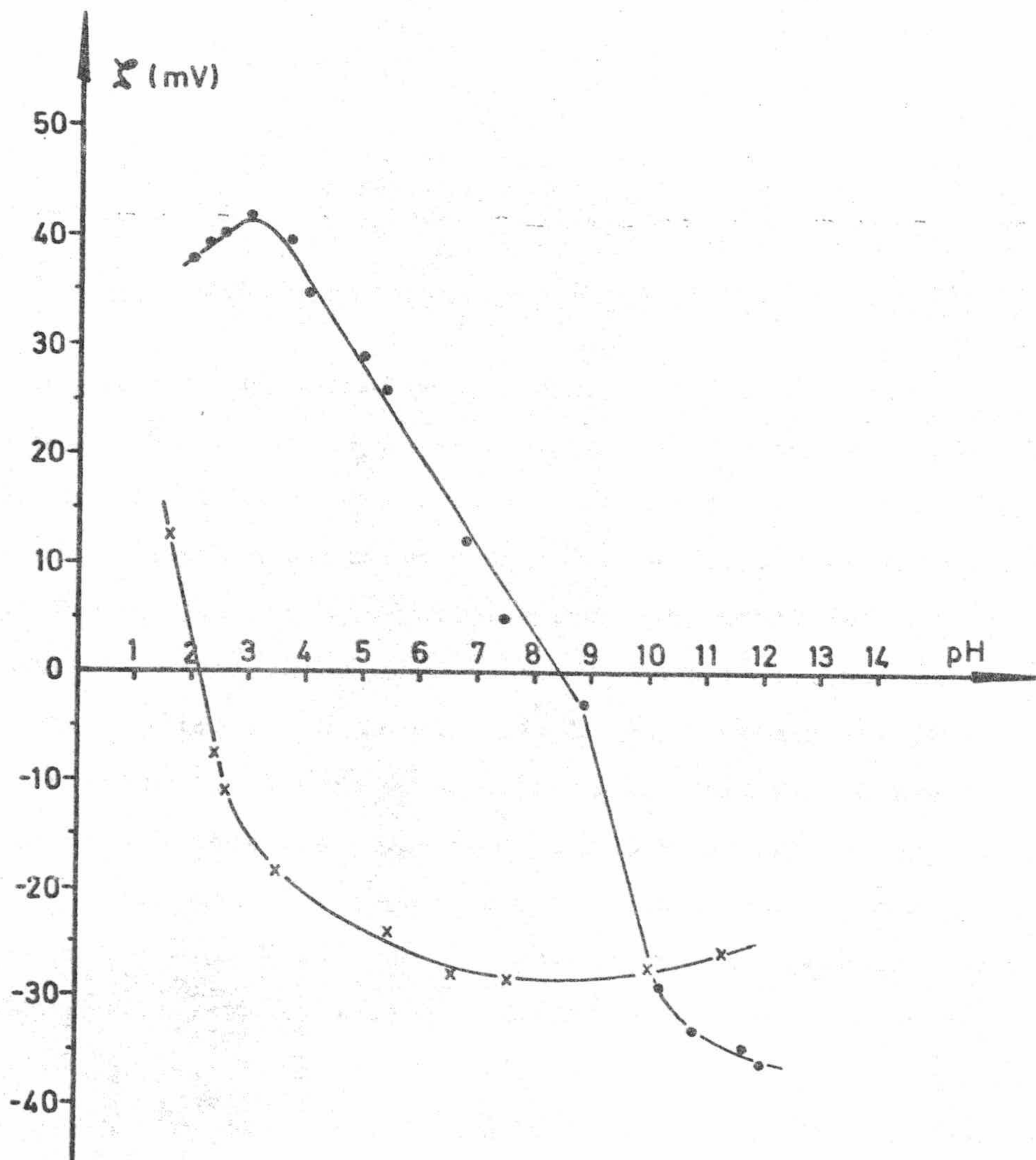


Figura III-7.- Determinación del punto de carga nula de la fluorita en agua desionizada para distintos tiempos de acondicionamiento. X: 10 minutos  
O: 48 horas.



### III.2.2.2. INFLUENCIA DE LOS ELECTROLITOS INORGANICOS SOBRE EL POTENCIAL ZETA

La influencia que sobre el valor absoluto del potencial  $\zeta$  pueden ejercer los electrolitos inorgánicos es un factor de gran importancia práctica, ya que de su estudio se pueden inferir las condiciones para la activación o depresión de una especie mineralógica durante los procesos de flotación.

En la Tabla (III-1) resumimos la conducta de distintos electrolitos inorgánicos sobre el potencial  $\zeta$  de la fluorita de Cerro Muriano, F. González Caballero (1976).

TABLA III-1

Electrolito o ión	Carácter
ClK	Indiferente
NO <sub>3</sub> K	Indiferente
F <sup>-</sup>	Determinante potencial
Ca <sup>2+</sup>	Indiferente para pH=5,6±0,1
Ba <sup>2+</sup>	Indiferente (activador en disoluciones alcalinas)
Th <sup>4+</sup>	Activador de la carga inicial



### III.2.2.3. INFLUENCIA DE LOS COLECTORES DE FLOTACION SOBRE EL POTENCIAL ZETA

Como ha indicado P. Somasundaran (1975), las sales de alquilamonio, los sulfonatos y sulfatos se adsorben sobre las superficies minerales mediante interacciones fundamentalmente de tipo electrostático entre la cabeza polar del colector y la superficie cargada del mineral. Estas fuerzas de interacción química, están sin embargo, reforzadas, por las interacciones laterales de tipo asociativo entre las cadenas alquílicas, usualmente de 8 a 20 átomos de carbono.

Debido a que las fuerzas electrostáticas son básicas para la adsorción selectiva en muchos casos de interés, es importante el conocimiento, no solo de la naturaleza eléctrica de la interfase mineral/disolución y los mecanismos que gobiernan su origen, cosa que hemos analizado en apartados anteriores, sino también de la influencia que puedan tener sobre la magnitud y el signo del potencial zeta.

La figura (III-8) muestra la dependencia del potencial zeta con la concentración de iones alquilamonio. Las experiencias se han realizado a  $\text{pH}=6,2 \pm 0,2$ , constante. Ob



sérvese que el comportamiento es muy similar para las tres cadenas alquílicas ensayadas. Abajas concentraciones de electrolito el potencial zeta permanece prácticamente constante, produciéndose seguidamente un rápido aumento al aumentar la concentración. Los tres iones se adsorben específicamente, invirtiendo el signo del potencial zeta a concentraciones tanto más bajas, cuanto mayor es la longitud de la cadena alquílica.

En la figura (III-9) se muestra la dependencia del potencial zeta con la concentración de dodecil sulfato de sodio a  $\text{pH}=6,2 \pm 0,3$ , mantenido constante..

Observese que  $\zeta$  se hace tanto más negativo cuanto mayor es la concentración de colector, con una variación de 30 mV en el intervalo de concentración definido por  $5 \cdot 10^{-5}$  y  $2 \cdot 10^{-4}$  M.



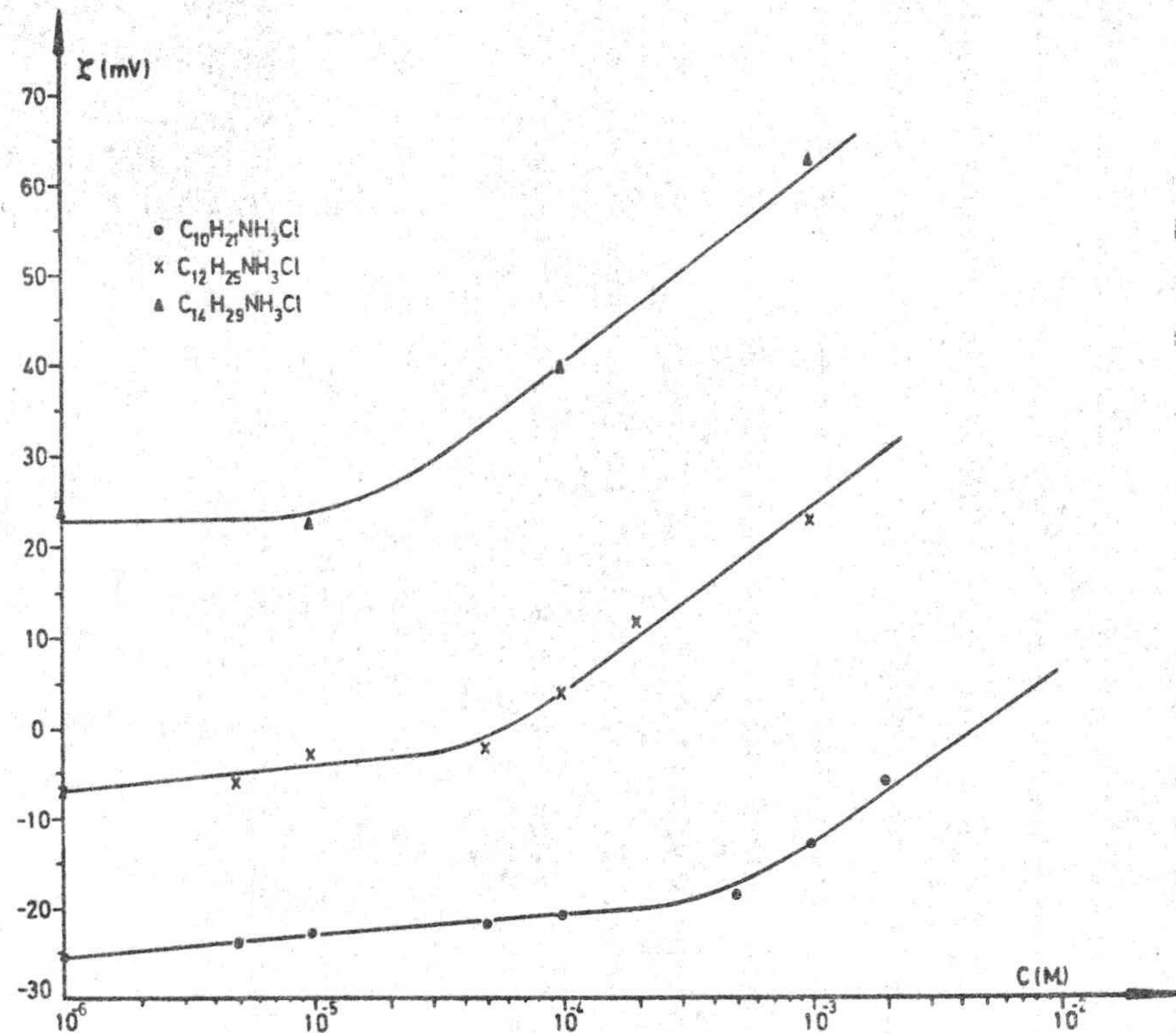


Figura III-8 .- Potencial zeta de la fluorita a  $pH=6,2 \pm 0,2$  en función de la concentración de electrolitos orgánicos (Colectores)



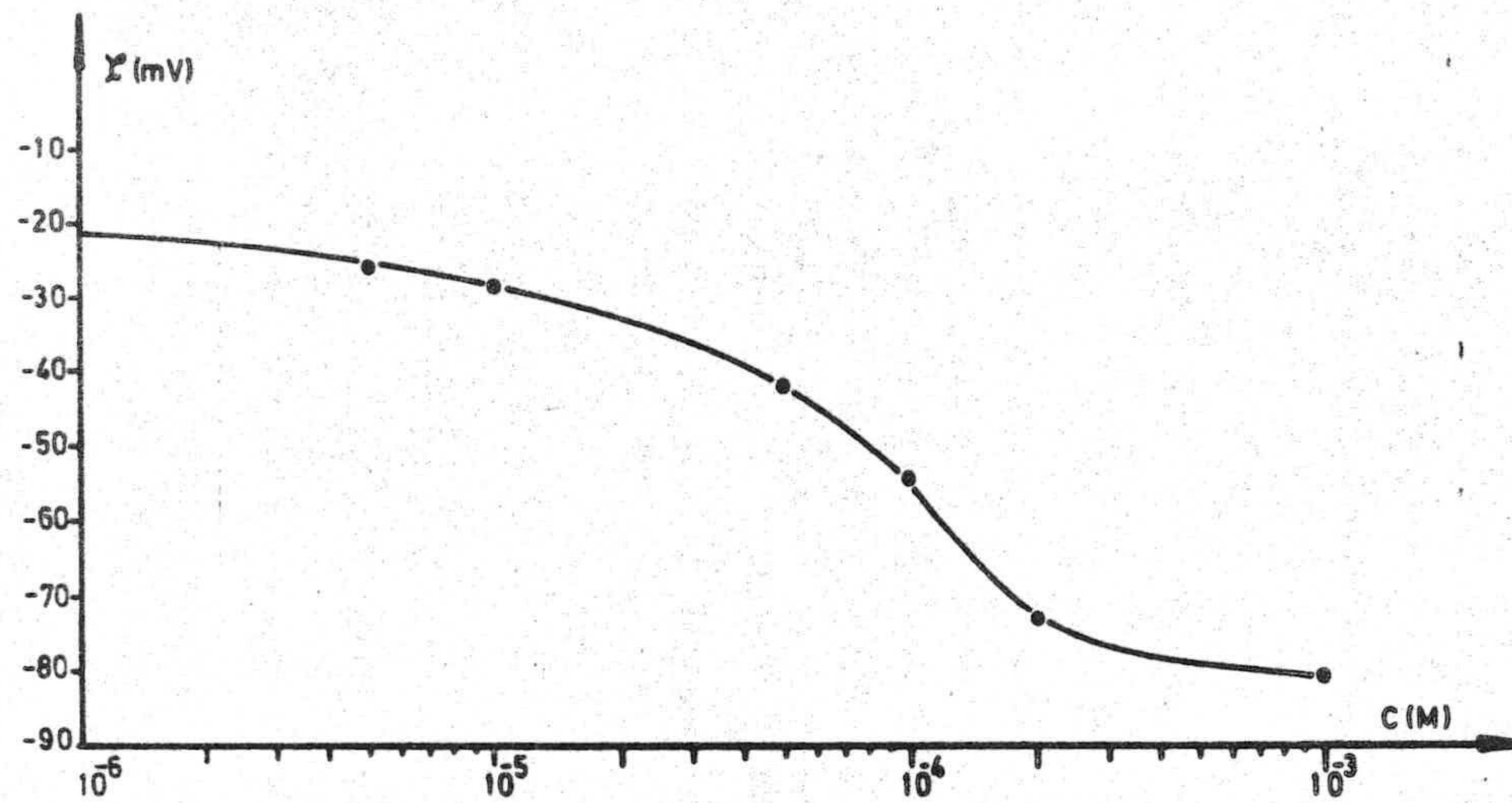


Figura III-9 .- Potencial zeta de la fluorita en función de la concentración de dodecil sulfato sódico a  $\text{pH} = 6,2 \pm 0,3$



### III.2.3. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Si en el caso del cuarzo y otros silicatos existe un buen acuerdo entre los distintos valores del punto de carga nula encontrados por diferentes autores, no es este el caso de la fluorita, como se desprende del cuadro resumen que presentamos, Tabla (III-2).

Como se puede observar, las discrepancias son grandes. Para Parks (1965), el punto de carga nula se podría desplazar hacia pH más ácidos al aumentar la cristalinidad del mineral. Para Roche (1973) la obtención de PCN diferentes para dos fluoritas que hayan sido sometidas al mismo tipo de preparación podría ser debido al porcentaje de superficies de exfoliación obtenidas durante el molido.

Un factor raramente tenido en consideración es la solubilidad no despreciable de la fluorita. Nosotros hemos podido comprobar cómo al aumentar el tiempo de acondicionamiento en agua desionizada, desde 10 minutos (concentración de iones fluoruro en disolución  $6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ) a ~~48~~ horas (concentración de iones fluoruro en disolución  $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) el punto de carga nula se desplaza desde  $\text{pH} = 2,1$  a  $\text{pH} = 8,4$ . Un comportamiento similar ha sido puesto de manifiesto por



Roche (1973). No es de extrañar, por tanto, que con algunas excepciones, los pH del punto de carga nula de valor igual o superior a  $\text{pH} = 9$  se obtengan más fácilmente por electroforesis, método en el que se emplean partículas de tamaño menor de  $3 \mu$  y con el que, por tanto, será más fácil trabajar en condiciones de equilibrio.

El origen de la carga superficial de un mineral inmerso en fase acuosa es debido a la adsorción, o desorción, sobre la superficie de los iones determinantes del potencial

Estos iones determinantes del potencial pueden ser:

- a) los iones constituyentes de la red cristalina, caso de los sulfuros. Iwasaki y De Bruyn (1961)
- b) los iones  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$ , caso de los silicatos. Cases (1968), Fuerstenau (1953), o carbonatos, Predali (1973)
- c) iones complejos procedentes de la hidrólisis de los iones procedentes de la disolución del mineral. Parks (1965).

En el caso de los sólidos iónicos hay que tener muy en cuenta las especies iónicas que aparecen en el seno de la disolución acuosa en que se encuentran inmersos, porque estas son, fundamentalmente, las que darán cuenta de las propiedades de la doble capa eléctrica, que se origina en la interfase mineral/disolución.

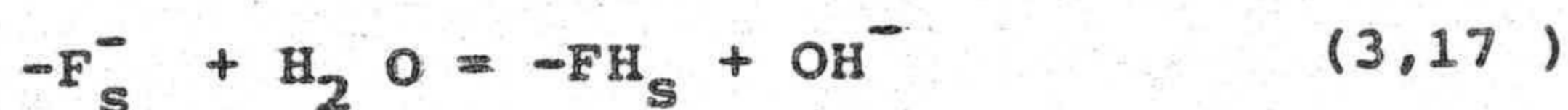


T A B L A III-2

AUTOR	pH P.C.N.	METODO	OBSERVACIONES
Choi (1963)	7,0	electroforesis	Acondicionamiento 30 min. Lavado ClH
Rao (1967)	9,75	electroforesis	F <sub>2</sub> Ca sintética
Dobias (1960)	8,25	potencial flujo	prelavado con ClH diluido a 50°C
Fuerstenau (1968)	10	electroforesis	partículas de 3 $\mu$
Heil (1965)	9,6	electroósmosis	Acondicionamiento 30 min. 150-200 $\mu$
Cases (1965)	9,65	potencial flujo	Acondicionamiento 30 min. 100-200 $\mu$
Douglas (1954)	6,0	electroósmosis	Disolución satura da de F <sub>2</sub> Ca. 40 $\mu$
Roche (1973)	4,0 6,9 8,15 6,9	potencial flujo	Acondicionado 30 min mineral de Montroc mineral de Hamman acondicionado 48 h. mineral de Montroc acondicionado 48 h. mineral de Hamman



Debido al proceso de molido y a la solubilidad de la fluorita, se produciran sobre la superficie numerosos defectos ( defectos de coordinación , de Frenkel, etc. ), alguno de los cuales pueden saturarse de moleculas de agua segun las ecuaciones :

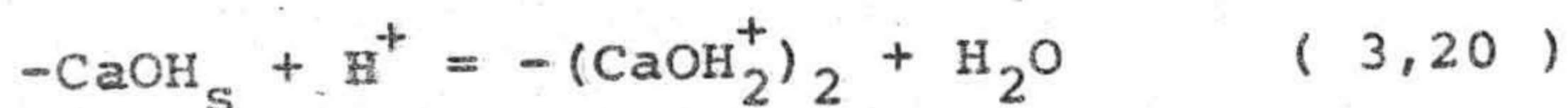


Al aumentar el pH, el equilibrio (3,17) se desplaza hacia la izquierda, aumentando el caracter negativo de la superficie. Al disminuir el pH aumentará el caracter positivo de la superficie, de acuerdo con la ecuación (3,18)

De acuerdo con Predali (1973) la carga positiva de la superficie puede ser debida a la adsorción de protones, según la ecuación



y según Roche (1973) a la reacción



Las reacciones (3,17) a (3,20) nos indican, de acuerdo con Douglas (1954), Bahr (1968) y Roche (1973) que los iones determinantes del potencial, en el caso de la fluo



rita son los iones  $H^+$  y  $OH^-$ . De otra parte, y de acuerdo con los resultados obtenidos por F. Gonzalez Caballero y col. (1976), podemos afirmar que el ión fluoruro es, así mismo, determinante del potencial, mientras que el ión  $Ca^{2+}$ , aún siendo constituyente de la red cristalina, se comporta como indiferente frente a la superficie a pH igual a  $5,6 \pm 0,1$ . Roche (opus cit) ha encontrado un resultado similar para la fluorita procedente de los yacimientos de Montroc.

Cuando un colector se adsorbe específicamente sobre la interfase, el potencial  $\zeta$  se modifica, no solo en valor absoluto, sino también en signo, caso del acetato de dodecilamonio sobre el cuarzo a pH 6,5, Somasundaran (1959) . cloruro de dodecilamonio sobre corundun Fuerstenau (1959) o dodecil sulfonato de sodio sobre alúmina Osseo-Asare (1973) Fuerstenau y Wakamatsu (1975). En ausencia de adsorción específica, el potencial zeta no cambia de signo, como ocurre por ejemplo, con los iones laureato y oleato sobre el cuarzo a pH 10, Fuerstenau (1953), o los acidos grasos saturados sobre baritina, Plitt (1974).

Se observa, figura(III-8), que, a bajas concentra-



ciones, el potencial zeta de la fluorita, en presencia de cloruros de alquilamonio permanece prácticamente constante. Este comportamiento puede ser debido a que, dado el carácter opuesto del signo de la carga superficial (negativa da do el corto tiempo de acondicionamiento, 10 minutos) y la del ión colector, éste se puede adsorber individualmente como contraión sobre la superficie. A una cierta concentración, tanto mayor cuanto menor es la longitud de la cadena alquílica, se produce una rápida variación del potencial zeta, del orden de 20 mV por un cambio de 10 en la concentración. Esta conducta es la típica de los electrolitos 1:1 Hunter y col. (1971). Este cambio en la pendiente de la gráfica ( $\zeta, \text{Log } C$ ) podría deberse a la asociación de las moléculas de colector, que forman agregados sobre la superficie Fuerstenau (1959), Osseo-Asere (1973), Plitt (1974).

El comportamiento del dodecil sulfonato de sodio frente a la interfase fluorita/disolución acuosa de este colector es totalmente distinto al observado para los cloruros de alquilamonio. En efecto, como ya hemos señalado anteriormente, al pH y tiempo de acondicionamineto de nuestras experiencias, el potencial zeta es negativo; sin em-



bargo, y tal como muestra la figura (III-9), el dodecil sulfato sódico manifiesta una gran afinidad por la superficie, aumentando el valor negativo del potencial zeta a medida que aumenta la concentración de surfactante. Otros investigadores han obtenido resultados análogos; Ruysen (1948); Douglas y Adair (1954); Blazy (1965).

De acuerdo con la teoría de "adsorción hidrolítica", Cook (1968), la hidrofobicidad de la superficie de la fluorita en disolución acuosa de alquil sulfato podría deberse a la formación de ácido alquilsulfúrico en la interfase fluorita/disolución. Para Blazy o Douglas y Adair este carácter hidrófobo podría deberse a la precipitación sobre la superficie de dodecil sulfato de calcio. Sin que ninguno de estos extremos haya sido aclarado concluyentemente. Shergold (1972), por estudios en espectroscopía infrarroja, ha demostrado la formación de un compuesto superficial después de la inmersión de la fluorita en disoluciones de dodecil sulfato sódico, aunque sin poder precisar su naturaleza.



## IV ADSORCION

### IV.1. FUNDAMENTOS

Los agentes tensioactivos iónicos forman una clase de compuestos de extraordinaria importancia para la separación de minerales mediante flotación. Estos reactivos, llamados colectores, tienen la finalidad de adsorberse sobre la superficie de las partículas para hacerlas hidrofóbicas. Están formados, en general, por una o varias cadenas hidrocarbonadas ligadas a una cabeza polar del tipo  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{NH}_3^+$  o  $-\text{COO}^-$ . Los colectores del grupo de los alquilsulfatos y alquilsulfonatos de sodio se comportan en disolución como electrolitos fuertes, mientras que, como indicamos en el apartado II.1.3. de esta memoria, las sales sódicas de alquilamonio se consideran prácticamente disociadas a pH menores de 8; en estas condiciones, todos estos compuestos son muy sensibles a la carga superficial del adsorbato sobre el que se fijan, dando lugar a una interacción normal adsorbato-adsorbente con una contribución electrostática apreciable. Cases (1967). Por contra, los iones  $\text{R-COO}^-$  son poco sensibles a la carga superficial del adsorbato. Blazy



y Cases (1967), y el enlace normal adsorbato-adsorbente es de tipo fundamentalmente químico, Peck y Wadsworth (1964, 1967).

En definitiva, la naturaleza del sólido adsorbente junto con la del tipo de ión o molécula que se adsorben, de terminan el tipo de interacción, coulombiana o química.

La adsorción se puede subdividir, en general, en estas tres categorías:

- 1) quimisorción
- 2) adsorción electrostática
- 3) adsorción física

La quimisorción tiene lugar cuando existe reacción química directa entre las especies que se adsorben y los iones metálicos de la superficie, Osseo-Asare y Fuerstenau (1973). La contribución electrostática a la adsorción merece, por su importancia, destacarse de los otros dos apartados, ya que, cuando el surfactante es iónico, la doble capa eléctrica que se origina en la interfase mineral/disolución afecta de forma muy importante al proceso de adsorción en efecto, la concentración de iones determinantes del potencial en la disolución controla la adsorción porque estos



determinan el signo y la cuantía de la carga superficial. La adsorción física, por último, es la adsorción de las especies que menos interaccionan con la superficie.

En general, es normal clasificar los fenómenos de adsorción en función de las energías que se ponen en juego Fripiat (1971). En este sentido la adsorción física constituye un proceso que no requiere más que energías del orden de algunas kilocalorías por mol: consiste en esencia en la condensación de moléculas sobre la superficie del sólido y está favorecida, en consecuencia, por una disminución de la temperatura. Por contra, la adsorción química pone en juego energías superiores, en general, a las diez kilocalorías por mol: esto se traduce, como ya hemos indicado, en la formación de enlaces químicos entre los átomos superficiales y los átomos o moléculas adsorbidas, estando en general, favorecida por un aumento de la temperatura. La adsorción física no es específica, en el sentido de que ésta está poco influenciada por la naturaleza de la superficie; la adsorción química es específica porque depende de la naturaleza de los enlaces químicos que los átomos puedan contraer con la superficie. En el caso de la adsor-



ción química, la superficie se recubre, como máximo de una capa monomolecular de adsorbato; la adsorción física, por contra, es multimolecular por naturaleza, puesto que a la primera monocapa pueden seguir una segunda, tercera, etc.

#### IV.1.1. MODELO DE ADSORCION

##### a. Superficies homogéneas

Existen numerosas teorías sobre la adsorción de electrolitos orgánicos sobre una superficie energéticamente homogénea, según que se considere la capa adsorbida móvil o inmóvil, con o sin interacción lateral.

La adsorción de colectores iónicos que contengan, al menos, diez grupos  $\text{CH}_2$  en la cadena (como los cloruros de alquilamonio empleados por nosotros), se ha podido constatar que se realiza con interacción lateral entre las moléculas de colector adsorbidas, Shinoda (1954), Phillipps (1955), Fuerstenau (1964), Predali (1971), Smani (1973). De otra parte, la forma en "S" que muestran las curvas de recuperación en función de la concentración de colector, a pH constante, ha inducido a algunos investigadores, Cases y Mutaftschiev (1968) a pensar que éste fenómeno está ligado



a un cambio de fase en la capa adsorbida.

De acuerdo con las teorías de la condensación en la capa adsorbida, desarrolladas por Frunkin (1925), Hill (1947), Halsey (1954), Fowler (1960), la expresión general de la isoterma de adsorción, en el caso de adsorción localizada sobre una superficie energéticamente homogénea se puede escribir en la forma:

$$kT \ln C = -kT \ln W_a - \psi_a + kT \ln \frac{\theta}{1-\theta} + A \quad (4,1)$$

donde

- $\theta$  es el grado de recubrimiento de la superficie,
- $C$  la concentración de la disolución en equilibrio con una capa de moléculas adsorbidas,
- $\psi_a$  La entalpia diferencial de desorción,
- $k$  la constante de Boltzman,
- $T$  la temperatura absoluta,
- $-kT \ln W_a$  una expresión que contiene todas las contribuciones entrópicas, excepto las de configuración,
- $k \ln \frac{\theta}{1-\theta}$  la entropia de configuración y
- $A$  es una constante de entropia que esta relacionada con el número de moléculas de colector por unidad de volumen en el estado de referencia.

En general, la entalpia de desorción está compuesta por dos términos:

$$\psi_a = \psi_a^{\circ} + g(a) \quad (4,2)$$



el primero,  $\psi_a^0$ , es la energía de interacción entre el adsorbato y el adsorbente, y el segundo  $g(a)$ , una función que contiene las energías de interacción lateral entre una molécula adsorbida y las moléculas adyacentes. Si se admite que  $g(a)$  es independiente del grado de recubrimiento, es decir, que es un término constante, cualquiera que sea el número de moléculas adsorbidas, la ecuación (4,1) conduce a la isoterma de Langmuir. Como hemos apuntado anteriormente, esto no es cierto para colectores que contengan más de diez grupos  $\text{CH}_2$  en la molécula.

La forma de  $g(a)$  se puede obtener, Fowler (1936) como una función del número de moléculas que rodean a una dada y las distancias a ella, o bien, presuponiendo un modelo de estructura para la capa adsorbida, como haremos a continuación.

Tomemos como estado de referencia una micela (cristal) de adsorbato, figura (IV-A) en equilibrio con una disolución saturada de dicho adsorbato a la misma temperatura de nuestras experiencias. En el equilibrio, para una molécula que ocupe la posición del semicristal, se cumple que:



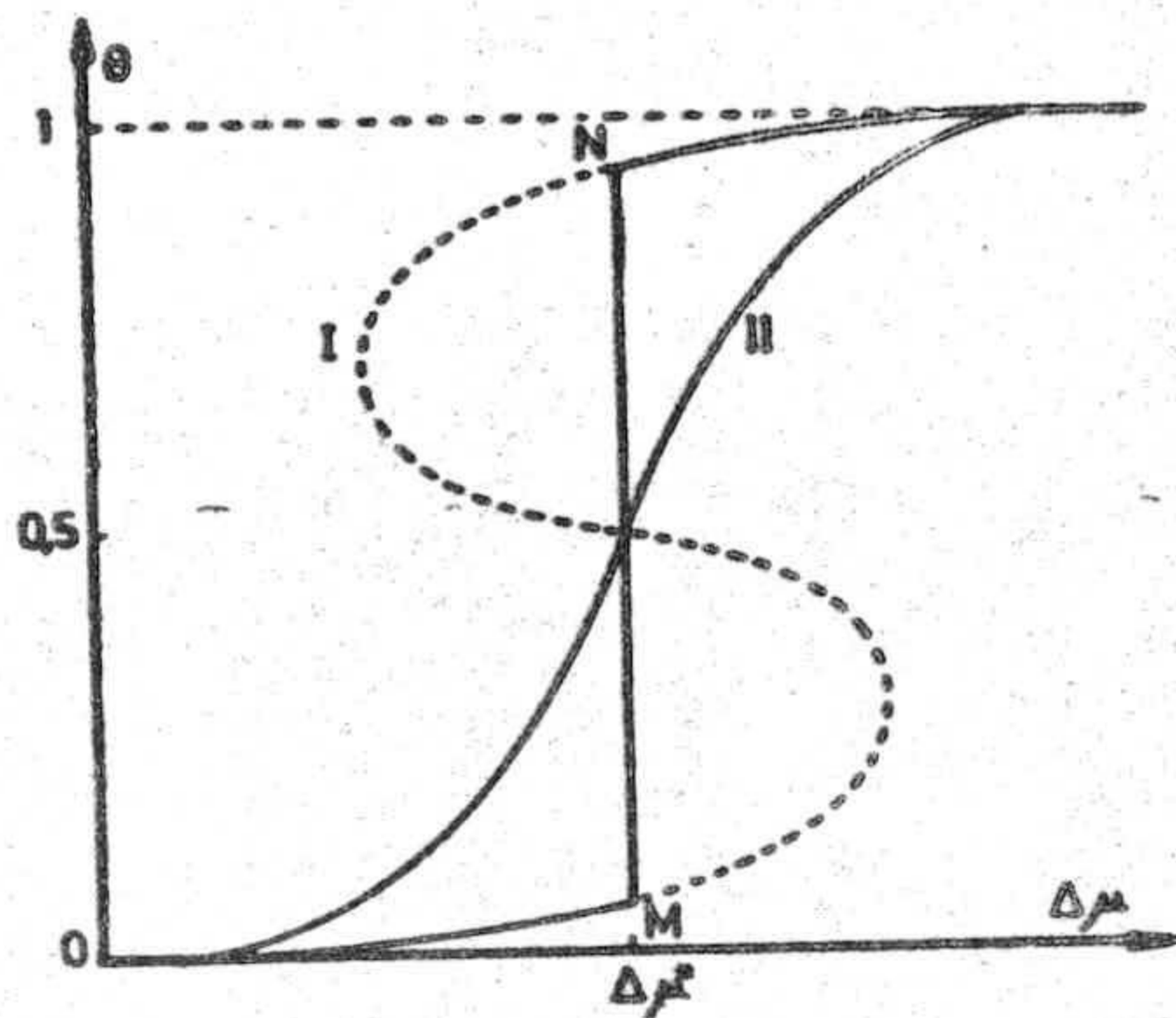


Figura (IV-b)

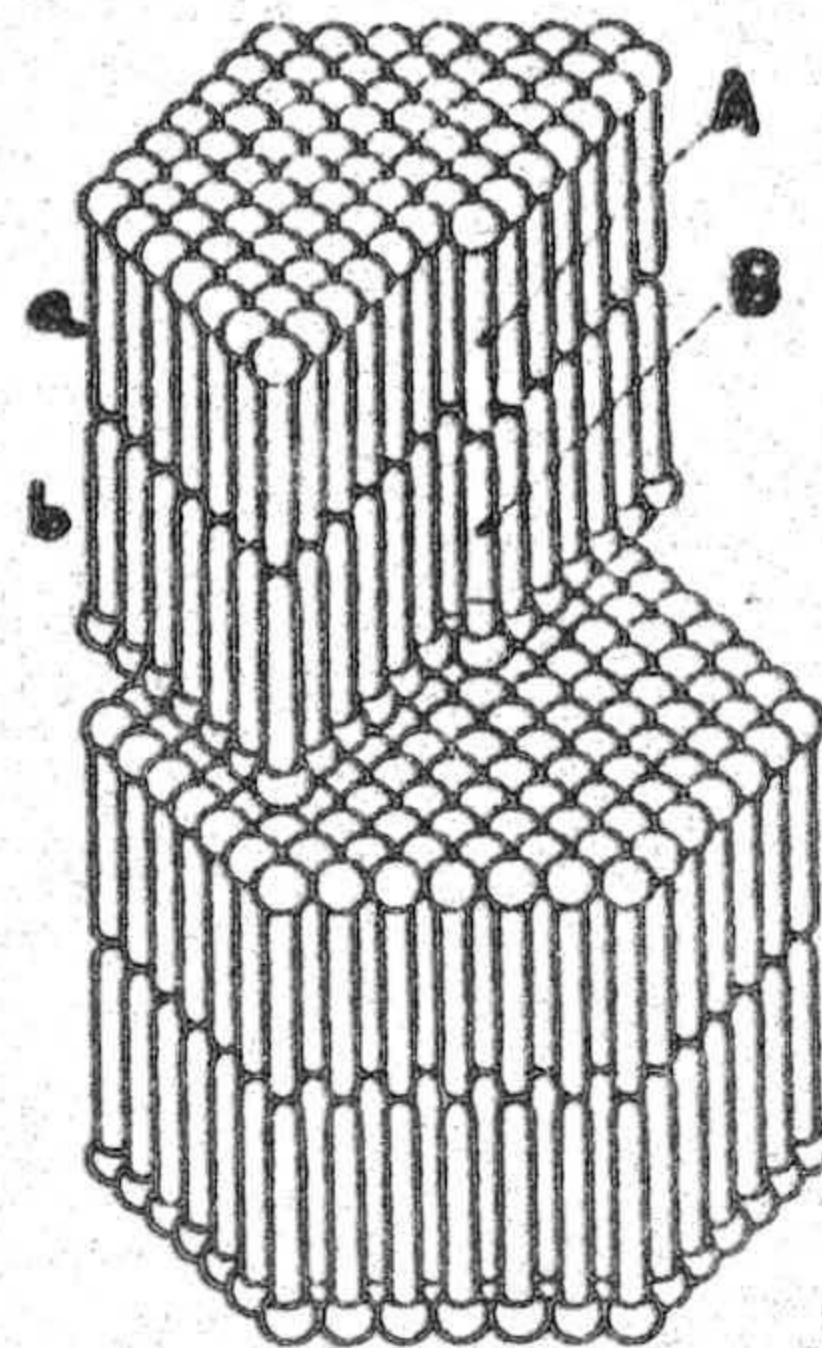


Figura (IV-a)

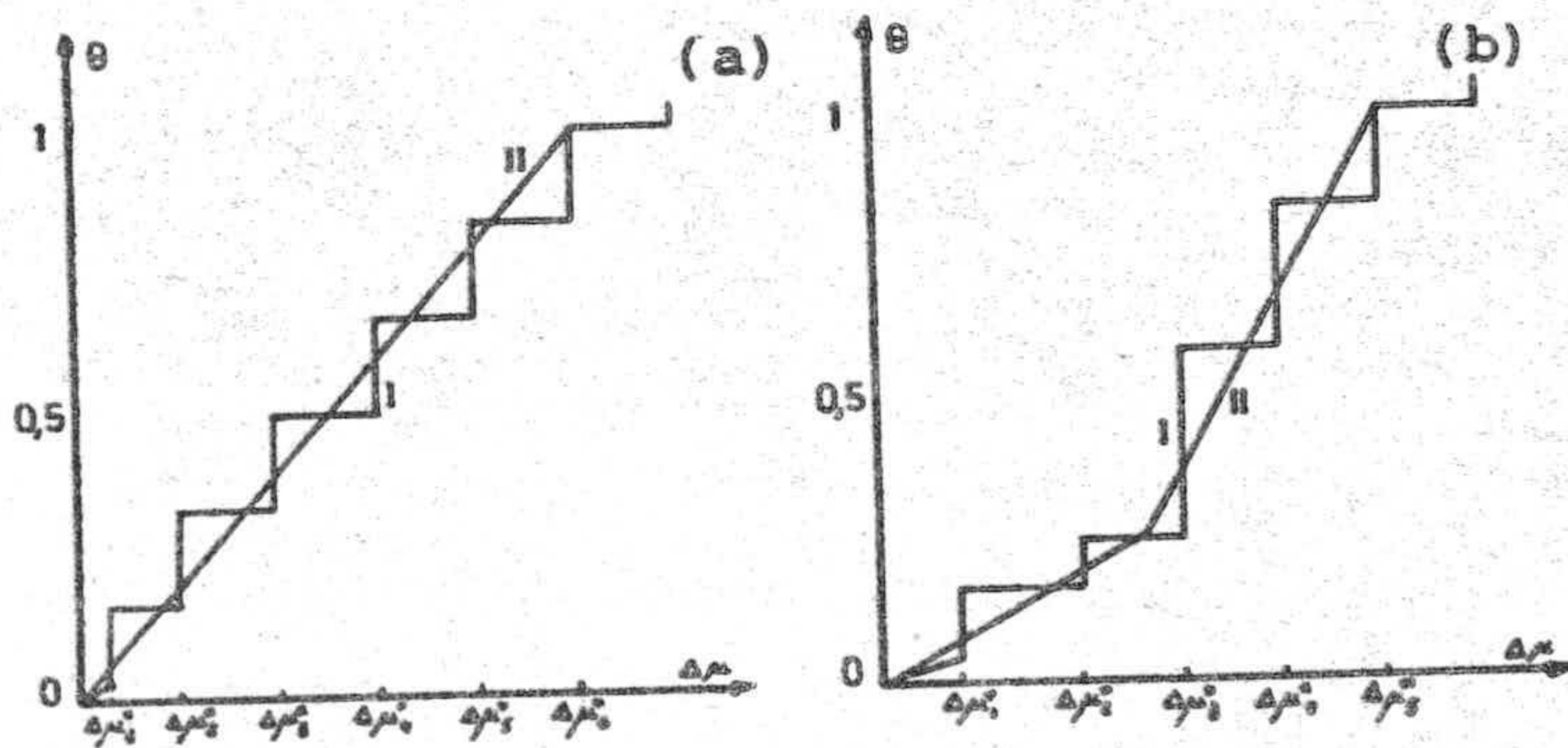


Figura (IV-c)

Figura (IV-a).- Modelo de Philippoff para una micela de cloruro de alquilamonio.

Figura (IV-b).- Isotherma de Frumkin Fowler.

Figura (IV-c).- Isotherma de adsorción sobre superficie heterogénea.



$$kT \ln C_0 = - \psi_0 - kT \ln W_0 + A \quad (4,3)$$

donde

$C_0$  es la concentración de saturación del colector (concentración micelar crítica)

$\psi_0$  la entalpía de desorción por molécula

$kT \ln W_0$  es una expresión que contiene todos los términos entrópicos

A es una constante con el mismo significado que la de la ecuación (4,1).

Llamamos "posición de semicristal", utilizando la terminología de Kossel (1927) y Stranski (1928), a la que está en equilibrio con la disolución saturada (la que ocupan A o B en la figura (IV-a)).

Si llamamos  $\psi_A^0$  a la energía necesaria para separar la molécula A de la B, figura (IV-a), y de todas las adyacentes situadas en el plano inferior y  $\psi_B^0$  a la energía necesaria para extraer la molécula B, una vez extraída la A, el trabajo de desorción por molécula (situada en la posición del semicristal) es, en valor medio,

$$\psi_0 = \frac{1}{2} (\psi_A^0 + \psi_B^0) + \frac{\omega}{2} \quad (4,4)$$

o bien

$$\psi_0 = \psi_0^0 + \frac{\omega}{2} \quad (4,5)$$



$\psi_0^0$  representa, por tanto, la energía de interacción de una molécula de la capa de adsorción con un soporte de la propia sustancia y,  $\omega$  la suma de las energías de interacción lateral por molécula, en un plano reticular del cristal. Para un tipo de colector dado  $\psi_0^0$  es una constante, puesto que no depende más que de la interacción cola-cola entre las moléculas de colector. Si aceptamos la hipótesis de Philippoff (1955) y Shinoda (1963), confirmada por los estudios en espectroscopía infrarroja de Hasegawa (1969) y Low (1968) de que, en el límite  $\theta \rightarrow 1$  la capa adsorbida adopta una estructura, independientemente de la estructura superficial del adsorbente, igual a la de un plano reticular del cristal de adsorbato, es lógico suponer que

$$g(a) = \omega\theta \quad (4,6)$$

Sustituyendo en (4,2) tenemos que

$$\psi_a = \psi_a^0 + \omega\theta \quad (4,7)$$

Combinando las ecuaciones (4,1) (4,3) (4,5) y (4,7) se obtiene que:



$$kT \ln \frac{C}{C_0} = kT \ln \frac{W_0}{W_a} + kT \ln \frac{\theta}{1-\theta} + (\psi_0^0 + \psi_a^0) + \frac{\omega}{2}(1-2) \quad (4,8)$$

Si suponemos que  $W_0 = W_a$ , o sea, que los términos entrópicos debidos a los grados de libertad de la molécula en la capa de adsorción no son diferentes de los que posee en la micela, la ecuación (4,8) queda en la forma:

$$\Delta\mu = (\psi_0^0 - \psi_a^0) + \frac{\omega}{2}(1-2) + kT \ln \frac{\theta}{1-\theta} \quad (4,9)$$

siendo  $\Delta\mu = kT \ln C/C_0$  la llamada "subsaturación", porque relaciona la concentración a la que se forma la capa, con la concentración de saturación del adsorbato en disolución,  $C_0$ , (concentración micelar crítica).

La ecuación (4,9) es la isoterma de Frumkin-Fowler para una capa localizada con interacción lateral.

El término  $\theta/1-\theta$  caracteriza la probabilidad termodinámica de obtener una capa de adsorción con  $n_a$  moléculas en la fase superficial y  $(N-n_a)$  moléculas en la disolución.  $k \ln \theta/1-\theta$  es, por tanto, análogo a una entropía y recibe el nombre de entropía de configuración



$$S_{\text{conf}} = -kT \ln \frac{\theta}{1-\theta} \quad (4,10)$$

La ecuación (4,9) tiene un punto de inflexión para  $\theta = 1/2$ . En este punto la pendiente de la curva será negativa y al isoterma teórica tendrá la forma general de la curva I figura (IV-b) para valores de la energía de interacción lateral tales que  $\omega/kT > 4$ .

La porción de curva comprendida entre los puntos M y N corresponde a estados lábiles ligados a la condensación de la capa. Para valores de  $\theta$  inferiores al valor del grado de recubrimiento, en el punto M la capa es muy diluida y puede ser asimilada a una fase no condensada (gas móvil). Para valores del grado de recubrimiento superiores al del punto N, la capa puede ser asimilada a una fase condensada.

El equilibrio estable entre los dos estados de la capa adsorbida y la disolución, no es posible más que a la saturación  $\Delta\mu = \Delta\mu_1^*$ . Dando el valor  $\theta = 1/2$ , de la ecuación (4,9) se tiene que

$$\Delta\mu_1^* = \psi_c^0 - \psi_a^0 \quad (4,11)$$



Por tanto si  $\psi_a^0 > \psi_0^0$ , en el equilibrio entre la capa de adsorción condensada y no condensada se establece en la subsaturación  $\Delta\mu_1 < 0$ . Para  $\psi_a^0 \leq \psi_0^0$  el equilibrio no es posible más que a una concentración igual a la de saturación,  $C=C_0$ , en cuyo caso ya es posible una condensación tridimensional.

Si

$$\omega/kT < 4 \quad (4,12)$$

no existe cambio de fase en la capa adsorbida. Curva II figura (IV-b)

#### b. Adsorción sobre superficies heterogéneas

Una superficie energéticamente homogénea se caracteriza por poseer un sólo tipo de centros activos, para los cuales la energía potencial de interacción normal  $\psi_a^0$  tiene el mismo valor, si bien, como ha demostrado Degoul (1973), la constancia del valor de  $\psi_a^0$  para toda la superficie no es cierta más que en primera aproximación. Para una superficie con estas características, la isoterma de adsorción tendría la forma de la figura (IV-b) (curvas I o II según el valor de  $\omega/kT$ ). Por el contrario, si como es general en el caso



de las superficies minerales obtenidas después del molido, sobre la superficie existen dominios de energías distintas  $\psi_{a,i}^0$ , la condensación del adsorbato se realizará a diferentes subsaturaciones  $\Delta\mu_i^*$ , la isoterma estará compuesta de un cierto número de marchas,  $i$ , en el dominio de la monocalapa. figura (IV-c,a) línea I. Cada paso de la isoterma puede entonces caracterizarse por la subsaturación  $\Delta\mu_i^*$ , correspondiente a  $\theta_i=1/2$ . Si el número de dominios es elevado, y además suponemos que  $\omega/kT > 4$ , las diferencias

$$\Delta\mu_{i+1}^* - \Delta\mu_i^*$$

tenderán a cero y la línea I tenderá hacia una recta, línea II. Según sea la distribución de dominios, es posible obtener isotermas con la forma representada en la figura (IV-c,b)

Supongamos una superficie energéticamente heterogénea. Para cada dominio equienergético  $i$  se pueden particularizar las ecuaciones (4-1) (4-2) (4-9) y (4-11) en la forma:

$$kT \ln C = -kT \ln V_a - \psi_{a,i} + kT \ln \frac{\theta_i}{1-\theta_i} + A \quad (4-1')$$



$$\psi_{a,i} = \psi_{a,i}^0 + \theta_i \omega \quad (4-2')$$

$$\Delta\mu_i = (\psi_{a,i}^0 - \psi_o^0) + \frac{\omega}{2}(1-2\theta_i) + kT \ln \frac{1}{1-\theta_i} \quad (4-9')$$

$$\Delta\mu_i^* = \psi_o^0 - \psi_{a,i}^0 = kT \ln \frac{C_i^*}{C_o} \quad (4-11')$$

En la aproximación 0-1 de la condensación, Harris (1968), según la cual todo dominio  $i$  se considera ocupado para  $C_e \geq C_i^*$  y vacío para  $C_e \leq C_i^*$ , la isoterma adoptaría la forma escalonada de las líneas I figura (IV-3a y b), aunque debido, por una parte, a los errores experimentales en la determinación de la concentración de equilibrio y, por otra, a la existencia de un gran número de dominios, las isotermas experimentales adoptan la forma de las líneas II figura (IV-c a y b).

La heterogeneidad energética de la superficie mineral es debida, principalmente, a la heterogeneidad de los planos de rotura producidos durante el molido, Degoul (1973) a la disolución del mineral, Goujon (1976) o a la hidratación de la superficie Van Lier (1960).



De acuerdo con las ecuaciones (4-1) (4-2) (4-9) y (4-11) las isothermas obtenidas para la adsorción de una serie homóloga de colectores, tienen todas la misma pendiente ya que la concentración para  $\theta = 1/2$  que corresponde al equilibrio entre una capa condensada y una capa diluida, es función únicamente de las energías de interacción lateral, por lo que dicha concentración se trasladará hacia concentraciones más diluidas al aumentar la longitud de la cadena alquílica.

Por otra parte, de las ecuaciones (4-3) y (4-5) se obtiene la misma dependencia para la concentración de saturación del colector,  $C_0$ , respecto de las interacciones laterales, por lo cual al representar gráficamente el grado de recubrimiento en función de la "subsaturación" correspondiente a cada colector, las distintas isothermas se superponen.



## IV.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

### IV.2.1. CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Para la determinación de las isotermas de adsorción es esencial tener la seguridad de que se ha alcanzado el equilibrio adsorbato-adsorbente. Para constatar este hecho es necesario conocer el tiempo que tarda en alcanzarse el equilibrio entre el colector en disolución y la fase superficial adsorbida. Para determinar éste tiempo de puesta en equilibrio hemos realizado un estudio de la cinética de adsorción, empleando disoluciones de cloruro de alquiamonio, en las mismas condiciones experimentales en que posteriormente serían realizadas las isotermas de adsorción, es decir,  $\text{pH} = 6,2 \pm 0,3$  y temperatura de  $25,0 \pm 0,4$  °C.

Los resultados obtenidos se muestran en las figuras (IV-1,2,3), en las que se ha representado el grado de recubrimiento frente al tiempo. Se puede observar que el tiempo que tarda en alcanzarse el equilibrio es tanto mayor cuanto mayor es la concentración inicial de colector,  $C_0$ , aumentando, así mismo, con la longitud de la cadena alquílica. El tiempo de equilibrio oscila entre 30 minutos, para una



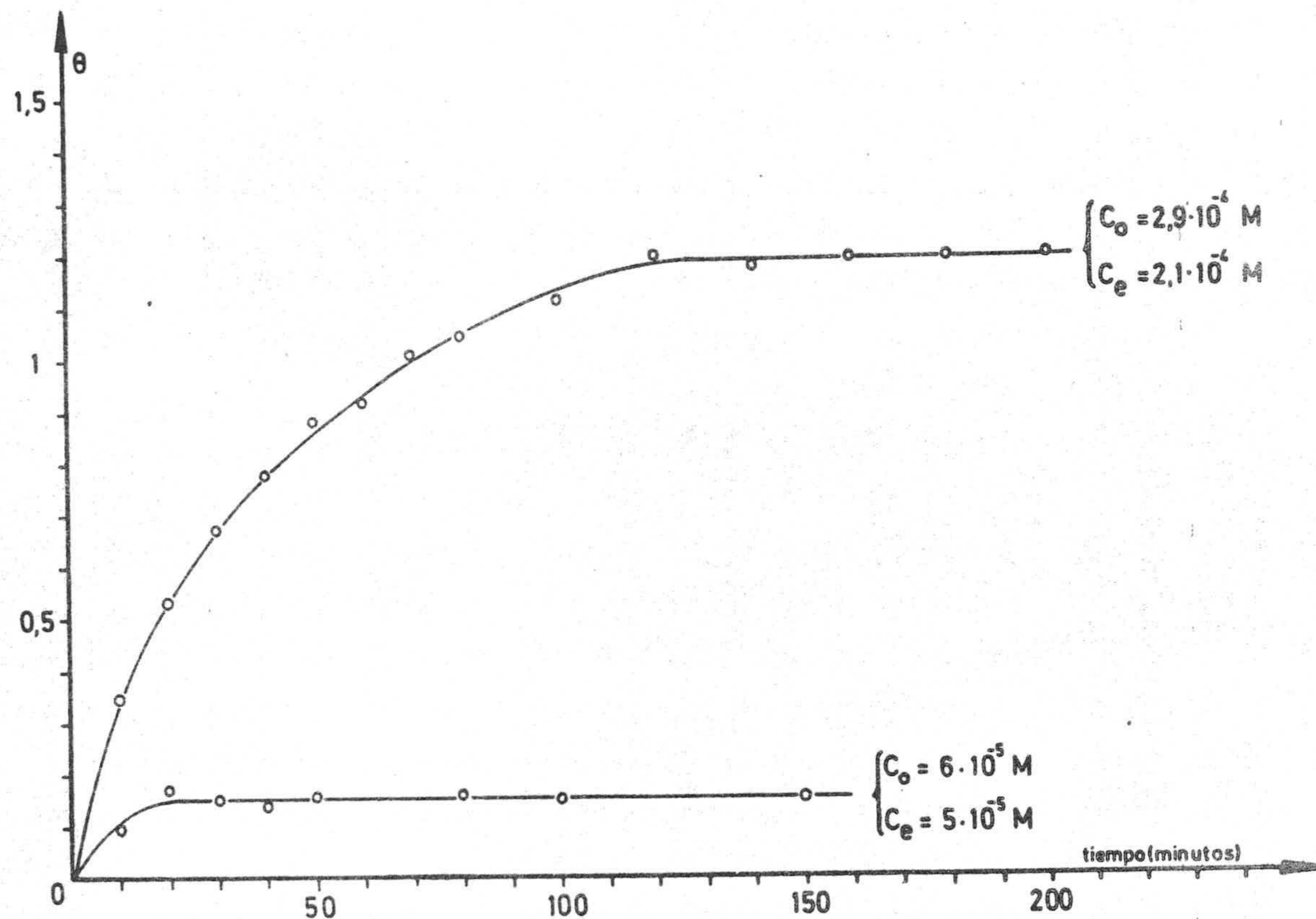


Figura IV-1.- Cinética de adsorción del cloruro de decilamonio sobre la fluorita.  $\text{pH} = 6,2 \pm 0,2$ , temperatura  $25^\circ\text{C}$ .  $C_0$ : concentración inicial;  $C_e$ : concentración de equilibrio



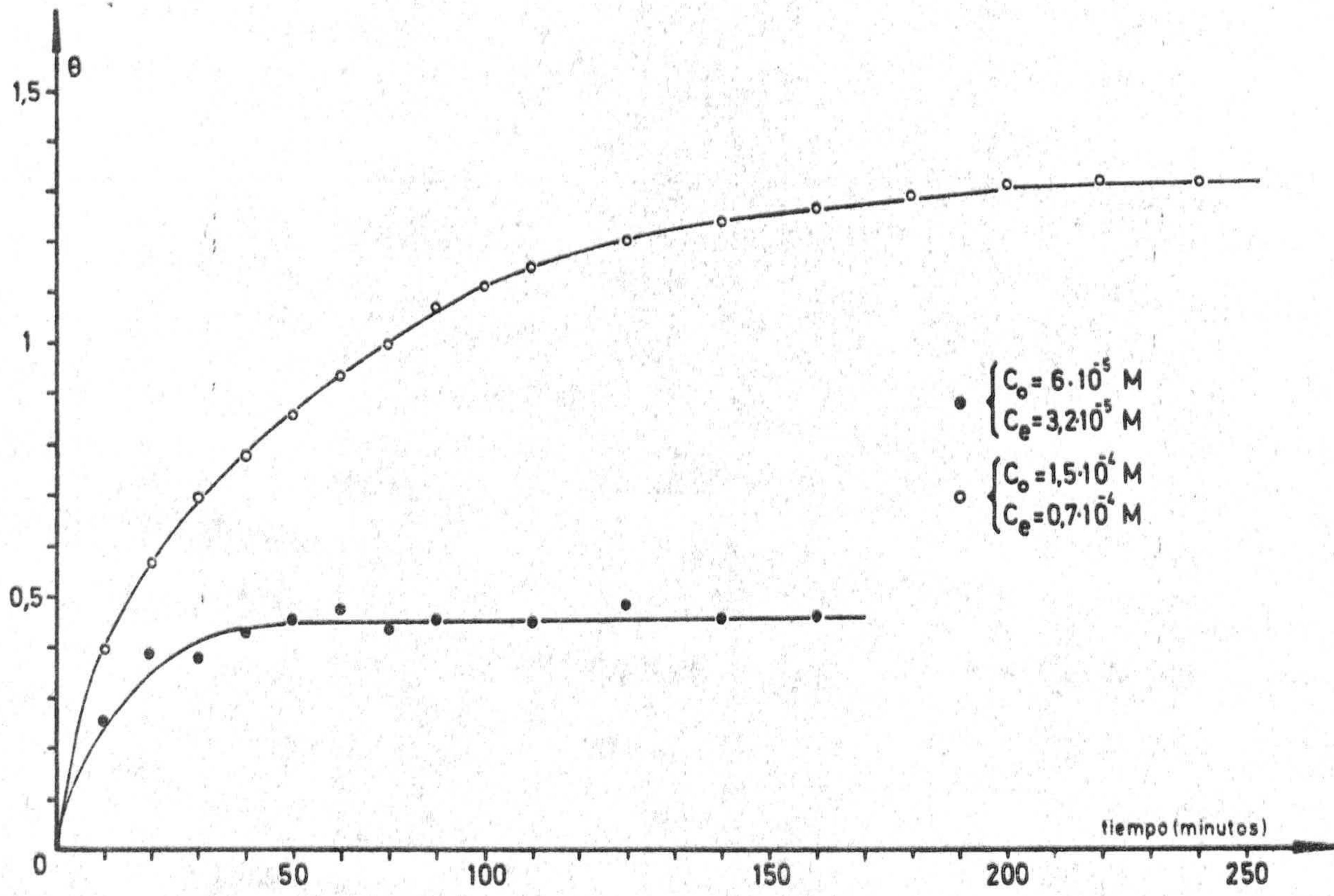


Figura IV-2.- Cinética de adsorción del cloruro de dodecilamonio sobre la fluorita. pH = 6,2 ± 0,2. Temperatura 25°C



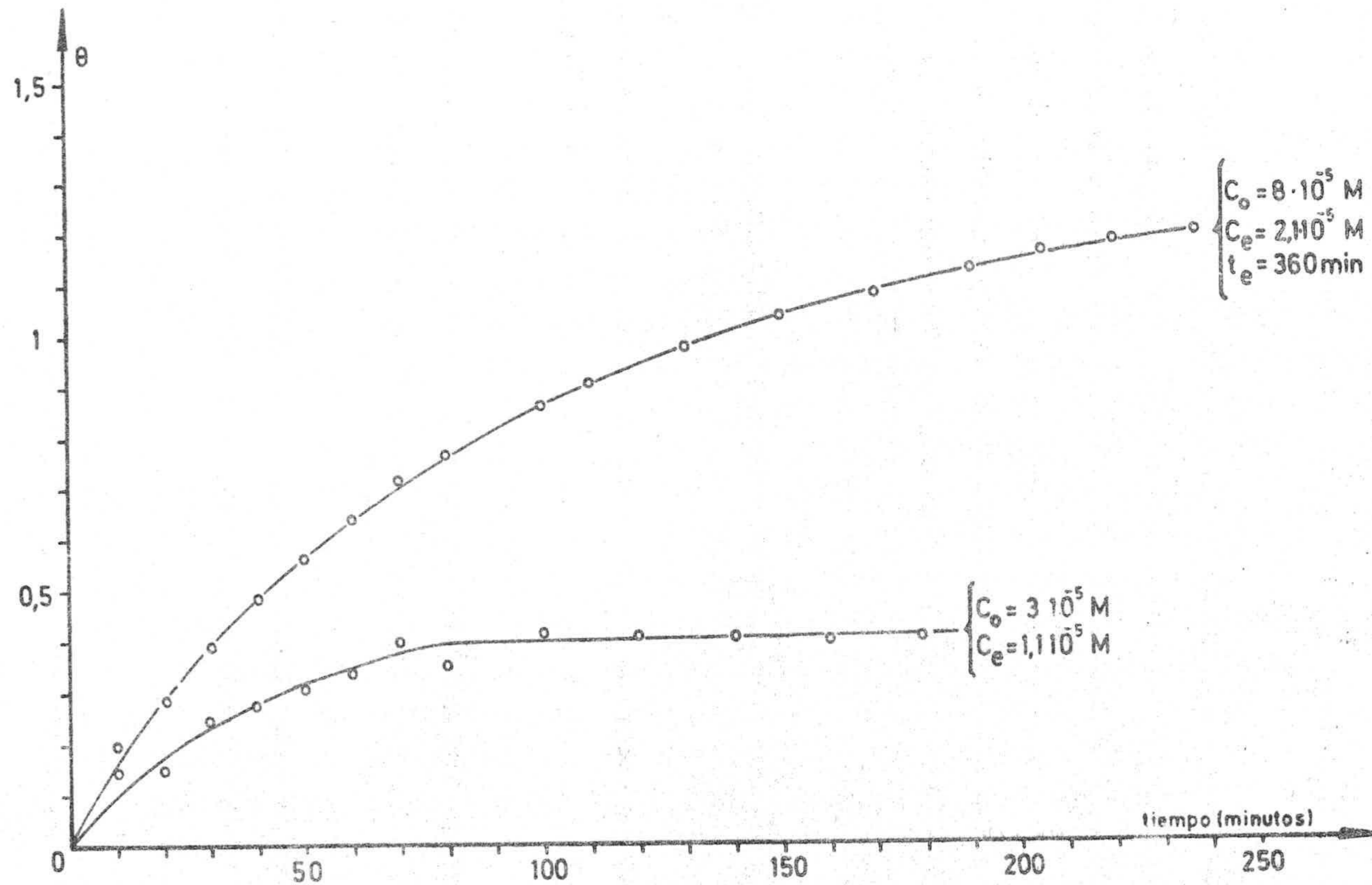


Figura IV-3.- Cinética de adsorción del cloruro de tetradecilamonio sobre sobre la fluorita. pH = 6,2 ± 0,2. Temperatura 25°C



concentración inicial  $6 \cdot 10^{-5}$  M de cloruro de decilamonio, y 6 horas cuando se emplea una concentración inicial  $8 \cdot 10^{-5}$  M de cloruro de tetradecilamonio. En la práctica siempre hemos mantenido en contacto las dos fases, mineral y disolución, al menos durante doce horas antes de proceder a su separación con objeto de determinar la concentración de equilibrio.

#### IV.2.2. ISOTERMAS DE ADSORCION DE LOS CLORUROS DE ALQUILAMONIO

Las isotermas de adsorción de los cloruros de alquilamonio sobre la fluorita, figuras (IV-4,5) las hemos realizado con el mineral de granulometría 40-80  $\mu$  a pH =  $6,2 \pm 0,3$  y a dos temperaturas distintas, 25°C y 40,5 °C. Como se observa en las figuras, en el dominio de la monocapa se presentan tres marchas perfectamente definidas, la tercera de las cuales es prácticamente vertical. Las rectas de ajuste por mínimos cuadrados para cada una de las marchas se muestran en las tablas IV-I y IV-II. Si se toman como variables para dibujar las isotermas, en abcisas  $\log C_e / C_0$ , donde  $C_0$  es la concentración micelar crítica del colector empleado y



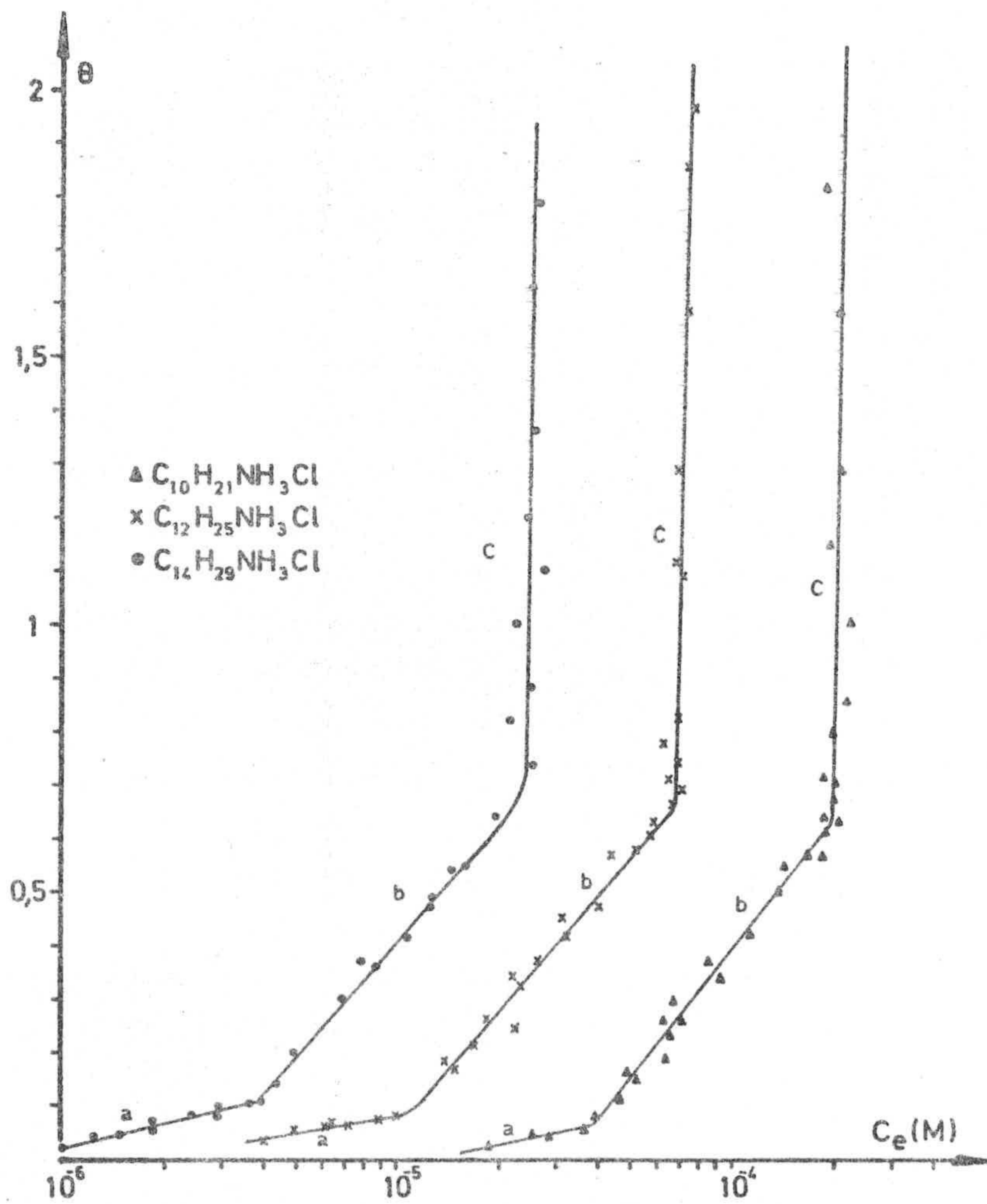


Figura IV-4.- Isotermas de adsorción de cloruros de alquil amonio sobre la fluorita.  $pH = 6,2 \pm 0,2$ .  
 Temperatura  $25^\circ C$



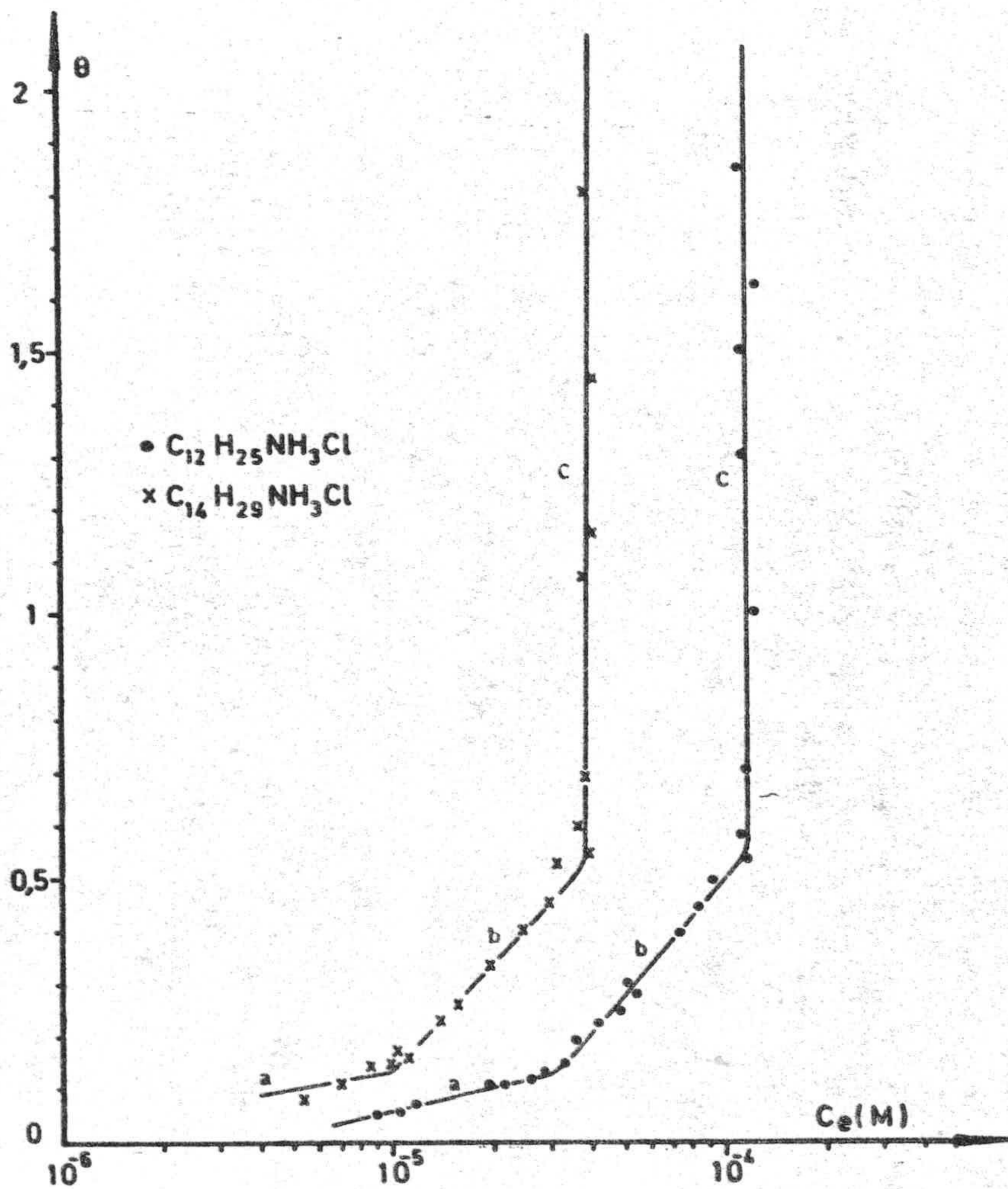


Figura IV-5.- Isotermas de adsorción de cloruros de alquil  
 amonio sobre la fluorita.  $pH = 6,2 \pm 0,2$ .  
 Temperatura  $40,5^\circ C$ .



T A B L A IV-I

COLECTOR	PRIMERA MARCHA (a)	SEGUNDA MARCHA (b)
$C_{10}H_{21}NH_3Cl$	$\theta = 0,65 + 0,13 \cdot \log C_e$	$\theta = 3,57 + 0,78 \cdot \log C_e$
$C_{12}H_{25}NH_3Cl$	$\theta = 0,65 + 0,12 \cdot \log C_e$	$\theta = 3,80 + 0,75 \cdot \log C_e$
$C H NH Cl$	$\theta = 0,81 + 0,13 \cdot \log C_e$	$\theta = 4,0 + 0,72 \cdot \log C_e$

Rectas de regresión de las isotermas de adsorción de cloruros de alquilamonio, a 25°C

T A B L A IV-2

COLECTOR	PRIMERA MARCHA (a)	SEGUNDA MARCHA (b)
$C_{12}H_{25}NH_3Cl$	$\theta = 0,70 + 0,13 \cdot \log C_e$	$\theta = 3,40 + 0,72 \cdot \log C_e$
$C_{14}H_{29}NH_3Cl$	$\theta = 0,63 + 0,10 \cdot \log C_e$	$\theta = 3,50 + 0,67 \cdot \log C_e$

Rectas de regresión de las isotermas de adsorción de cloruros de alquilamonio, a 40,5°C



en ordenadas el grado de recubrimiento, figuras (IV-6,7), se observa que las gráficas, tal como se prevee en la teoría, se superponen.

#### IV.2.2.1. CALCULO DE LAS ENERGIAS DE INTERACCION NORMAL Y LATERAL

##### a. Interacción lateral.

La concentración micelar crítica,  $C_o$ , está ligada a la entalpía de disolución de una micela de colector por la ecuación

$$\log C_o = - \frac{\psi_o}{kT} + C \quad ( 4,13 )$$

que es válida cualquiera que sea la longitud de la cadena alquílica del colector. En particular, para dos colectores con  $n$  y  $n+2$  grupos  $\text{CH}_2$  en la molécula se puede escribir que

$$\log \frac{C_{o,n}}{C_{o,n+2}} = \frac{1}{kT} (\psi_{o,n+2} - \psi_{o,n}) \quad ( 4,14 )$$

O bien, si tenemos en cuenta que el emplazamiento de una marcha de la isoterma de adsorción lo podemos caracteri-



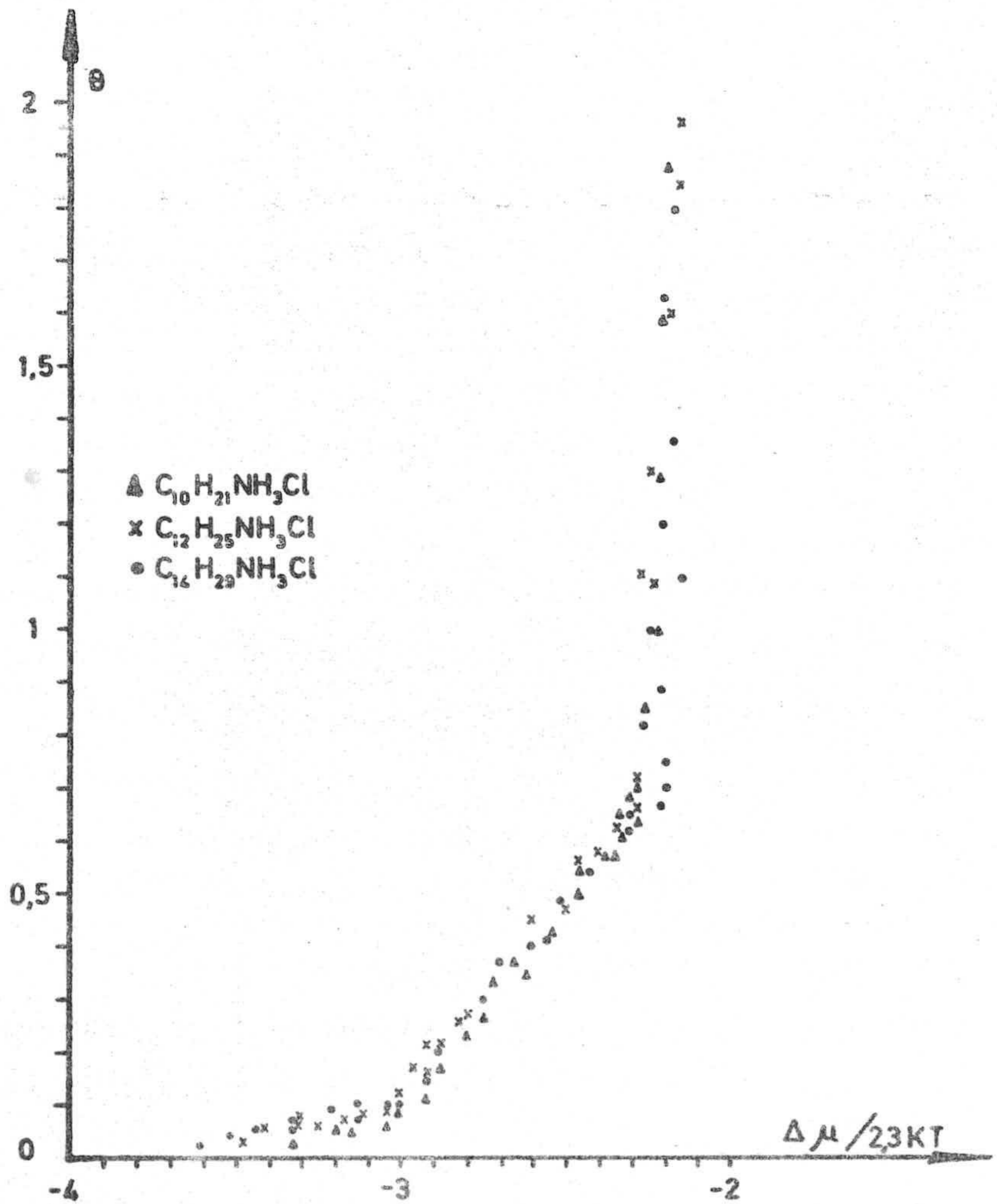


Figura IV-6.- Isotherma de adsorción de cloruros de alquilamónio sobre la fluorita en función de la subsaturación



zar por un valor particular de la concentración,  $C^*$ , ya que como muestran las figuras, la relación  $C^*/C_0$  es constante, la ecuación anterior las podemos escribir en la forma

$$\log \frac{C_{0,n}}{C_{0,n+2}} = \log \frac{C_n^*}{C_{n+2}^*} = 1/kT (\psi_{0,n+2} - \psi_{0,n}) \quad (4,15)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (4,4) y suponiendo que las energías de enlace  $\psi_n^0$  y  $\psi_{n+2}^0$  de los extremos de las cadenas son iguales para los dos iones, se tiene que:

$$\log \frac{C_n^*}{C_{n+2}^*} = 1/2kT (\omega_{n+2} - \omega_n) \quad (4,16)$$

La energía lateral se puede descomponer en dos términos; uno,  $\omega_0$ , suma de las energías de repulsión debidas a las partes polares del colector (que será constante para un tipo de colector dado), y otro,  $\Delta\omega_{CH_2}$  que tendrá en cuenta la energía de interacción debida a los grupos  $CH_2$  presentes en la cadena, o sea:

$$\omega = \omega_0 + n\Delta\omega_{CH_2} \quad (4,17)$$



sustituyendo en (4,16) queda finalmente que:

$$\Delta\omega_{CH_2} = kT \log\left(\frac{C_{O,n}}{C_{O,n+2}}\right) = kT \log \frac{C_n^*}{C_{n+2}^*} \quad (4,18)$$

esta ecuación permite calcular el valor de  $\Delta\omega_{CH_2}$ , conocidas las concentraciones de equilibrio correspondientes a fases de igual saturación, para cadenas de un mismo colector que difieran en dos grupos  $CH_2$ . La Tabla IV.III muestra los valores obtenidos para  $\Delta\omega_{CH_2}$  empleando los valores de  $C^*$  ( $\theta = 1/2$ ), columna a, o  $C_O$ , columna b.

TABLA IV. III (T= 298 K)

	$\Delta\omega_{CH_2}$	
	a	b
$\frac{\text{decilamonio}}{\text{dodecilamonio}}$	1,21	1,12
$\frac{\text{dodecilamonio}}{\text{tetradecilamonio}}$	1,10	1,18

El valor medio  $\Delta\omega_{CH_2} = 1,16 kT$  que hemos obtenido está en acuerdo con el valor  $1,15 kT$  obtenido por otros investigadores, Stigter(1964), Fuerstenau(1964), Shinoda(1954),



Phillpps(1955), Klevens(1953), Cases(1967), Somasundaran (1964), Predali(1973).

b. Interacción normal

De acuerdo con la teoría de Frumkin-Fowler, como vimos en IV.1.1., el equilibrio entre una primera capa mo nomolecular, adsorbida, diluida y una capa condensada no es posible más que si  $\psi_a^o > \psi_o^o$ , estableciéndose el equilibrio para un valor de la subsaturación tal que

$$\Delta\mu_1^* = \psi_o^o - \psi_a^o < 0$$

El valor de  $\Delta\mu_1^*$  calculado a partir de nuestros datos experimentales (Tabla IV-IV) es:

$$\Delta\mu_1^* = - 5,69 \text{ kT}$$

La aparición de una marcha prácticamente vertical nos indica, de acuerdo con la teoría, que se trata de una fase condensada. Del valor para  $\Delta\mu_2^*$  obtenido experimentalmente

$$\Delta\mu_2^* = - 5,17 \text{ kT}$$



resulta que la energía de interacción entre dos extremos de cadena,  $\psi_A^O$  es mayor que la energía de interacción  $\psi_B^O$  entre dos cabezas polares por intermedio de la disolución. Según Pauling(1949), los iones amonio y sus homólogos los alquilamonio forman fácilmente enlaces por puentes de hidrógeno cuya energía media es de 8,58 kT por ión. Si hacemos la hipótesis, Cases(1968), de que la energía de enlace de dos cabezas polares por intermedio de la disolución es de este orden, se pueden determinar las energías de interacción normal  $\psi_{a,1}^O$  y  $\psi_A^O$  ya que, según (4,11)

$$\Delta\mu_1^* = \frac{\psi_A^O + \psi_B^O}{2} - \psi_{a,1}^O$$

para la primera capa, y  $\Delta\mu_2^* = \psi_O^O - \psi_A^O$  es decir:

$$\Delta\mu_2^O = \frac{\psi_B^O - \psi_A^O}{2}$$

para la segunda. Sustituyendo valores numéricos se tiene que

$$\psi_A^O = 18,92 \text{ kT} \quad \psi_{a,1}^O = 19,44 \text{ kT} \quad \psi_O^O = 13,8 \text{ kT}$$



El valor de  $\psi_0^0$  que hemos encontrado es del orden del encontrado por Cases(1968), a la misma temperatura, lo cual indica un buen acuerdo en este tipo de resultados.

Un razonamiento análogo permite calcular los parámetros anteriores a 40,5°C. Los resultados se muestran en la Tabla IV-V.

Tabla IV-IV (T = 298 K)

Colector	$C^*$ $\theta=1/2$	$\Delta\mu_1^*$	$C^*$ $\theta=2$	$\Delta\mu_1^*$
$C_{10}H_{21}NH_3Cl$	$1,38 \cdot 10^{-4}$	-5,65	$2,2 \cdot 10^{-4}$	-5,20
$C_{12}H_{25}NH_3Cl$	$4,13 \cdot 10^{-5}$	-5,74	$7,5 \cdot 10^{-4}$	-5,25
C H NH Cl	$1,37 \cdot 10^{-5}$	-5,62	$2,5 \cdot 10^{-4}$	-5,06



TABLA IV-V (T = 313,5 K)

Colector	C* $\theta=1/2$	$\Delta\mu_1^*$	C* $\theta=2$	$\Delta\mu_2^*$
$C_{12}H_{25}NH_3Cl$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	-4,86	$1,2 \cdot 10^{-4}$	-4,68
$C_{14}H_{29}NH_3Cl$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	-4,73	$3,9 \cdot 10^{-5}$	-4,63

Si hacemos la hipótesis de suponer que  $\psi_B^0$  es in dependiente de la temperatura, en el rango considerado, se tienen los siguientes resultados:

$$\psi_A^0 = 17,90 \text{ kT} \quad \psi_O^0 = 13,24 \text{ kT} \quad \psi_{a,1}^0 = 18,04 \text{ kT}$$



IV.2.2.2 ADSORCION DE CLORUROS DE ALQUILAMONIO:-  
CALCULO DE LAS ENTALPIAS Y ENTROPIAS DE ADSORCION

En el apartado IV.2.2. hemos presentados los resultados experimentales que muestran la forma en que se adsorben los cloruros de alquilamonio sobre la superficie de la fluorita. Estas isothermas de adsorción se han obtenido a dos temperaturas distintas, 25°C y 40,5°C y a partir de ellas se puede obtener información sobre el cambio en algunas magnitudes termodinámicas de interes, asociado al proceso de adsorción.

En la bibliografía existen precedentes sobre este tipo de cálculos, basados en isothermas experimentales, Fripiat(1971).

La mayor parte de ellos, sin embargo, se refieren a sistemas sólido-gas o sólido-vapor, para los que existen una gran cantidad de información, facilitada no solo por los métodos teóricos perfeccionados que se han desarrollado, sino por la potencia de los dispositivos experimentales de investigación de estas interfases que existen en la actualidad.



Los métodos de investigación de la interfase sólido-liquido, por el contrario, no permiten un acceso directo a la interfase como en el caso anterior y ello hace que la obtención de información sobre lo que ocurre en ella, durante el proceso de adsorción, sea mucho más difícil.

Entre la literatura existente sobre la obtención de datos termodinámicos en procesos de adsorción realizados en interfase sólido-liquido, destacamos a Ball y Fuerstenau (1971) y P.Somasundaran y Fuerstenau (1972). Estos investigadores han utilizado las isothermas de adsorción de dodecil sulfonato de sodio sobre alúmina a dos temperaturas distintas, para calcular el calor y la entropía de adsorción y de asociación de las moléculas de surfactante sobre la interfase alúmina-disolución acuosa.

En esencia podemos, a partir de las isothermas de adsorción realizadas a dos temperaturas distintas, aunque no muy diferentes, calcular la variación de entalpía y de entropía correspondiente a dicho proceso. Para ello, como consideramos sistemas en donde existe el equilibrio colector adsorbido  $\longleftrightarrow$  colector en disolución, podemos utilizar una ecuación del tipo Gibbs-Helmholtz:



$$\frac{d \ln C}{dT} = - \frac{\Delta H_{ad}}{RT^2} \quad (4,19)$$

para conocer el calor diferencial o isostérico de adsorción

$\Delta H_{st}$ , mediante su forma integrada entre  $T_1$  y  $T_2$ :

$$\Delta H = \frac{R (\ln C_2 - \ln C_1)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (4,20)$$

siendo  $C_1$  y  $C_2$  las concentraciones de equilibrio a las dos temperaturas antes mencionadas. Esta ecuación la utilizaron Somasundaran y Fuerstenau (1972), Ball y Fuerstenau (1971) y Parsons (1959), y presupone el que se aplica manteniéndose la densidad de adsorción constante (en nuestro caso el grado de recubrimiento).

Para calcular el incremento de entropía,  $\Delta S_{ad}$ , se utiliza la ecuación:

$$\Delta S = \frac{-d(G_{ad})}{dT} \quad (4,21)$$



que, integrada entre  $T_1$  y  $T_2$ , Somasundaran y Fuerstenau opus cit., proporciona la ecuación

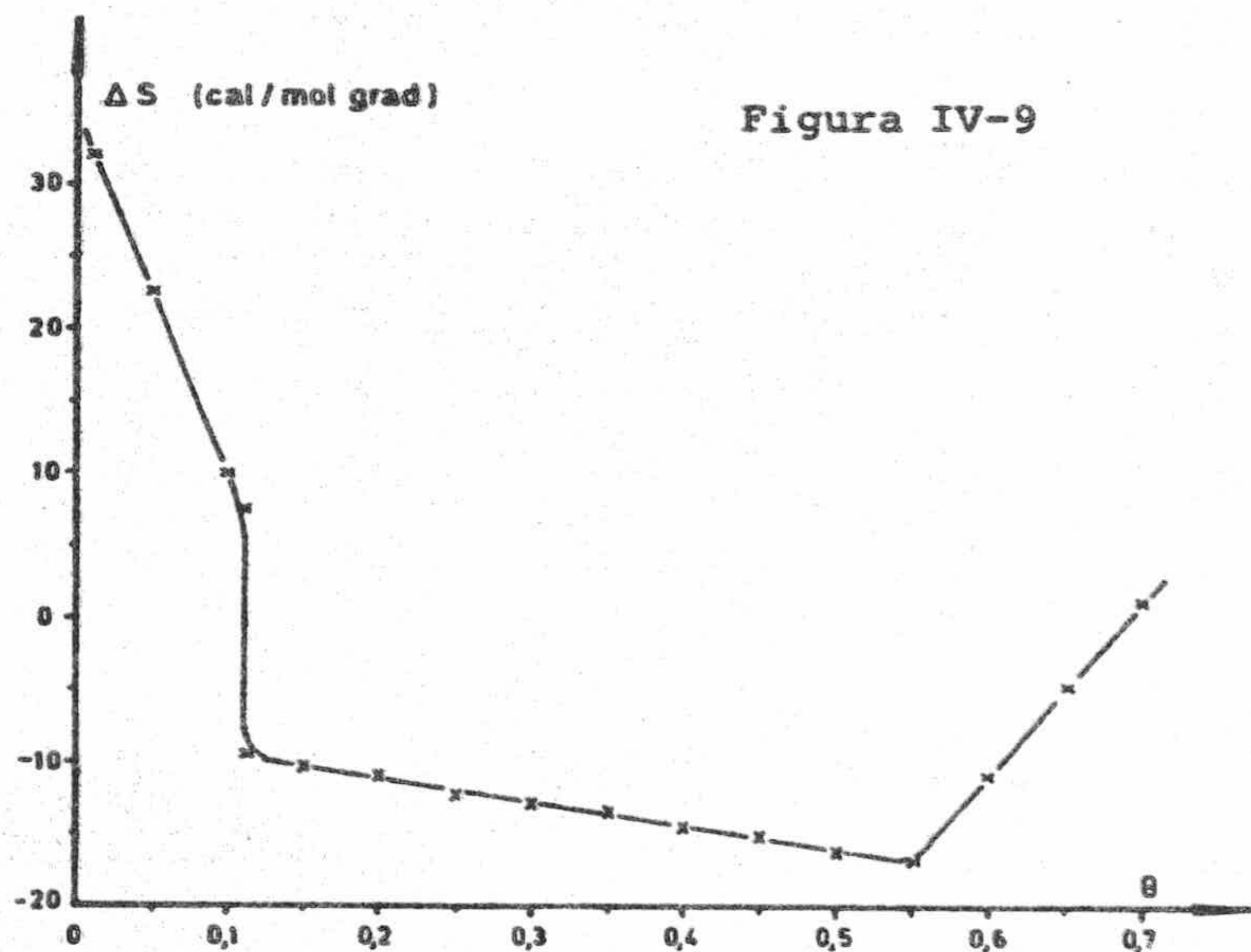
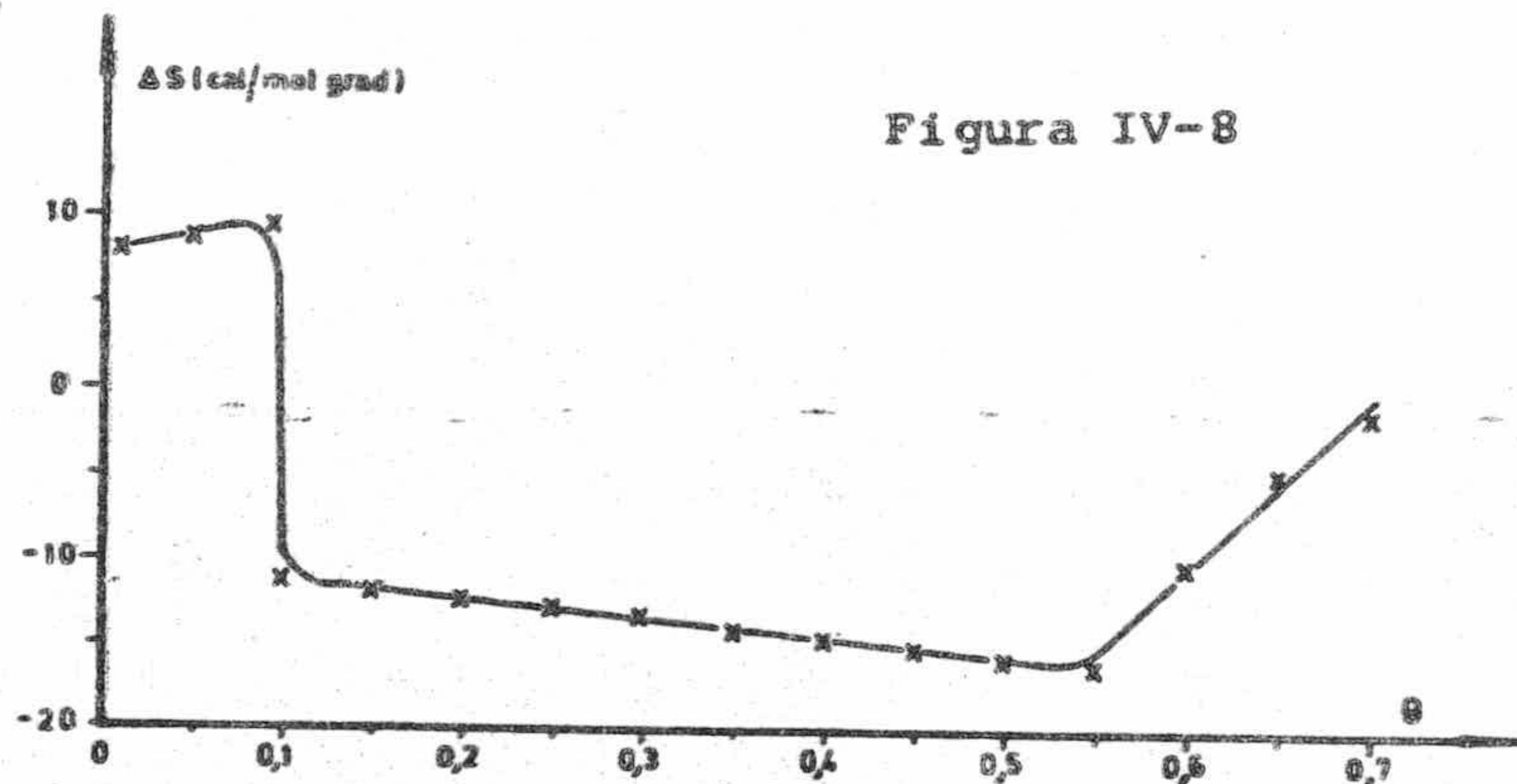
$$\Delta S_{ad} = \frac{R(T_1 \ln C_1 - T_2 \ln C_2)}{T_2 - T_1} \quad (4,22)$$

Operando con  $T_1 = 298 \text{ K}$  y  $T_2 = 313,5 \text{ K}$  se obtienen los datos correspondientes que se muestran en las figuras (IV-8,9,10,11).

#### IV.2.3. ISOTERMA DE ADSORCION DE DODECIL SULFONATO DE SODIO.

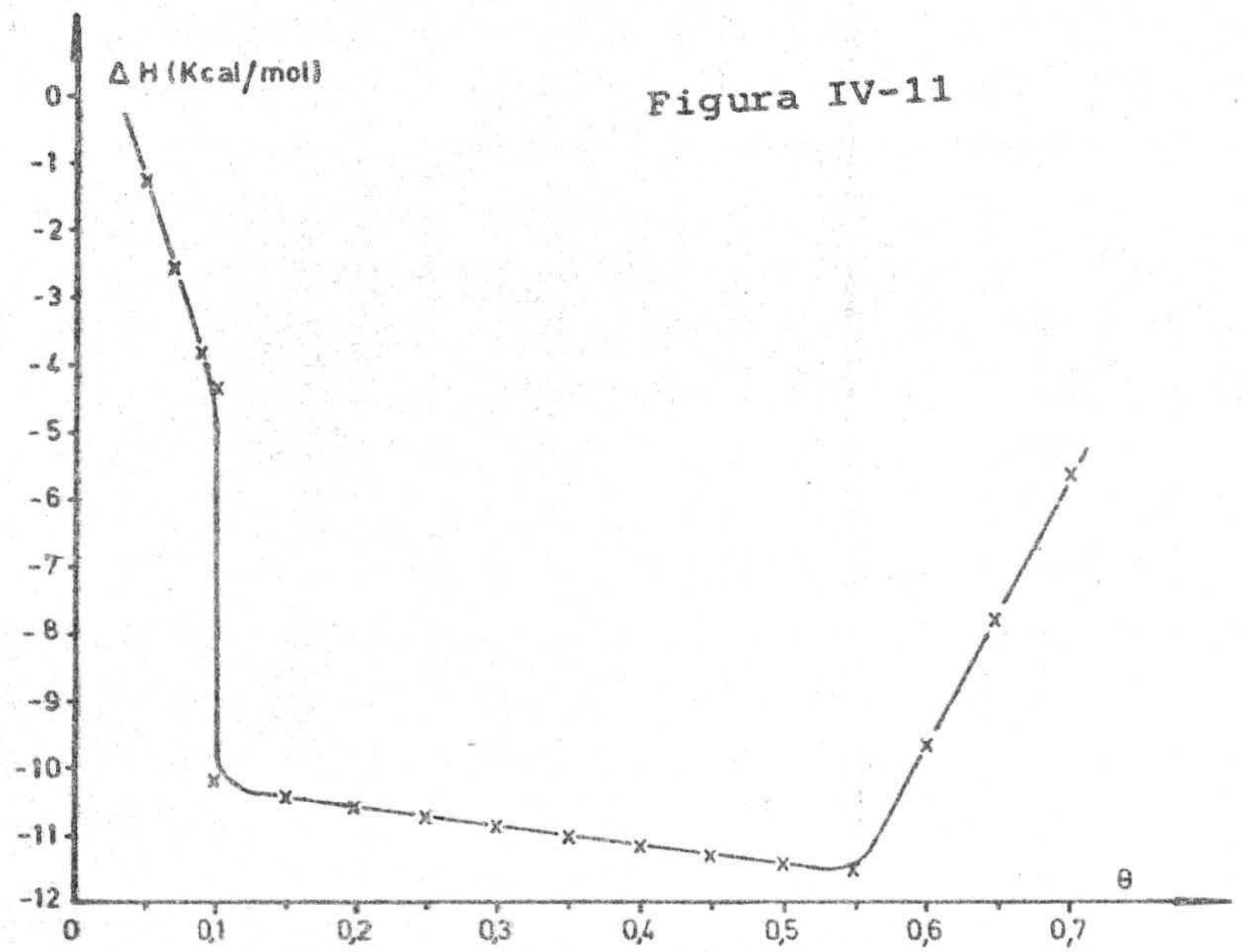
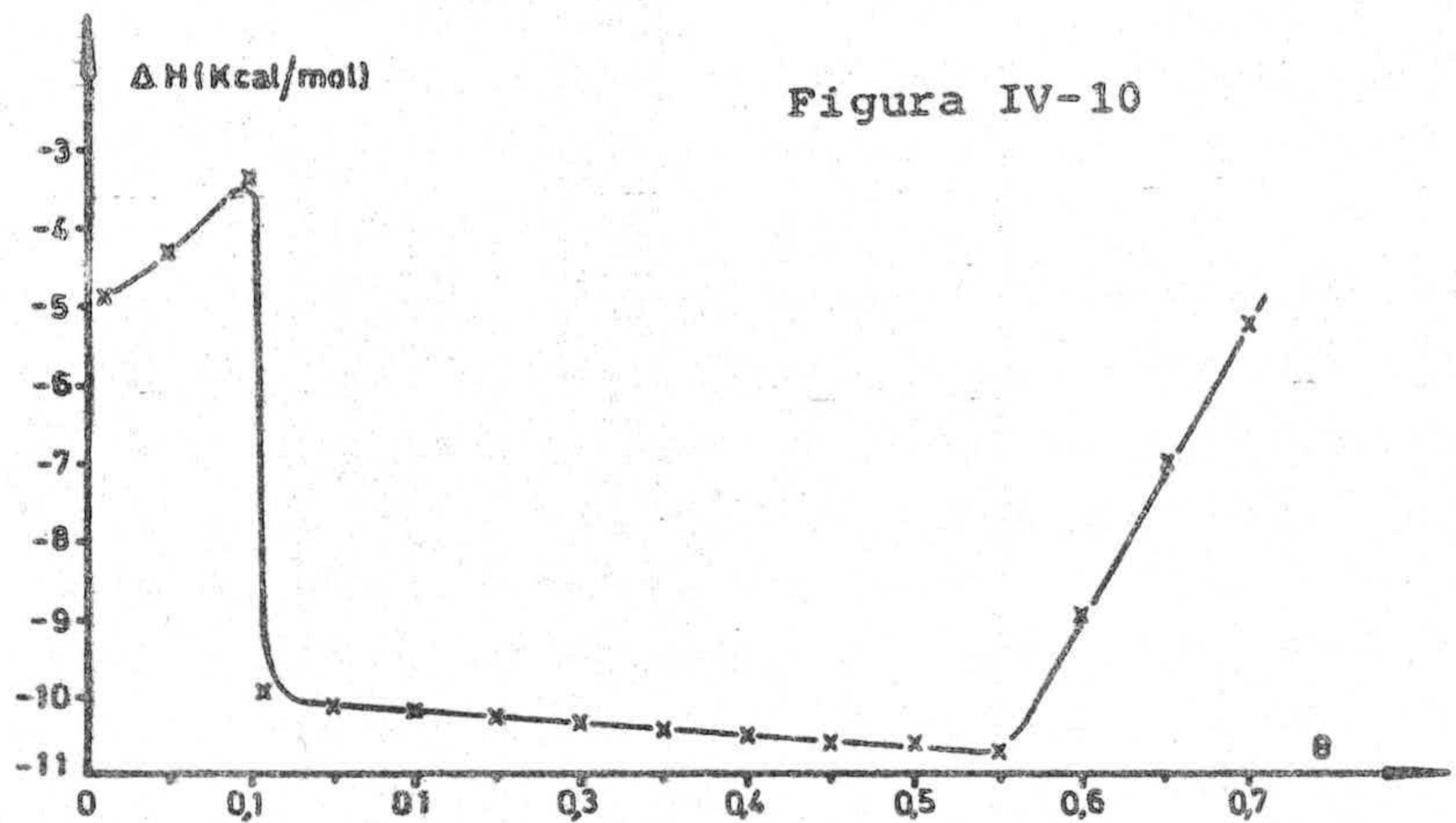
La isoterma de adsorción del dodecil sulfonato de sodio sobre la fluorita se ha realizado con mineral de granulometría  $40-80\mu$  a un  $\text{pH} = 6,2 \pm 0,2$  y a  $25^\circ\text{C}$ . El resultado obtenido se muestra en la figura (IV-12). En ella se observan, en el dominio de la monocapa, dos marchas perfectamente definidas, una para  $\theta < 0,3$  y otra prácticamente vertical, para grados de recubrimiento mayores de  $0,3$ .





Dependencia de  $\Delta S$ , con el grado de recubrimiento, en el proceso de adsorción de cloruros de alquilamonio sobre la fluorita. Figura IV-8; adsorción de dodecilamonio. Figura IV-9; adsorción de tetradecilamonio.





Dependencia de  $\Delta H$ , con el grado de recubrimiento, en el proceso de adsorción de cloruros de alquilamonio sobre la fluorita. Figura IV-10; adsorción de dodecilamonio  
 Figura IV-11; adsorción de tetradecilamonio.



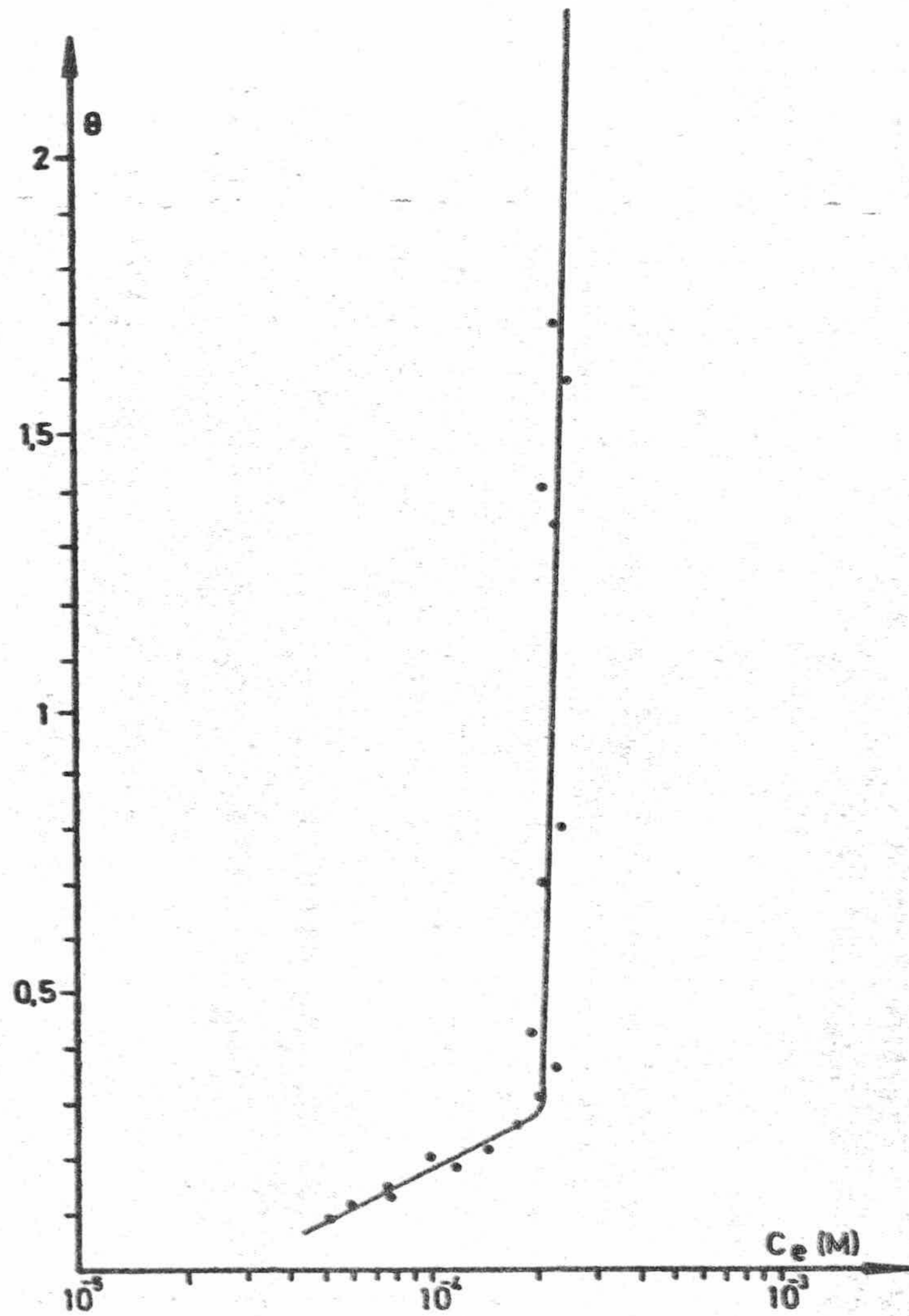


Figura IV-12.- Isotherma de adsorción del dodecil sulfonato de sodio sobre la fluorita. pH = 6,2 ± 0,2 temperatura 25°C



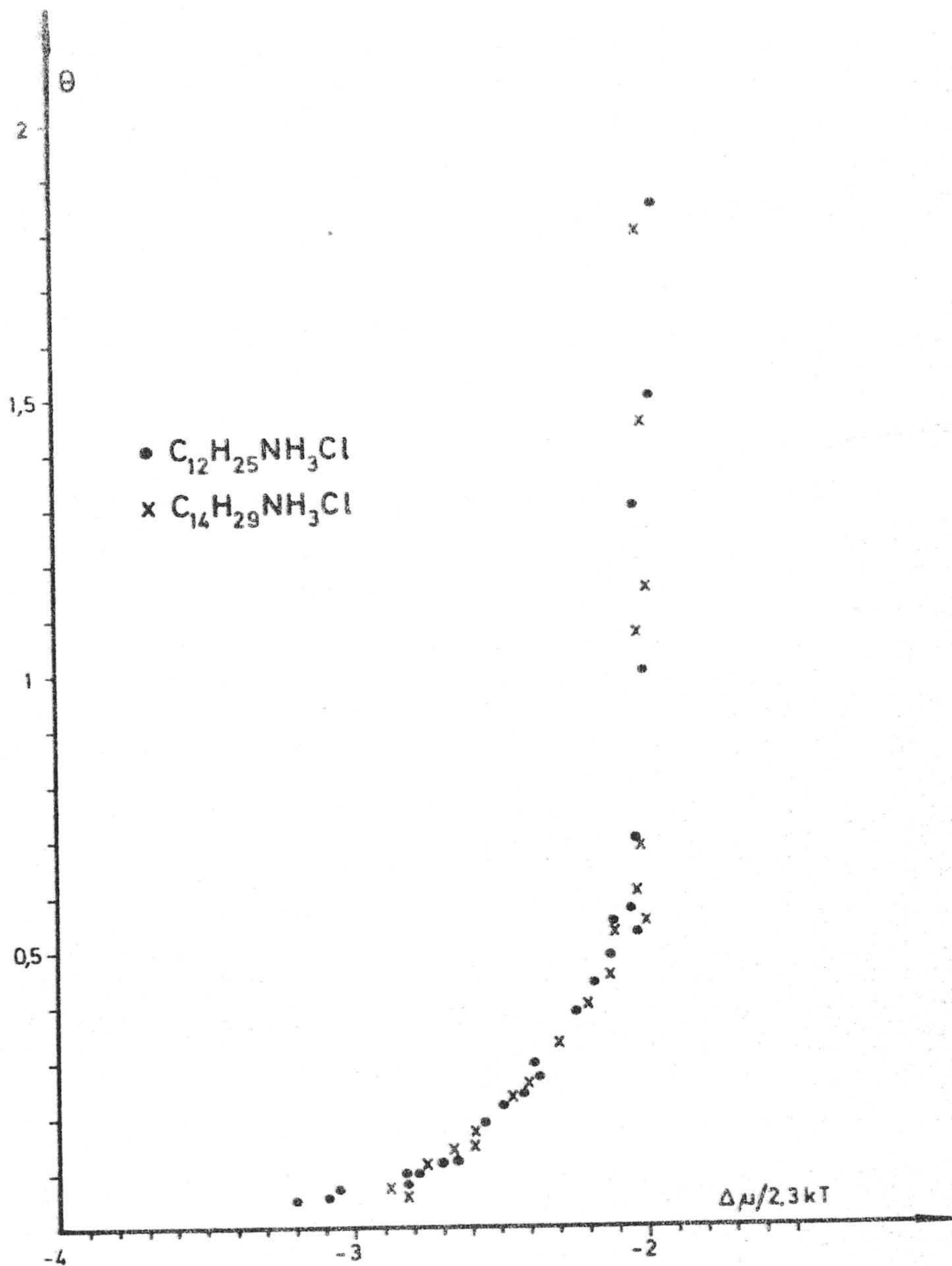


Figura IV-7.- Isotherma de adsorción de cloruros de alquilamonio, a  $40'5^{\circ}C$ , en función de la subsaturación.







### IV.3. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

#### IV3.1. ISOTERMAS DE ADSORCION

Como se ha indicado en los apartados 2.2 y 2.3. de éste capítulo, se han realizado las isotermas de adsorción de cloruros de alquilamonio, con 10, 12 y 14 átomos de carbono en la molécula, respectivamente, así como la isoterma de adsorción de dodecil sulfonato de sodio sobre la superficie de la fluorita, Figuras (IV-4,5 y 12).

Hemos tratado, con ello de cubrir una parcela que, hasta la actualidad, ha estado poco atendida, y es la de analizar la conducta de la interfase fluorita-medio acuoso frente a la acción de colectores iónicos con cabeza polar del tipo  $-NH_3$  y  $-SO_3$ . La adsorción de colectores del tipo sal de ácido graso (con cabeza polar  $-COO^-$ ) es la que mejor se ha estudiado, Peck (1963), Peck y Wadsworth (1964), puesto que son estos colectores los que se utilizan tradicionalmente para la flotación de la fluorita. Se sabe, Aplan y Fuerstenau (1962), que las moléculas de colector del tipo ácido graso de cadena larga se adsorben mediante un proceso de quimisorción sobre la superficie de los lla-



dos "minerales semisolubles", es decir, de aquellos minerales cuya solubilidad, aunque pequeña, no es despreciable: la fluorita es un ejemplo significativo de este tipo de minerales, así como la calcita y la baritina, que suelen acompañarla como gangas. Por esta razón, la separación de estas especies minerales mediante tal tipo de colectores es muy difícil y se suele utilizar para ello la influencia extraordinaria del tiempo de acondicionamiento sobre la quimisorción, Cook y col.(195), así como diversas sustancias, que la inhiben o la favorecen, logrando una mayor selección en la separación, Blazy y col.(1964), Iskra y col.(1973).

Los estudios de adsorción de otros tipos de colectores iónicos sobre la superficie de la fluorita son muy escasos.

En lo que respecta a la adsorción de aminas, podemos citar el trabajo de Joy y col.(1966) en el que presentan isoterms de adsorción de dodecil amina sobre espato fluor, a tres valores distintos de pH. Referente a colectores de cabeza polar negativa, cabe citar el trabajo de Shergold(1972) sobre adsorción de dodecil sulfato sódico sobre fluorita.



Vamos a analizar a continuación las isotermas de adsorción de cloruros de alquilamonio que se presentan en las figuras (IV-4,5).

Hay que destacar en primer lugar, que para trabajar en condiciones de equilibrio hemos de admitir, de acuerdo con nuestros resultados previos (apartado III.2.2.1. y III.2.23.), que la carga superficial de la fluorita es positiva, aunque en pequeña cuantía. Por ello hemos de desechar, a priori, cualquiera de los mecanismos basados simplemente en interacciones electrostáticas entre los iones de surfactante y un sustrato cargado con signo opuesto. Rosen(1975). (digamos que esta es la principal contribución a la adsorción de colectores iónicos sobre silicatos y óxidos minerales, Gaudin y Fuerstenau(1955), Osseo-Asare(1973) Fuerstenau y Wakamatsu(1975).

Segun el modelo que hemos descrito en el apartado IV.1.1., podemos interpretar las dos primeras marchas de las isotermas. ((a) y (b) fig. IV-4 y 5 ), como debidas a la adsorción del colector sobre dos dominios energéticos claramente diferenciados ( ver fig. IV-3,(b)): las rectas (a) caracterizan la adsorción sobre dominos de mayor energía



potencial, mientras que las (b) lo hacen sobre los dominios menos energéticos. En estas dos zonas, al ser  $\psi_{a,1}^0 > \psi_0$ , (apartado IV.2.2.1.) existe equilibrio entre la capa de adsorción condensada y la no condensada (iones de colector en equilibrio con los existentes sobre la superficie); estos equilibrios se mantienen, dentro del dominio de la primera capa, para valores de  $\Delta\mu < 0$ . El término responsable de la adsorción es, como indicamos entonces, el elevado valor de la interacción normal adsorbato-adsorbente,  $\psi_{a,1}^0$ , mientras que el tipo de adsorción en el dominio de la primera capa (condensación bidimensional sobre superficies heterogéneas) es debido a la existencia de enlaces laterales con energía relativamente elevada (ver IV.2.2.1.).

La tercera zona de las isotermas de adsorción, (c) figuras (IV-4 y 5) es una línea de pendiente casi infinita que interpretamos como una condensación tridimensional sobre la superficie parcialmente recubierta.

Debemos hacer notar que el modelo que estamos utilizando predice este tipo de comportamiento únicamente cuando  $\psi_a^0 \leq \psi_0$ , en cuyo caso el equilibrio estable no es posible más que a una concentración de equilibrio igual a la



de saturación micelar,  $C = C_0$ , es decir, para una subsaturación  $\Delta\mu = 0$ . Este es el caso, por ejemplo, de las isotermas de adsorción, a  $25^\circ\text{C}$ , de las sales de ácido graso sobre la magnesita, Predali(1973), para la cual  $\psi_{a,1}^0 = \psi_0^0$  y en las que desde grados de recubrimiento muy bajos, la isoterma es vertical para  $\Delta\mu = 0$ .

En nuestro caso observamos que, si representamos el grado de recubrimiento en función de  $\Delta\mu$ , las isotermas prácticamente se superponen, figuras (IV-6 y 7), tal como predice la teoría. Pero los valores de  $\Delta\mu$  a los que, según nuestros resultados, se produce la condensación tridimensional son  $-2,5$  en las isotermas realizadas a  $25^\circ\text{C}$  y  $-2,1$  en las realizadas a  $40,5^\circ\text{C}$ . Existen antecedentes en la bibliografía sobre este tipo de resultados empleando distintos sustratos; citaremos a Predali y Cases (1973), los cuales presentan isotermas de adsorción de cloruros de alquilamonio sobre biotita y obtienen una marcha de pendiente casi infinita para valores del grado de recubrimiento comprendidos entre 1 y 2; esto correspondería entonces a la formación de una segunda capa que se deposita sobre una superficie homogénea y esto ocurre para una subsaturación  $\Delta\mu = -3,2kT$



No muestran más datos que hagan suponer una evolución distinta de la isoterma para concentraciones de equilibrio superiores.

La posibilidad antes apuntada de existencia de dos tipos de caras cristalinas con actividad superficial diferente, que explicaría las zonas (a) y (b) de las isotermas que estamos comentando, queda justificada por la observación de las fotografías obtenidas por microscopía de scannig que mostramos en el apartado II.1.2.. En ellas observamos que existen gran número de planos de exfoliación, fundamentalmente (1 1 1), los cuales, según Blazy y col. (1966); Barh(1966); Roche(1973), están formados exclusivamente en su superficie por iones fluoruro; estos planos tendrá una actividad superficial netamente definida y diferente de la del resto de las superficies de rotura resultantes de la molturación del mineral.

Un caso similar se describe en la bibliografía Goujon, Cases y Mutafftschiev(1976), a propósito de la adsorción de cloruros de alquilamonio sobre monocristales de calcita.



Se ha analizado la influencia de dos importantes factores sobre la adsorción: el efecto debido a la modificación de la longitud de la cadena, y el debido a la modificación de la temperatura.

Como se observa en las figuras (IV-4 y 5) el efecto de un aumento en la longitud de la cadena es el desplazamiento de las isothermas hacia concentraciones de equilibrio inferiores, de acuerdo con lo que señalaron Somasundaran, Healy y Fuerstenau (1964). Por otra parte, las distintas marchas de la isothermas son prácticamente paralelas es decir, son independientes de las energías laterales  $\omega$  lo que es característico de la condensación de colectores sobre superficies no homogéneas, Predali y Cases (1973).

En cuanto al efecto de la temperatura, puede observarse de las figuras (IV-4 y 5) que un aumento de esta se traduce en una disminución de la adsorción; de la observación de las figuras (IV-6 y 7) y de los resultados que se muestran en las tablas IV-IV y IV-V se desprende, que el aumento de temperatura implica un desplazamiento del valor de la subsaturación a la que se produce la condensación tridimensional hacia valores menos negativos. De acuerdo



con la ecuación (4,11) esto exige el que las energías normales de interacción adsorbato-adsorbente disminuyan a medida que aumente la temperatura, lo cual explica el que la adsorción no esté favorecida por tal aumento.

La isoterma de adsorción del dodecil sulfonato de sodio se muestra en la figura (IV-12). No conocemos información bibliográfica sobre experiencias de adsorción de este compuesto sobre la fluorita. Shergold (1972) destaca la escases de datos sobre el mecanismo de la acción de los alquilsulfonatos y sulfatos sobre la fluorita y la baritina e indica, así mismo, que es posible una gran analogía entre el mecanismo de adsorción de ambos colectores sobre los referidos minerales. En su trabajo presenta un estudio, mediante espectroscopía infrarroja, de la adsorción de dodecil sulfato sódico sobre la fluorita, concluyendo en el sentido de que el mecanismo de adsorción es fundamentalmente un proceso de quimisorción.

En nuestro caso, la zona de pendiente finita de la isoterma puede explicarse como debida a la ocupación de los sitios más energéticos de la superficie del mineral; a una concentración de equilibrio de  $\approx 2 \cdot 10^{-4}$  M tiene lugar un



brusco aumento de la adsorción, que atribuimos a la condensación tridimensional del colector sobre la superficie. El valor de la subsaturación es, entonces de  $-3,8$ , valor inferior a los obtenidos con los colectores de cabeza positiva; este hecho, unido a que para obtener un mismo grado de recubrimiento se necesita tres veces más cantidad de dodecil sulfonato, muestran que en este último caso la adsorción es menos intensa.

En el análisis de las isoterma de adsorción de cloruros de alquilamonio y de lauril sulfonato sódico hemos interpretado la zona casi vertical que aparece en todas ellas, como debida a una condensación tridimensional.

Evidentemente esto no puede ser explicado con el modelo de Frumkin-Fowler, ya que, al menos en el primer caso los valores de la subsaturación a que se produce dicha condensación, distan mucho de ser "cero", al que habria que llegar para que se cumpliera dicha teoría. Pero los modelos son eso: modelos, y los resultados experimentales han de ser interpretados en forma conveniente, aunque a veces haya que hacer hipótesis, que no siempre son evidentes, y que intentan aproximar la realidad a los presupuestos de partida



que indica el modelo.

Y decimos esto porque en la bibliografía aparecen casos análogos, Goujon, Cases y Mutaftschiev (1973), Smani (1973) en los que obtienen condensación tridimensional para valores de equilibrio distintos a la concentración micelar crítica.

Así, Cases y col. (1976), encuentran que la condensación tridimensional del cloruro de dodecilamonio sobre calcita se obtiene para una concentración de equilibrio de  $3 \cdot 10^{-4}$  mol/l, que es más de 40 veces inferior a la C.M.C. del colector en disolución acuosa. Puesto que la disolución está saturada de iones carbonato, deducen la posibilidad de precipitación de un carbonato de dodecilamonio con un producto de solubilidad de  $9 \cdot 10^{-12}$ , siendo la concentración de este compuesto en disolución la que se utiliza como referencia para el cálculo de la subsaturación de equilibrio, en lugar de la C.M.C. del colector.

Nosotros pensamos que es muy posible la formación sobre la superficie de un fluoruro de dodecilamonio, ligeramente soluble, aproximadamente  $2,5 \cdot 10^{-4}$  mol/l, y que precipitaría sobre la superficie una vez que se alcanzara



la concentración de saturación, produciéndose la condensación tridimensional. La concentración de referencia sería entonces, no la micelar crítica del colector, sino aquella a la que se produce la precipitación del compuesto insoluble sobre la superficie, siendo la subsaturación por tanto igual a cero.

En el caso de la adsorción de dodecil sulfonato de sodio se podría hacer una interpretación semejante, solo que utilizando el dodecil sulfonato de calcio como producto insoluble. Esta hipótesis es verosímil, si tenemos en cuenta que Shrgold(1972), cita un dodecil sulfato de calcio con un producto de solubilidad de  $3,3 \cdot 10^{-9}$ , que puede precipitar sobre la superficie de la fluorita, si se sobrepasa dicho producto por adición de colector al sistema, saturado de iones calcio.



#### IV.3.2. ENTALPIA Y ENTROPIA DE ADSORCION

La figura (IV-8) muestra los valores de  $\Delta H_{ad}$ , o calor isósterico de adsorción, obtenidos para la adsorción de cloruro de dodecilamonio sobre la fluorita en función del grado de recubrimiento de la superficie, para valores de éste comprendidos entre 0 y 0,7. La figura (IV-9) representa los valores obtenidos para el cloruro de tetradecilamonio. De la observación de las figuras se desprende, en primer lugar, que los valores obtenidos para  $\Delta H_{ad}$  son negativos para cualquier valor del grado de recubrimiento; esto ya nos pone de manifiesto que el tipo de adsorción, aunque podemos considerarlo mixto, es fundamentalmente físico y no hay energías de activación implicadas, como ocurre en un proceso de quimisorción. Por otra parte, los valores de  $\Delta H_{ad}$  oscilan entre las 10,8 Kcal/mol para un grado de recubrimiento de aproximadamente 0,55, en el caso del ión dodecilamonio y las -3 Kcal/mol para  $\theta = 0,1$ , frente a las -11,5 y +1 Kcal/mol para el ión tetradecilamonio a valores semejantes del grado de recubrimiento.

Estos órdenes de valor para  $\Delta H_{ad}$  según comentamos



en IV.1., permiten suponer un mecanismo de adsorción fundamentalmente de tipo físico, excepto para grados de recubrimiento del orden de 0,5 a 0,6 en donde la contribución de la afinidad de tipo químico de los iones alquilamonio por la superficie es más acusado.

Esta conclusión refuerza, desde luego, los comentarios que hemos hecho en IV.3.1. a cerca de que la adsorción, en estas condiciones, disminuye a medida que aumenta la temperatura. Posiblemente, dada la naturaleza del ión colector que consideramos y las propiedades eléctricas de la superficie en las condiciones experimentales en que se realizaron las isotermas, cabe pensar que los principales mecanismos que contribuyen en el proceso de adsorción sean los debidos a fuerzas de dispersión y a los "enlaces hidrofílicos" citados por M.J.Rosen(1975).

Las variaciones del calor de adsorción con el grado de recubrimiento han sido también citadas por distintos investigadores, Everett(1950), Zettlemyer(1965), siendo atribuidas por éstos a la naturaleza heterogénea de la superficie.



Además de esta dependencia con el grado de recubrimiento, son muy llamativos los cambios bruscos de  $\Delta H_{ad}$  para valores de  $\theta$  próximos a 0,1 y 0,5. Estos cambios pueden explicarse mediante el modelo de formación de "hemimicelas" de Fuerstenau (1970), según el cual, si vamos añadiendo iones de surfactante a la disolución, al principio los iones se adsorben individualmente sobre la superficie, pero una vez que se alcanza una cierta concentración, comienzan a asociarse en virtud de la existencia de fuertes interacciones laterales, formando unas asociaciones superficiales llamadas *hemimicelas*, por analogía con el fenómeno de formación de micelas en disolución; sería equivalente a la llamada "condensación tridimensional" que hemos considerado en el modelo de Frumkin-Fowler.

Pues bien, la contribución a  $\Delta H_{ad}$  debido a la formación de la hemimicela para cada tipo de colector es, según se desprende de las figuras (IV-8 y 9) del orden de -6,64 Kcal/mol y -5,8 Kcal/mol respectivamente; son, pues procesos exotérmicos que justifican la evolución hacia estados más estables.

Los cambios de  $\Delta H$  que se citan en la bibliografía



para la formación de *micelas* oscilan en un amplio margen, desde + 5 a -3 Kcal/mol, Pilcher (1969), Shinoda (1962) Molyneux y col (1964), Espada y col (197), Jones y col (1970) Adderson y col(1964). Según Somasundaran y Fuerstenau(1972) los procesos de formación de micelas o de hemimicelas implican destrucción de estructuras ordenadas de moléculas de agua en torno a las cadenas de surfactante, y la formación de agregados de estas moléculas hidrocarbonadas debería ser muy poco endotérmico en general; sin embargo, como estos autores también apuntan, además de los cambios de entalpía y entropía debidos a los iones de surfactante adsorbidos, hay que tener en cuenta los cambio debidos a los demás iones componentes del sistema durante la formación de la hemimicela; sus resultados indican que la entalpía molar parcial debida a los iones sulfonato adsorbidos es negativa en todo el rango de concentraciones considerado; este mismo tipo de resultados, pero referidos al calor isostérico de adsorción, lo encuentran Ball y Fuerstenau (opus.cit.) utilizando dodecilamonio sobre cuarzo, a 5°C; sin embargo, a 45°C, los valores para  $\Delta H_{ad}$  son todos positivos y el salto brusco que podría deberse a la formación de las hemimicelas es negativo y del orden de las 4 Kcal/mol.



Digamos, por último, refiriendonos a nuestros datos, figuras (IV-8 y 9), que en el rango de grados de recubrimiento comprendidos entre 0,1 y 0,55 el aumento en valor absoluto de  $\Delta H$  es suave, indicando una condensación bidimensional sobre una superficie energéticamente bastante homogénea, aunque al alcanzar el valor 0,55 hay un brusco cambio de pendiente, que podría deberse a un proceso de ordenación molecular a gran escala, que consumiría energía debido a la necesidad de desolvatarse los iones de surfactante para asociarse.

En cuanto a las variaciones de entropía calculadas cuyos resultados se muestran, en función del grado de recubrimiento, en las figuras (IV-10 y 11), hemos de indicar en primer lugar, que estos  $\Delta S$  obtenidos mediante (4,22) se refieren al cambio de entropía total, debido tanto a la adsorción como a la disolución hasta la concentración considerada, de acuerdo con Somasundaran y Fuerstenau (opus cit) Las dos gráficas tienen aspecto parecido a las obtenidas para la entalpía de adsorción con cambio bruscos de pendiente en los mismos valores del grado de recubrimiento, aproximadamente. Como se observa, la contribución a  $\Delta S$  debida a



la formación de la hemimicela es de  $-19,7$  cal/mol grado, en el caso del ión dodecilamonio y de  $-17,3$  cal/mol grado para el ión tetradecilamonio.

A partir de este punto singular, obtenido en  $\theta=0,71$  los valores de  $\Delta S$  son negativos, indicando con ello un menor desorden cuando los iones de surfactante se agregan a la superficie; ello hay que atribuirlo, preferentemente, a la pérdida de grados de libertad de los iones que se adsorben. La tendencia creciente hacia valores más negativos propia de situaciones en las que el ordenamiento sobre la superficie compensa los efectos contrarios, debidos a la desolvatación de las moléculas, Betts y Pethica (196), se cambia a partir del valor  $\theta = 0,55$ , valor a partir del cual estos últimos efectos son los más importante, estando el sistema, en conjunto, cada vez más ordenado.







# V FLOTACION

## V.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES

### V.1.1. ENSAYOS DE FLOTACION CON CLORUROS DE ALQUILAMONIO

#### V.1.1.1. INFLUENCIA DEL pH SOBRE LA RECUPERACION

En la figura(V-1) se representan los resultados obtenidos empleando cloruro de decilamonio como colector. En ella se observa que para una concentración  $1 \cdot 10^{-5}$  M de colector la recuperación es prácticamente constante en todo el intervalo de pH ensayado, presentando un máximo a  $\text{pH} = 6,5$ . A concentraciones superiores de colector,  $5 \cdot 10^{-5}$  y  $1 \cdot 10^{-4}$  M, aparecen dos máximos, uno a  $\text{pH} = 6,5$  y otro a  $\text{pH}$  aproximadamente 10, disminuyendo brúscamente la recuperación a partir de éste último valor. Para una concentración de  $1 \cdot 10^{-3}$  M la recuperación aumenta continuamente a medida que el pH es cada vez más básico, llegándose a una recuperación del 100 % a  $\text{pH} = 8,8$ .



En la figura (V-2) se muestran los resultados obtenidos empleando cloruro de dodecilamonio como colector. Se observa que para una concentración  $1 \cdot 10^{-5}$  M la recuperación aumenta muy ligeramente con el pH hasta un valor de 8,5, a partir del cual se produce un rápido aumento de la recuperación, obteniéndose un máximo del 39% a pH=10,8 a partir de este valor la recuperación disminuye. Para la concentración  $2 \cdot 10^{-5}$  M la recuperación es ligeramente superior a la obtenida con la concentración precedente, hasta el pH = 8,2. A partir de este pH aumenta rápidamente, obteniéndose una recuperación del 98% a pH = 12. Para la concentración  $5 \cdot 10^{-5}$  M la recuperación aumenta continuamente desde el pH = 2,2, obteniéndose el 100% de recuperación a pH = 10,5. Con una concentración  $1 \cdot 10^{-4}$  M el crecimiento de la recuperación con el pH es más rápido, alcanzándose el 100% a pH = 6.

En la figura (V-3) se muestran los resultados obtenidos empleando cloruro de tetradecilamonio. En ella se observa que a partir del pH = 5, la recuperación obtenida empleando una concentración de colector  $1 \cdot 10^{-5}$  M aumenta a medida que nos desplazamos hacia los pH básicos, obteniéndose un máximo del 95% entre el pH 10 y 10,8, a par-



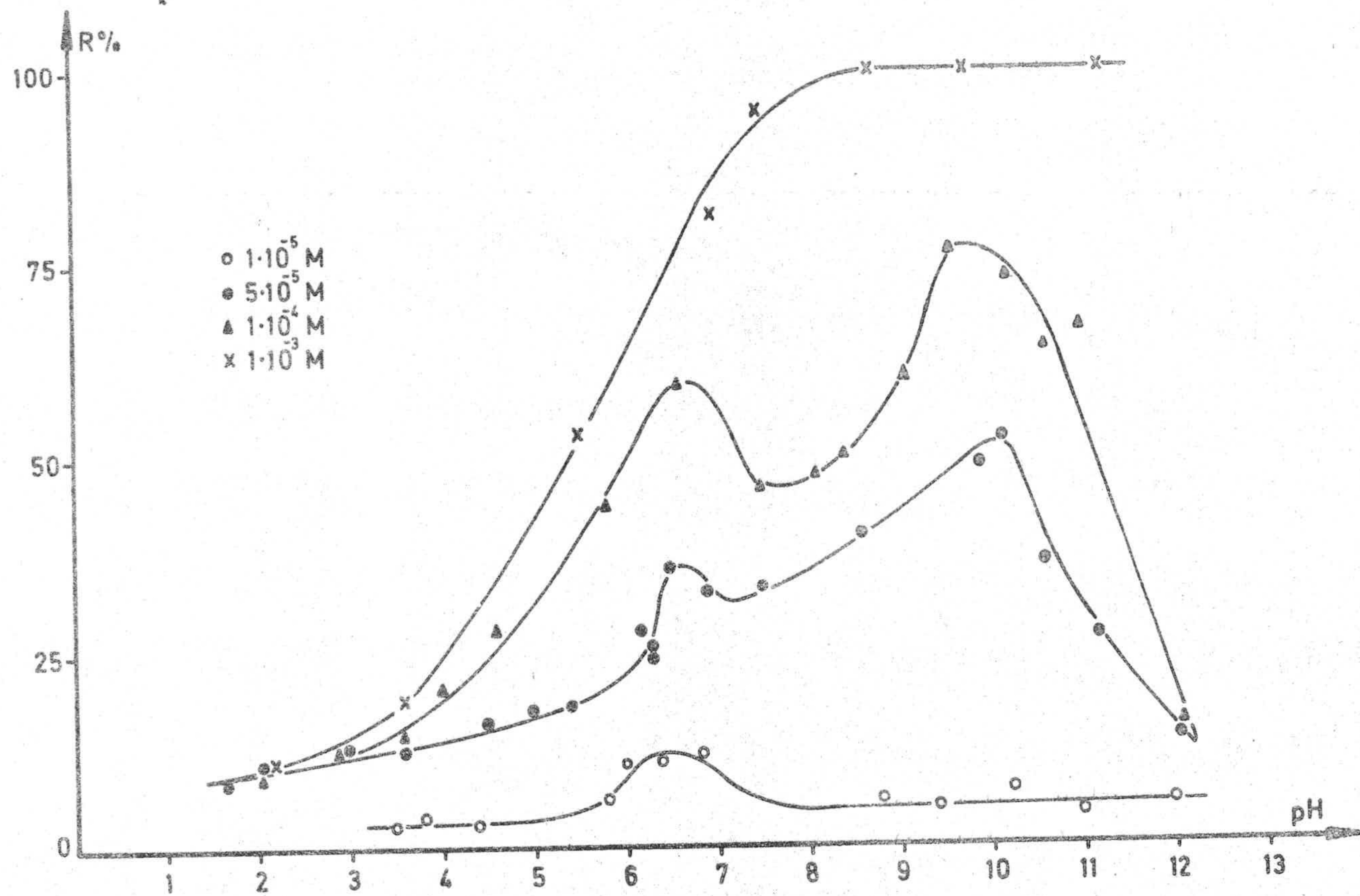


Figura V-1.- Flotación de la fluorita empleando distintas concentraciones de cloruro de decilamonio, en función del pH



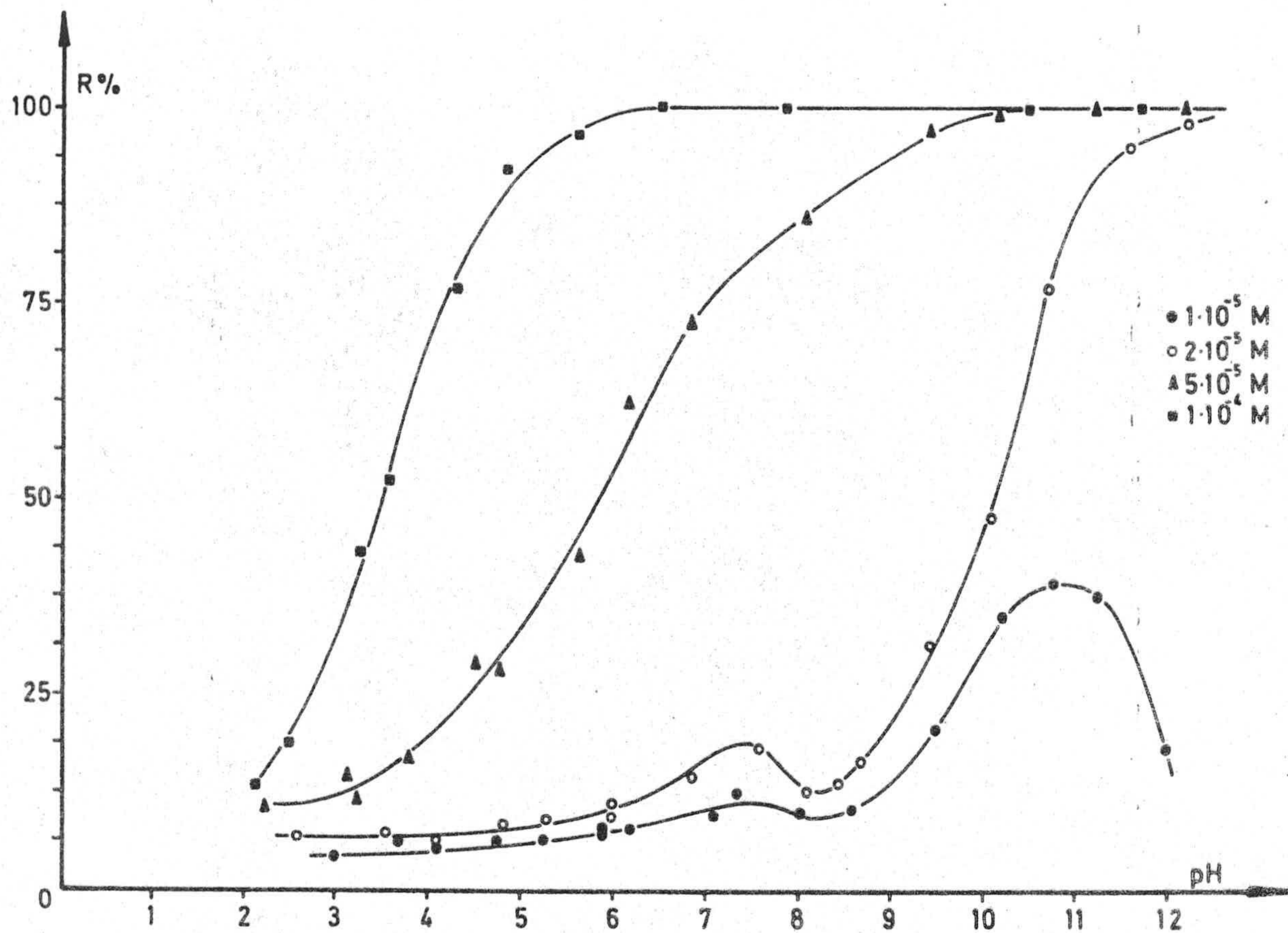


Figura V-2 .- Flotación de la fluorita empleando distintas concentraciones de cloruro de dodecilamonio, en función del pH



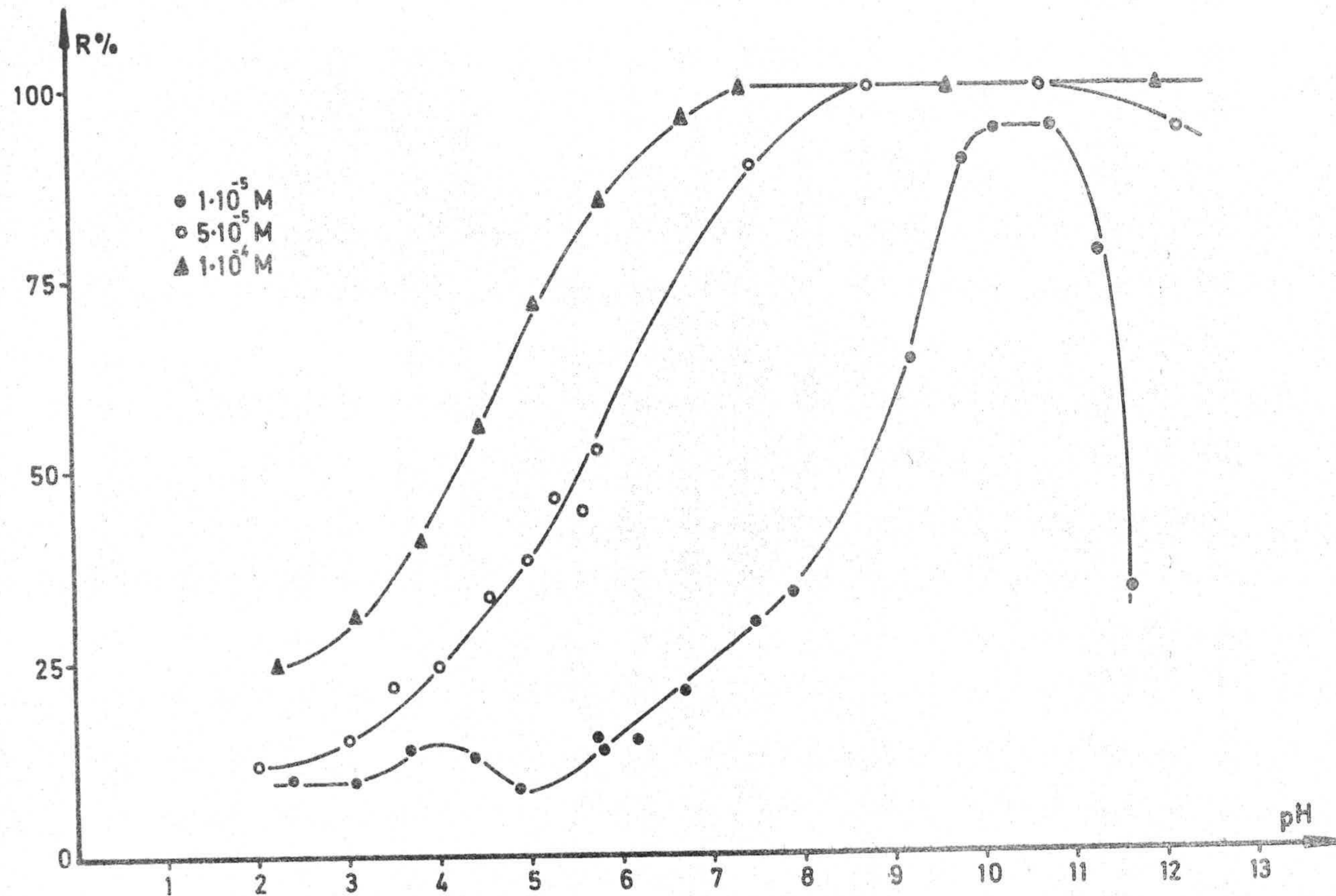


Figura V-3 .- Flotación de la fluorita a distintas concentraciones de cloruro de tetra decilamonio, en función del pH



tir del cual la recuperación decrece bruscamente. Empleando concentraciones  $5 \cdot 10^{-5}$  M y  $1 \cdot 10^{-4}$  M el incremento de la recuperación, a medida que aumenta el pH de la disolución es continuo desde el pH = 2,2, alcanzándose el 100% a los pH 8,5 y 7,2 respectivamente.

#### V.1.1.2. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE COLECTOR SOBRE LA RECUPERACION

La figura (V-4) muestra la dependencia de la recuperación con la concentración de colector a pH = 9,5, mantenido constante. En ella se observa que, para el cloruro de decilamonio, la recuperación aumenta progresivamente con la concentración, obteniéndose el 100% para un valor  $1 \cdot 10^{-3}$  M, Sin embargo, para el cloruro de dodecilamonio se prodece un brusco aumento de la recuperación entre las concentraciones  $2 \cdot 10^{-5}$  M y  $5 \cdot 10^{-5}$  M, a partir de la cual se recupera el 100% del mineral. Para el cloruro de tetradecilamonio la dependencia entre la recuperación y la concentración de colector es lineal entre las concentraciones  $5 \cdot 10^{-6}$  M y  $2 \cdot 10^{-5}$  M, obteniéndose el 100% a partir de esta última.



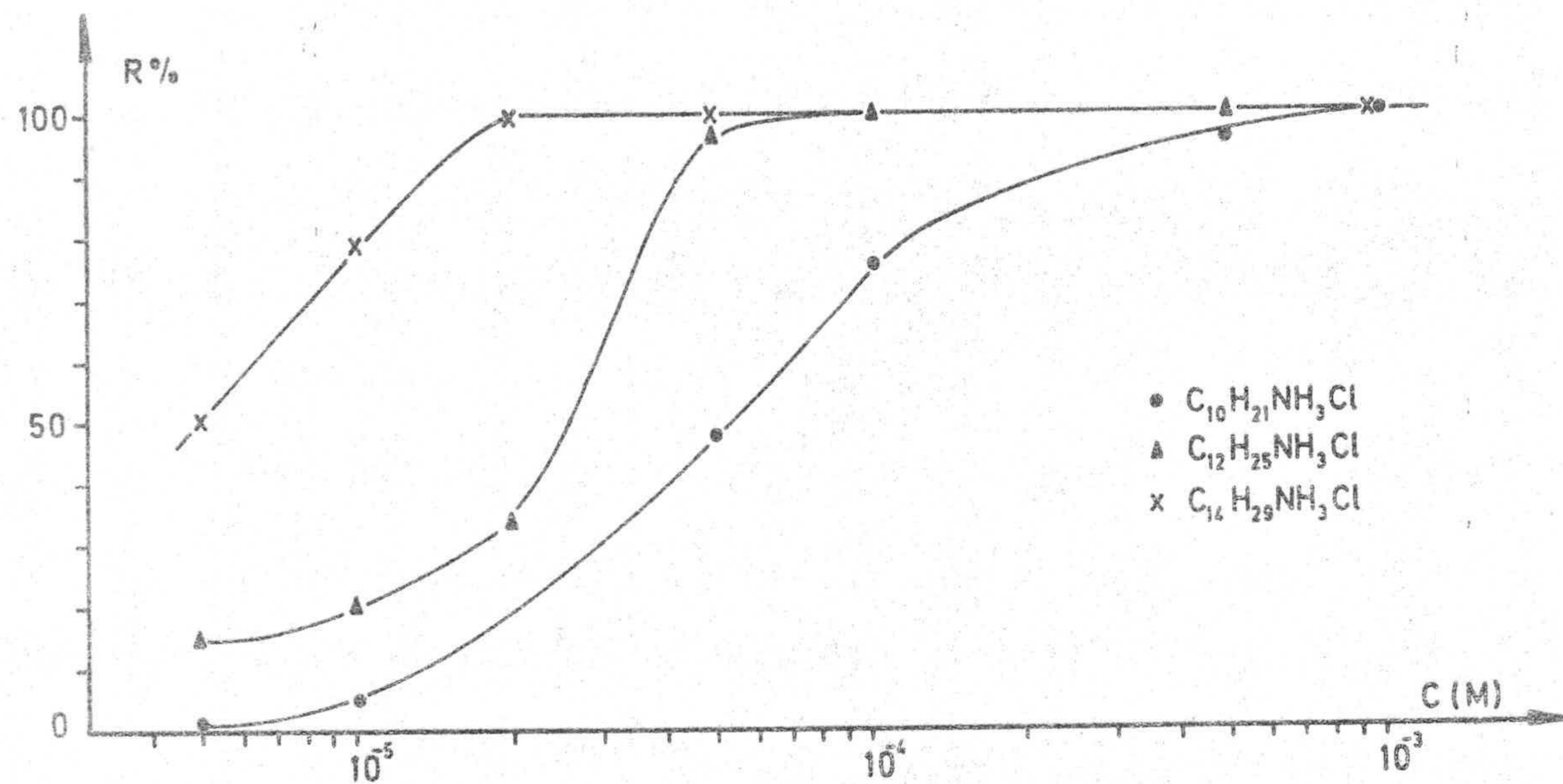


Figura V-4 .- Resultados comparativos de la recuperación de la fluorita a pH = 9,5, en función de la concentración de distintos colectores.



## V.1.2. ENSAYOS DE FLOTACION CON DODECIL SULFATO SODICO

### V.1.2.1. INFLUENCIA DEL pH SOBRE LA RECUPERACION

La figura (V-5) muestra la dependencia entre la recuperación y el pH para distintas concentraciones de dodecil sulfato sódico. En ella se observa que a  $\text{pH} < 2,25$  la recuperación es elevada,  $R \geq 94\%$ , incluso a pequeñas concentraciones de colector. Sin embargo, para las disoluciones más diluidas,  $1 \cdot 10^{-5}$  M y  $1,5 \cdot 10^{-5}$  M, a partir de éste pH se produce un brusco descenso de la recuperación en un estrecho intervalo de pH, decreciendo a continuación en forma prácticamente lineal hasta una recuperación mínima del 5% a  $\text{pH} \geq 11,5$ .

Para concentraciones mayores de  $2,5 \cdot 10^{-5}$  M,  $5 \cdot 10^{-5}$  y  $1 \cdot 10^{-4}$  M la recuperación permanece prácticamente constante (97% para la primera y 100% para la última) en toda la zona ácida y neutra, disminuyendo bruscamente la recuperación, en los tres casos, en el intervalo de  $\text{pH} = 8$ ,  $\text{pH} = 9$



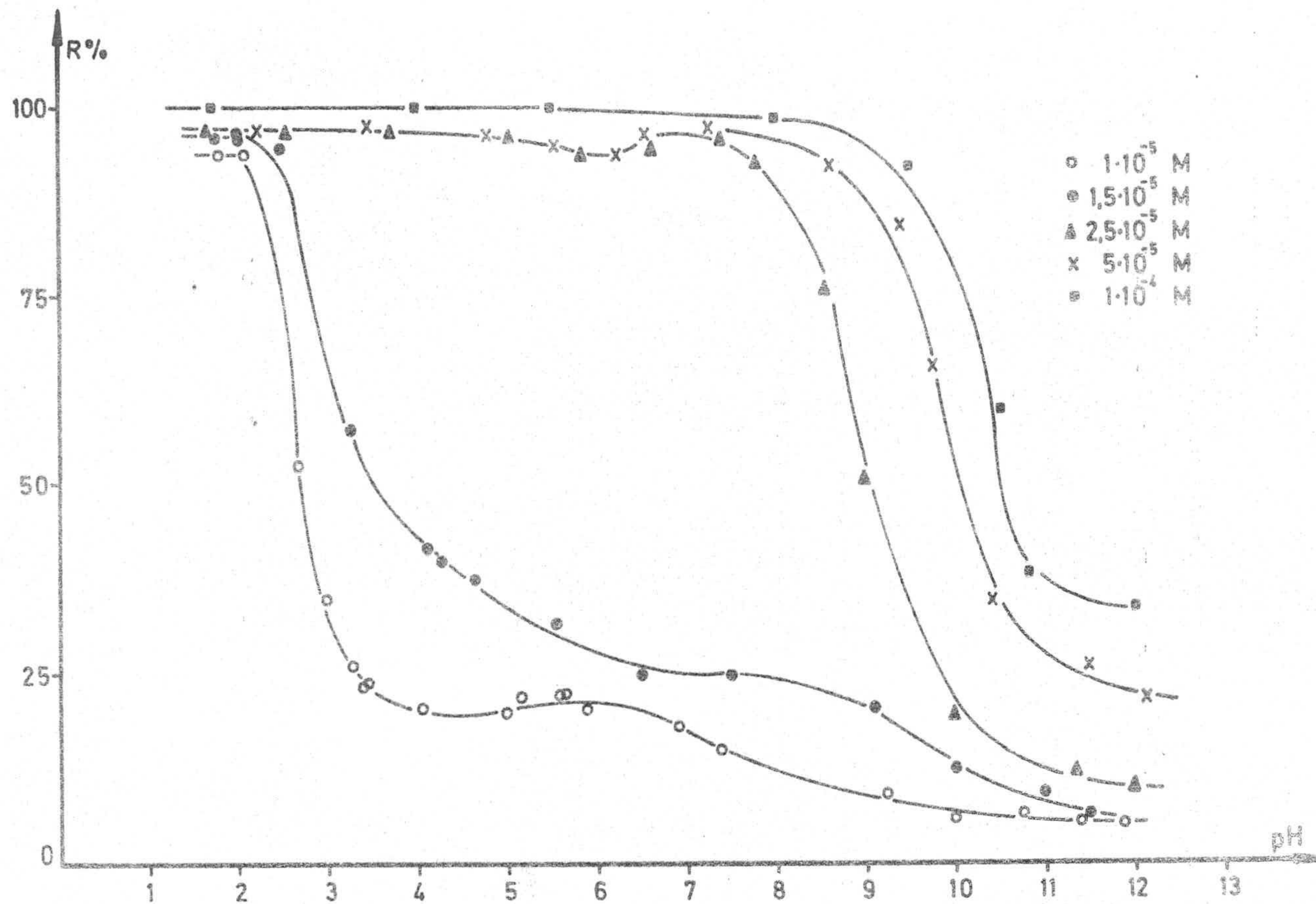


Figura V-5 .- Recuperación en función del pH para distintas concentraciones de dodecil sulfato de sodio.



#### V.1.2.2. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE COLECTOR SOBRE LA RECUPERACION

Si se traza la gráfica a  $\text{pH} = 9$ , figura(V-6), se obtiene la típica forma en "S", con un rápido aumento de la recuperación entre las concentraciones  $1 \cdot 10^{-5}$  M y  $5 \cdot 10^{-5}$  M. Este aumento es aún más rápido si se traza la gráfica a  $\text{pH} = 5$ . A  $\text{pH}$  muy bajos o muy altos, la forma de las curvas tiende a cambiar, desapareciendo la "S" acentuada, como se muestra en la figura.

#### V.1.3. INFLUENCIA DE ELECTROLITOS INORGANICOS SOBRE LA RECUPERACION

Se han realizado una serie de experiencias que intentan poner de manifiesto el caracter depresor o activador de algunos iones inorgánicos, frente a la acción de colectores de cabeza polar positiva y negativa.

En la figura(V-7, a), se muestra la acción del cloruro de calcio,  $1 \cdot 10^{-2}$  M, sobre la recuperación de la fluorita, empleando como colector cloruro de dodecilamonio



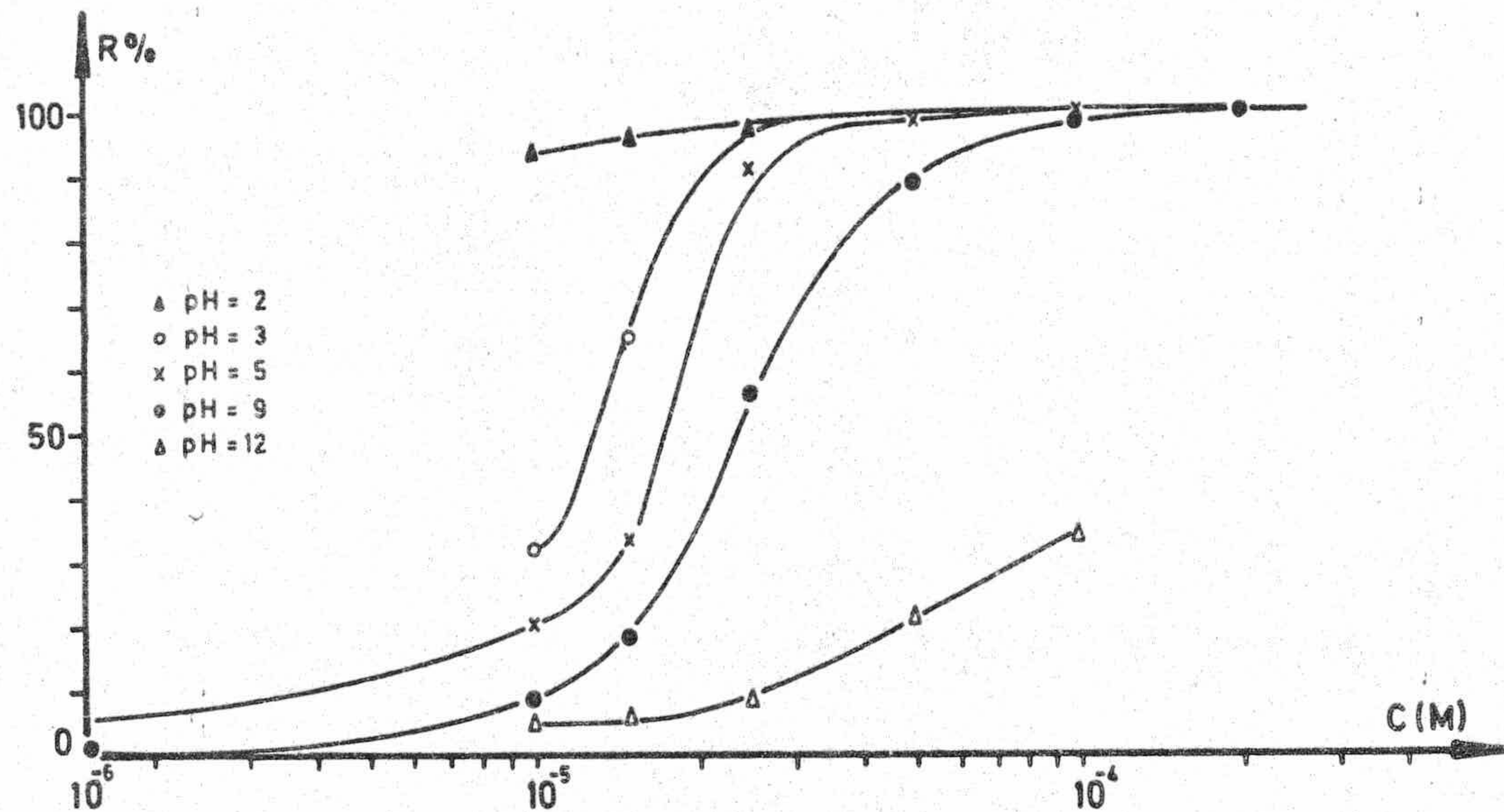


Figura V-6 .- Recuperación de la fluorita en función de la concentración de dodecil sulfato de sodio, a distintos pH.



a una concentración  $1.10^{-4}$  M.

Con un colector de cabeza negativa, como es el lauril sulfato de sodio, se ha realizado una experiencia para determinar la influencia de éste electrolito inorgánico sobre la recuperación de la fluorita cuando se emplea nitrato de torio como modulador, a una concentración de  $1.10^{-5}$  M. Los resultados se muestran en la figura (V-7, b) Así mismo, y con este mismo colector, se analizó la dependencia entre la recuperación, a concentración de colector y pH constantes ( pH = 6,1 , C =  $1.10^{-4}$  M) en función de la concentración de iones fluoruro, añadidos en forma de FNa, figura(V-8). Obsérvese que la recuperación se mantiene constante a aproximadamente el 100%, disminuyendo ligeramente, R = 97%, cuando la concentración de iones fluoruro alcanza una concentración de  $5.10^{-5}$  M.

La figura (V-8) muestra la dependencia de la recuperación con la concentración de cloruro de bario y la dependencia del potencial zeta con la concentración de éste electrolito, utilizando, así mismo lauril sulfato como colector; ambas experiencias se han realizado a un pH elevado, ( $10,7 \pm 0,2$  y  $10,5 \pm 0,2$ ), respectivamente, ya que, en



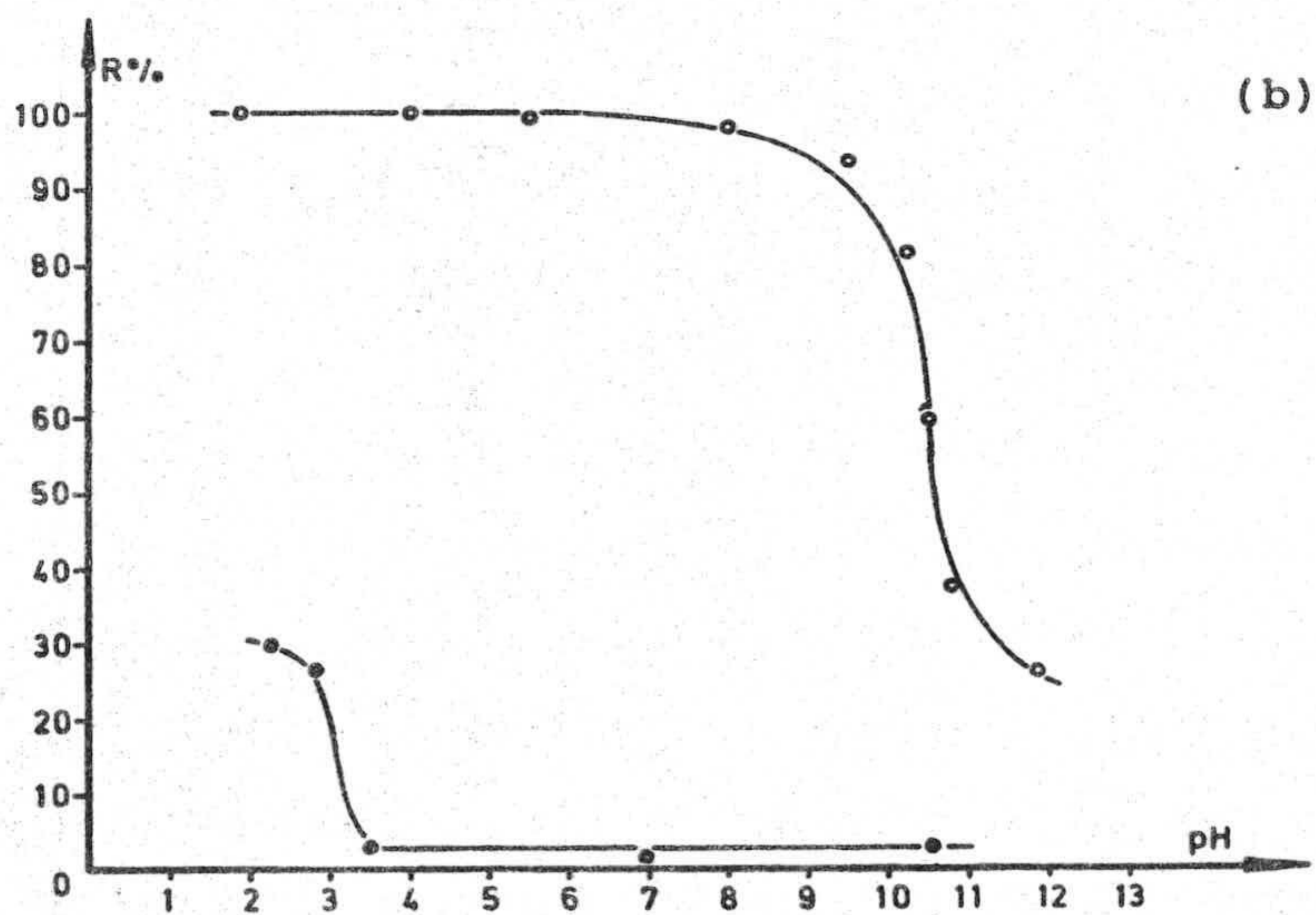
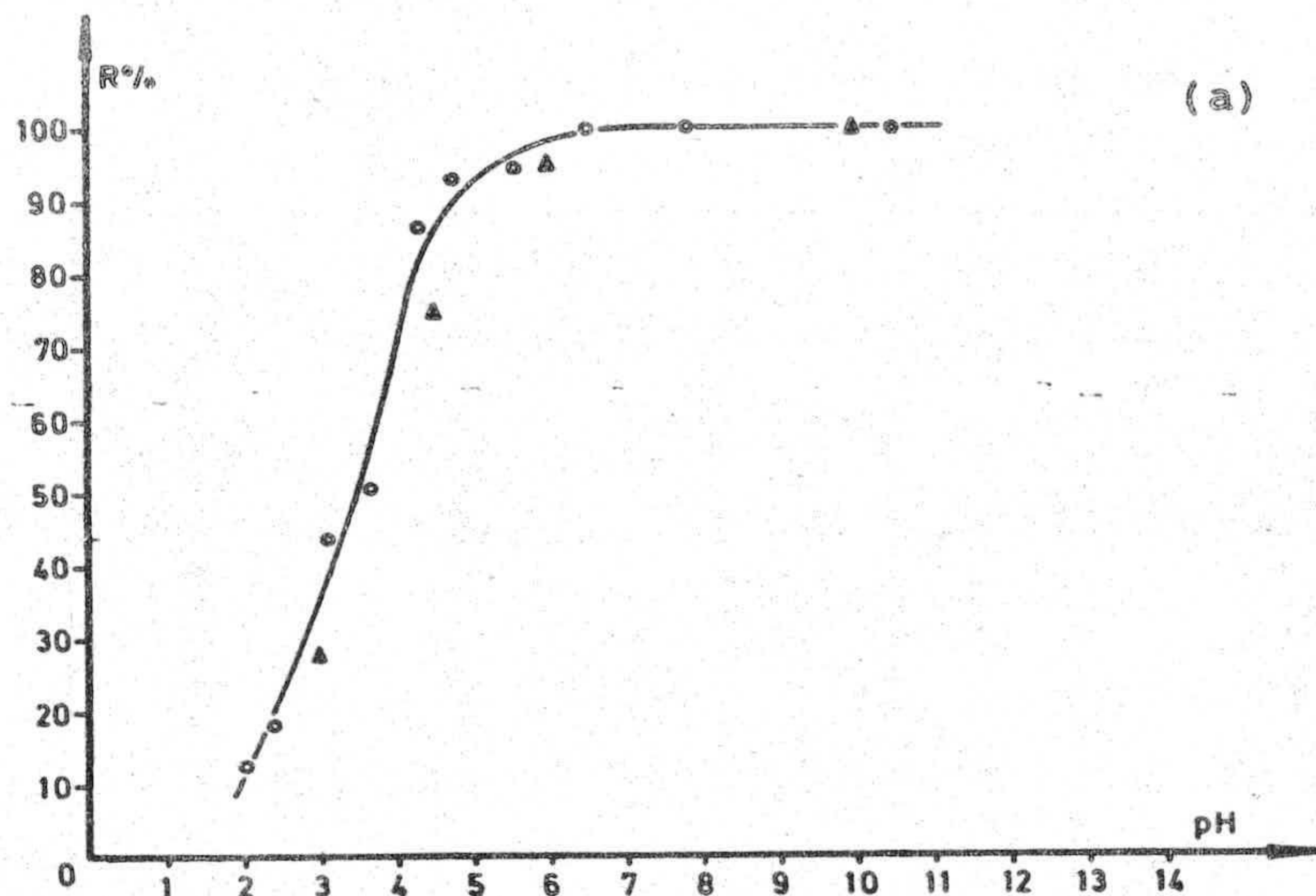


Figura V-7.- (a); O: Recuperación de la fluorita empleando cloruro de dodecilamonio  $1.10^{-4}$  M.  $\Delta$ : empleando cloruro de dodecilamonio  $1.10^{-4}$  M + cloruro cálcico  $1.10^{-2}$  M.  
 (b); O: recuperación de la fluorita empleando dodecil sulfato sódico  $1.10^{-4}$  M.  $\bullet$ : empleando dodecil sulfato sódico  $1.10^{-4}$  M + nitrato de torio  $1.10^{-5}$  M.



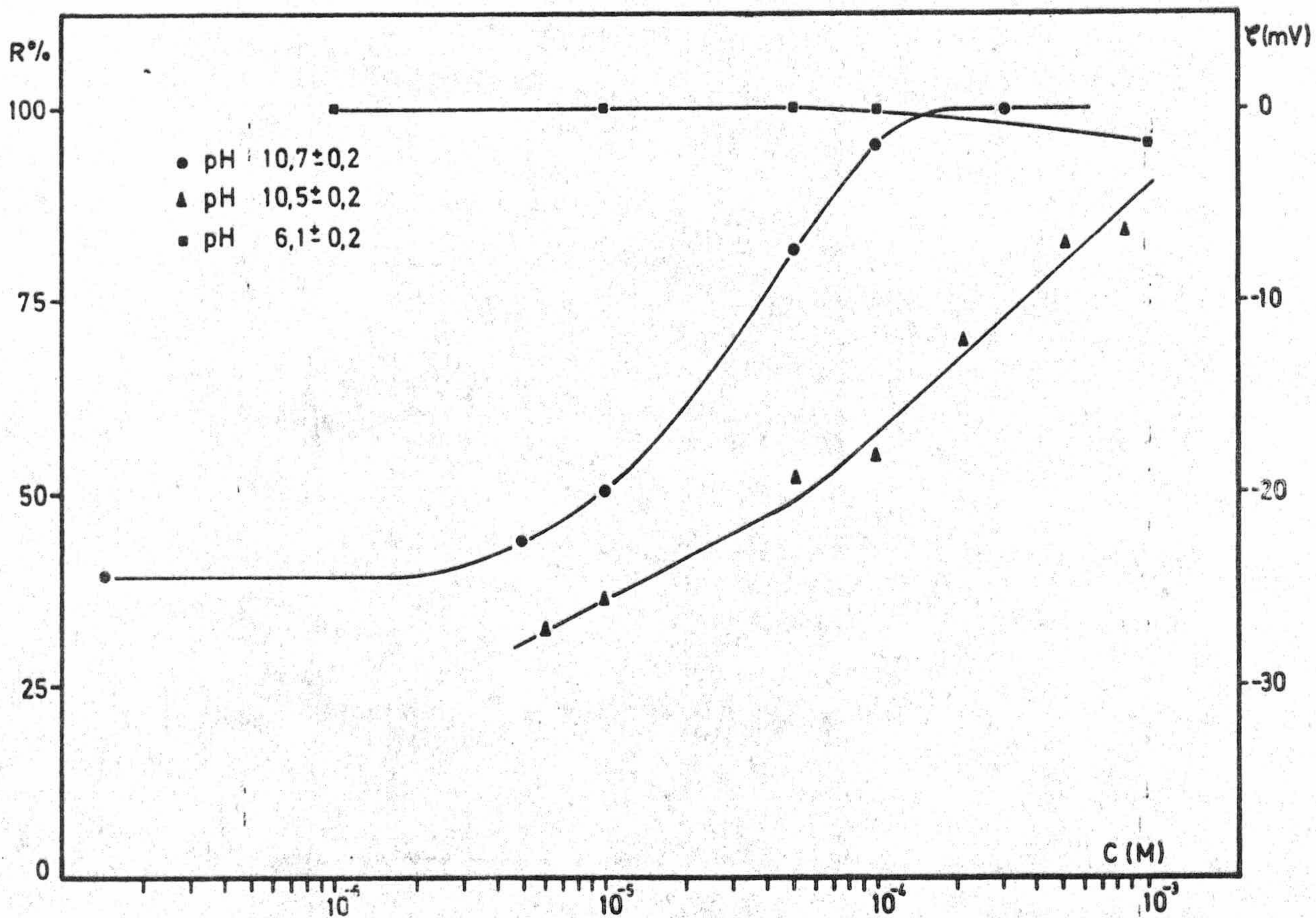


Figura V-8 .- Recuperación empleando DSS  $1 \cdot 10^{-4}$  M +  $Cl_23a$  a concentración variable.  $\Delta$ : potencial zeta a concentración variable de cloruro de bario ( en ausencia de DSS). recuperación empleando DSS  $1 \cdot 10^{-4}$  M + FNa a concentración variable.



estas condiciones, el efecto de la adición de electrolito sobre el potencial zeta es más acusado, permitiendo de ésta manera poner de manifiesto su influencia sobre la recuperación. En este sentido, se observa cómo a medida que se hace menos negativo el potencial zeta, aumenta la recuperación.

#### V.1.4. ENSAYOS DE FLOTACION CON DODECIL SULFONATO SODICO

##### V.1.4.1. INFLUENCIA DEL pH SOBRE LA RECUPERACION

Los resultados obtenidos empleando dodecil sulfonato de sodio como colector se muestran en la figura (V-9) Se observa en ella que, a bajas concentraciones de colector,  $1 \cdot 10^{-6}$  M y  $1 \cdot 10^{-5}$  M la recuperación no es nunca superior al 25%. Para una concentración  $2,5 \cdot 10^{-5}$  M la recuperación es del 95% a pH = 2,25, disminuyendo bruscamente hasta un 34% entre pH = 2,2 y pH = 3,5 para, después de aumentar hasta el 50% a pH = 5, decrecer de forma prácticamente lineal a medida que el pH es cada vez más básico.



Si la concentración es  $1 \cdot 10^{-4}$  M la recuperación se mantiene prácticamente constante en un rango más amplio de pH. La recuperación es del 100% desde pH = 2 hasta el pH = 6,5. Entre pH = 6,5 y pH = 9,5, la recuperación es del 94%. A partir de este pH se produce un descenso de la recuperación hasta un mínimo del 28% a pH = 12.

#### V.1.4.2. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION SOBRE LA RECUPERACION

La relación entre la concentración de dodecil sulfonato de sodio y la recuperación de la fluorita a pH constante se muestra en la figura (V-10), en la que se pone de manifiesto el rápido aumento de la recuperación en un estrecho intervalo de concentraciones.



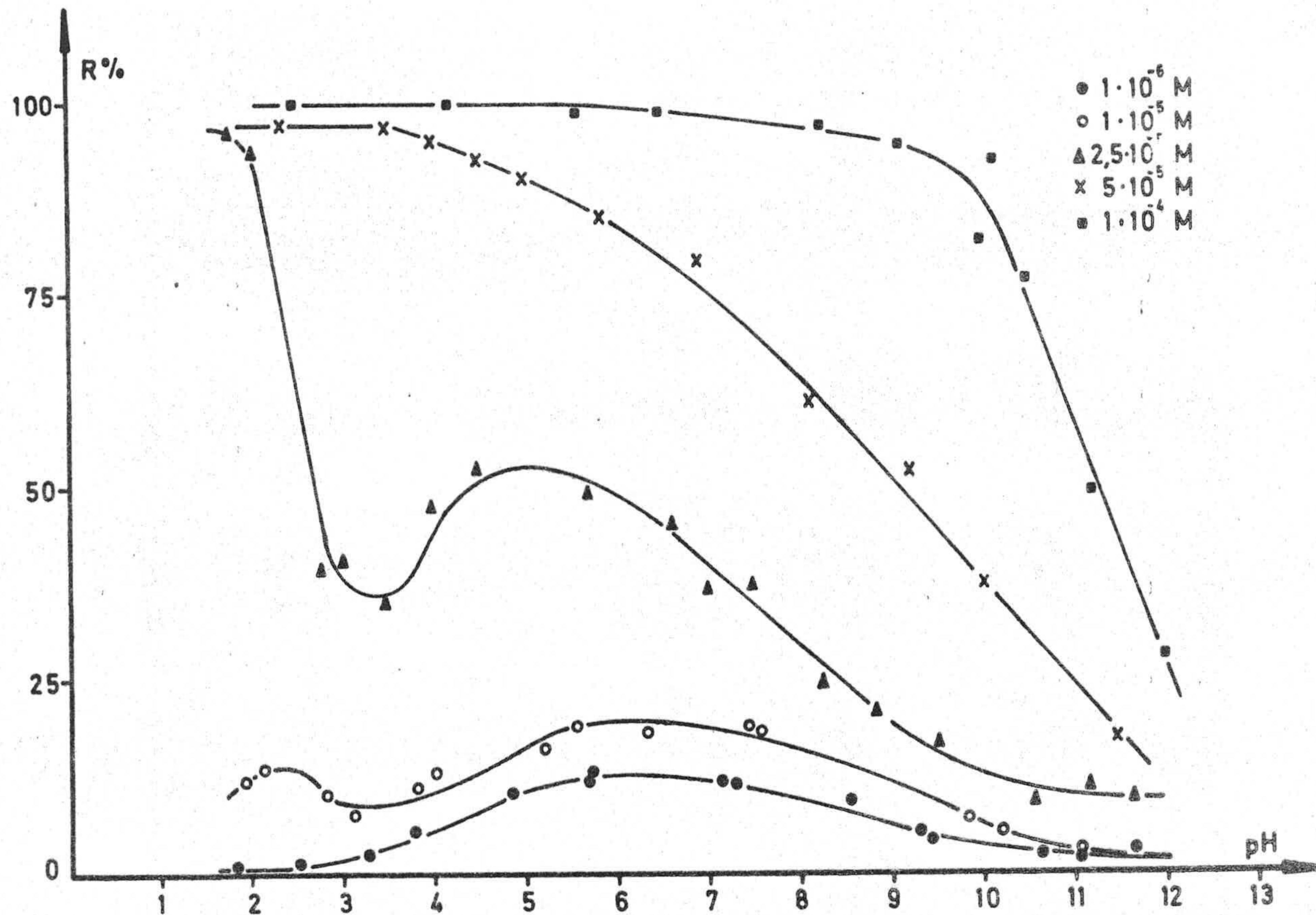


Figura V-9.- Flotación de la fluorita a distintas concentraciones de dodecil sulfonato de sodio, en función del pH.



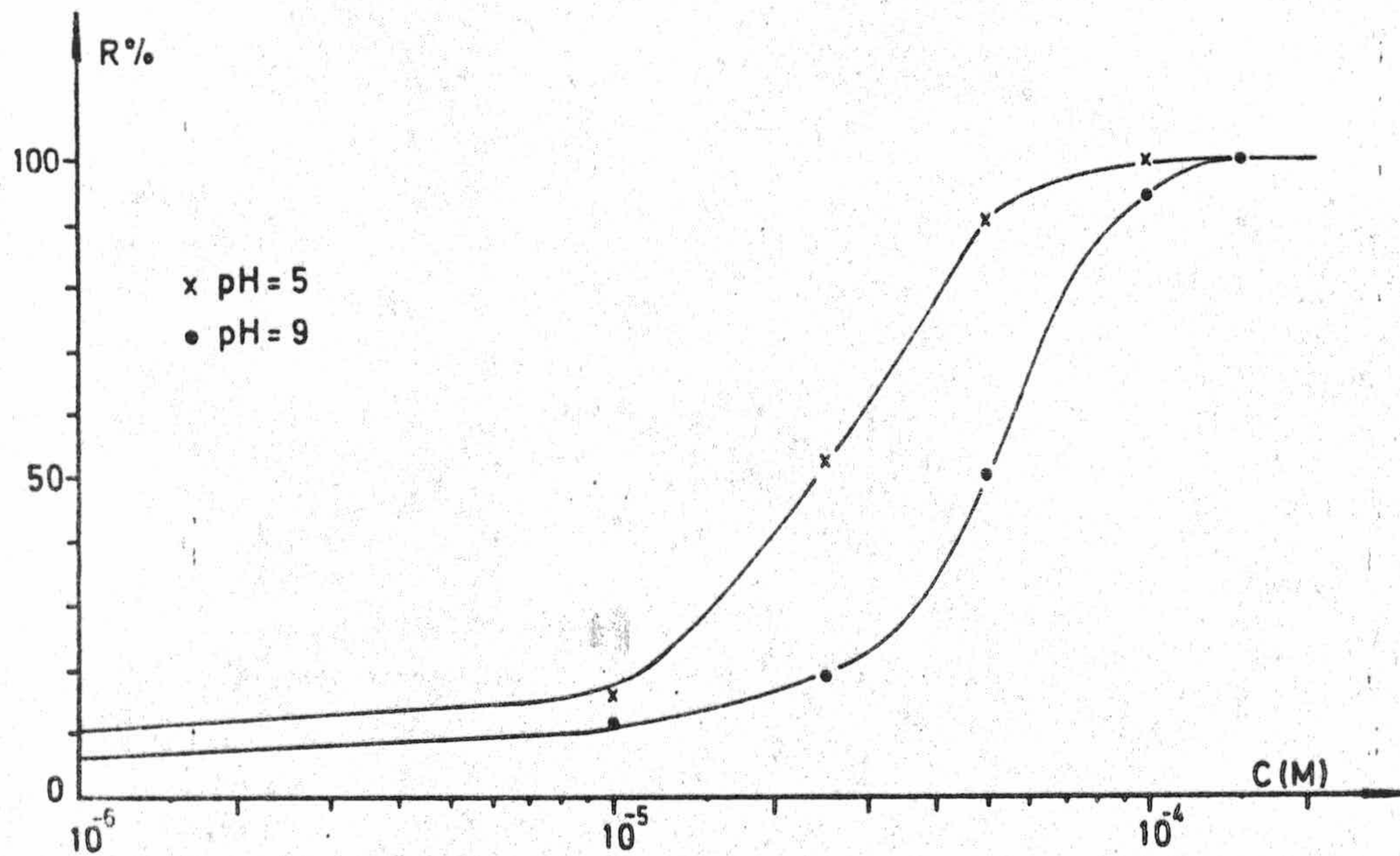


Figura V-10 .- Recuperación de la fluorita, a pH constante, en función de la concentración de dodecil sulfonato de sodio.



### V.1.5. ENSAYOS DE FLOTACION CON OLEATO DE SODIO

#### V.1.5.1. INFLUENCIA DEL pH Y DE LA CONCENTRACION SOBRE LA RECUPERACION

Los resultados que hemos obtenido con este colector, ya clásico en la flotación industrial de la fluorita, se muestran en la figura (V-11). Observese la forma prácticamente simétrica de las curvas de recuperación, en función del pH, en torno al  $\text{pH} = 7,5$ , así como las bajísimas concentraciones de colector necesarias para obtener una recuperación del 100%.  $C = 2 \cdot 10^{-6} \text{M}$ .

La figura (V-12) muestra la dependencia de la recuperación de la fluorita empleando oleato de sodio como colector a  $\text{pH} = 7,5$  y  $\text{pH} = 10$  constantes, poniéndose de manifiesto el rápido aumento de la recuperación en un restringido intervalo de concentraciones.



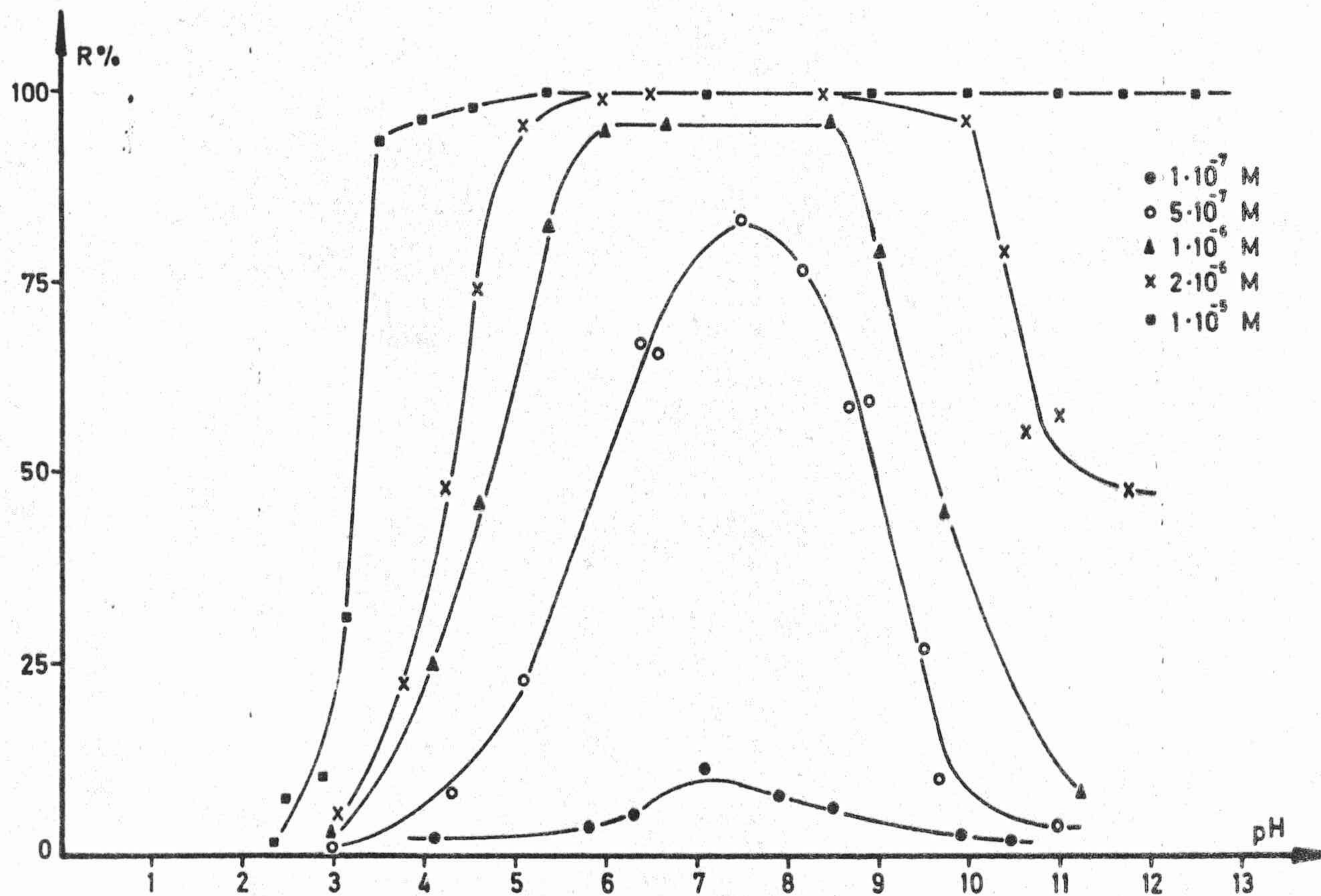


Figura V-11 .- Recuperación de la fluorita a distintas concentraciones de oleato de sodio, en función del pH



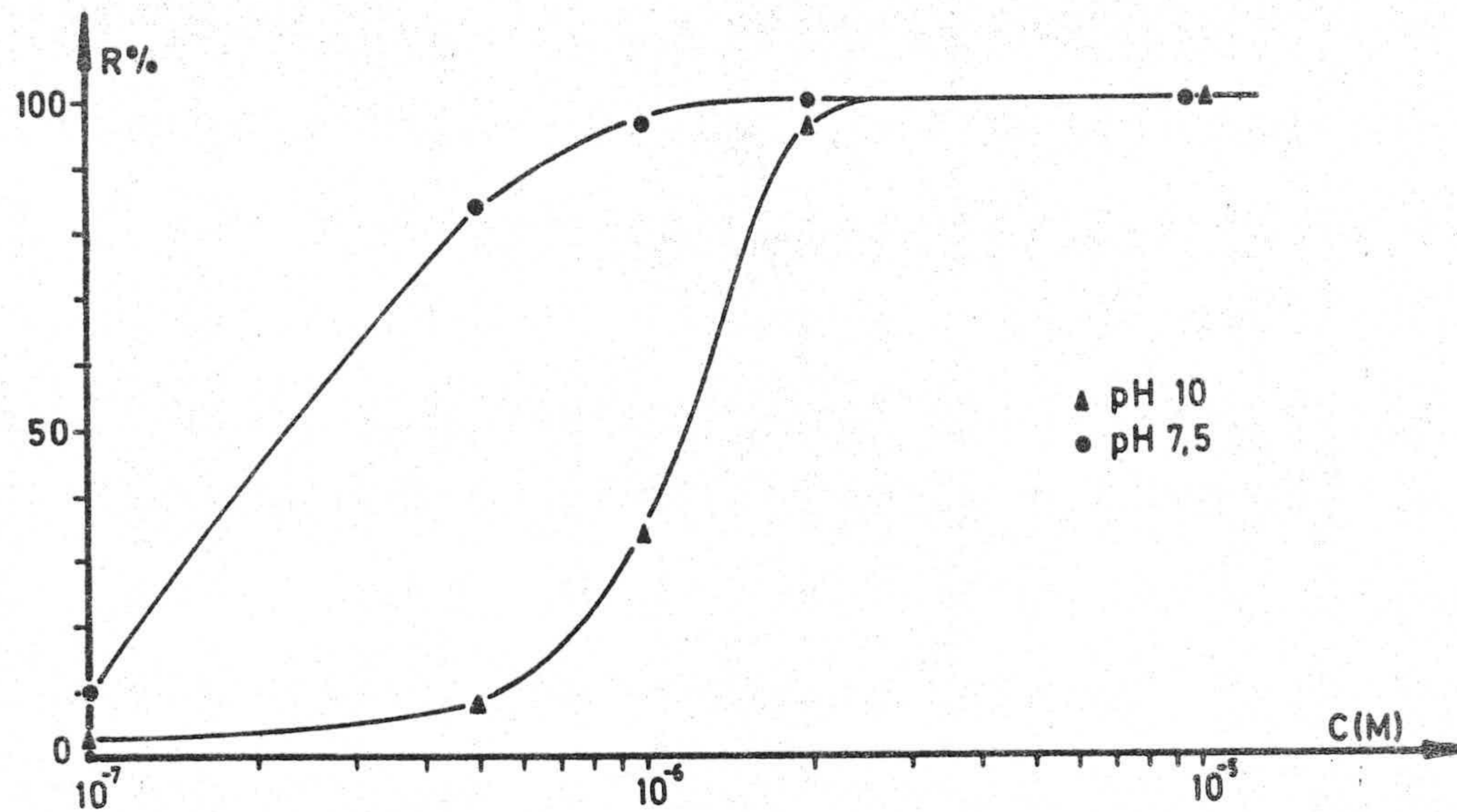


Figura V-12 .- Recuperación de la fluorita a pH constante, en función de la concentración de oleato de sodio.



## V.2. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

En ésta Memoria que presentamos, hemos planteado las experiencias de flotación de la fluorita, no sólo desde el punto de vista de su aplicación práctica, lo cuál solo daría interés técnico a nuestro trabajo, sino como un medio eficaz de examinar la forma en que una serie de variables afectan a este proceso, en el cual las propiedades de interfase juegan un papel tan fundamental.

No se olvide que, en la práctica, la naturaleza de las menas minerales y de las gangas que los acompañan gobiernan, en definitiva, los procesos de interfase, pero que sólo conociendo la naturaleza de las variables que podemos controlar, podemos actuar sobre la eficiencia de los procesos y optimizar los resultados.

En este sentido, hemos ensayado: 1) la naturaleza del colector. 2) El efecto de la longitud de la cadena alquímica. 3) La concentración de colector. 4) El pH del medio. 5) La acción de posibles activadores o depresores de la flotación.



Los resultados de los ensayos de flotación los hemos expresado en función de la concentración inicial de colector, en lugar de en función de la concentración de equilibrio. En los ensayos de flotación de laboratorio, ésta suele ser algo inferior a la inicial, y por ello cabría pensar en que estas diferencias pudieran afectar la interpretación de dichos resultados. Sin embargo, en el caso de los ensayos con tubo Hallimond ( que ha sido ampliamente utilizado en el estudio de la fisicoquímica de la flotación), la superficie total de sólido disponible para la adsorción es muy pequeña, y por ello la concentración de equilibrio es casi idéntica a la inicial.

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

En las figuras (V-1,2 y 3) se muestran los resultados de nuestras experiencias realizadas con los cloruros de decil, dodecil y tetradecilamonio, respectivamente. Estos colectores, han sido sólo esporádicamente empleados en la recuperación de la fluorita por flotación, des-



de que Taggar (1946) y Plante (1947) hicieron sus experiencias. Podemos citar, en este sentido, los trabajos de Roche (1973) empleando sólo cloruro de dodecilamonio y fluorita de diversas procedencias, y los de Joy (1966) con espato fluor y dodecil amina como colector.

A la vista de nuestros resultados se puede asegurar que la recuperación de la fluorita es tanto mayor cuanto mayor es la longitud de la cadena alquílica y mayor es la concentración de colector; esta última dependencia la mostramos en la figura (V-4). La dependencia con la longitud de la cadena es lógica si recordamos que así ocurre también con la adsorción de dichos colectores sobre la superficie ( vease Capítulo IV de esta Memoria) y que ambos fenómenos están correlacionados, C. Gutiérrez (1975). Esta conducta es, por otra parte, general, como afirma P. Somasundaran (1975): " El incremento en la longitud de la cadena de un surfactante incrementa su adsorción en las interfases, favoreciendo la flotación de los minerales".

Según Fuerstenau y col (1964), este incremento en la adsorción y por tanto, en la recuperación, asociado al



efecto debido a la longitud de la cadena es debido a las atracciones laterales entre las especies adsorbidas, para formar agregados bidimensionales en la interfase.

El efecto inducto de la flotación debido a la longitud de la cadena está limitado muy a menudo por la solubilidad, que disminuye con el aumento en la longitud: cuando hay que introducir surfactantes de cadena muy larga en una célula de flotación, hay que hacerlo a través de emulsiones.

La dependencia de la recuperación con el pH (ver figuras antes citadas) es más singular y muestra caracteres comunes a los tres colectores. En primer lugar, la tendencia a flotar más a medida que el pH es más básico (excepto a valores extremos), puede explicarse como debida a la contribución electrostática, ya que la carga superficial se hace cada vez más negativa en estas condiciones. (Ver capítulo IV de esta Memoria). En segundo lugar, con los tres colectores se obtienen máximos de recuperación en la zona de pH comprendida entre 10 y 11; debemos recordar, a este respecto, que a  $\text{pH} = 10,65$ , la concentración de iones  $\text{R-NH}_3^+$  es igual a la de moléculas neutras



( vease capitulo II de esta Memoria), y en estas condiciones ocurren máximos en otras propiedades conectadas con la flotación, como por ejemplo, los angulos de contacto, Smith, R.V. (1973).

A pH demasiado básicos ( a partir de pH = 11, prácticamente), tiene lugar una disminución brusca de la recuperación, tanto más acusada cuanto menor es la longitud de la cadena y la concentración del ión colector. Para Roche (1973), que tambien detectó este efecto, seria debido a la acción depresora de la amina néutra. Nosotros pensamos que además de este efecto. existe el debido a la práctica desaparición de iones presentes, que eran los principales responsables del efecto colector.

En opinión de Plante (1947), sin embargo, los iones  $C_{12}NH_3^+$  son los responsables de la flotación para pH hasta el valor 10 y para pH mayor de 10,6 ambos, iones y moléculas neutras; sin embargo, en opinion de Plante por encima de pH = 10,6 " es la base libre el agente efectivo".

La baja recuperación que se obtiene a bajos valores del pH podemos atribuirle, por una parte, a los valores menos negativos, o positivos, del potencial zeta, y



por otra, como afirman Sutherland y Wark (1955), a la posible competencia de los iones  $H^+$  y  $R-NH_3^+$  por los iones  $F^-$  de la superficie.

Segun Taggar y Arbiter (1946), la flotación de un mineral en presencia de un colector del tipo amina se vé deprimida por la presencia de pequeñas cantidades de un catión que forme con el anión del mineral un compuesto menos soluble que el propio mineral. El fluoruro cálcico es más insoluble que cualquiera de los fluoruros formados con los cationes comunes, por lo que esta teoría no puede ser ensayada para la fluorita; a pesar de ello, Plante (opus cit.) ha encontrado que el  $ClNa$  deprime la fluorita con dodecilamónio como colector, así como el catión  $Cu^{++}$ .

Nosotros hemos investigado uno de los puntos de la teoría de Taggar de la depresión, según la cual, " la presencia en el sistema de un ión común al mineral podría afectar la adsorción del colector, bien por adsorberse preferentemente, o por precipitación del ión colector".

Hemos ensayado la recuperación empleando cloruro de dodecilamónio a una concentración  $1 \cdot 10^{-4}$  M y hemos ob-



servado que no se afecta en absoluto por adición de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  a una concentración  $1 \cdot 10^{-2}$  M. Figura (V-7, a).

Por lo que respecta a la recuperación con colectores aniónicos, hemos elegido la sal sódica del ácido sulfónico por ser éste un compuesto que, excepto por la cabeza polar ( $\text{R}_{12} - \text{SO}_3^-$ ), es idéntico en todo lo demás al cloruro de dodecil amonio, también empleado por nosotros, con lo cual, podemos establecer comparaciones y hacer deducciones respecto al mecanismo de colección.

Junto a éste, hemos utilizado un colector análogo, aunque ligeramente distinto en cuanto a la naturaleza de la cabeza polar se refiere ( $\text{R}_{12} - \text{O} - \text{SO}_3^-$ ), que es la sal sódica del ácido dedecilsulfúrico.

Las figuras (V-9 y 5) muestran los resultados de la flotación empleando ambos colectores, en función del pH y a distintas concentraciones de colector. Como se observa en la figura (V-5), la fluorita flota con lauril sulfato en casi todo el intervalo de pH ensayado, obteniéndose pequeñas recuperaciones sólo para elevados valores del pH y muy pequeñas concentraciones. Wayman (1969) encontró resultados análogos en lo que respecta a la buena



flotabilidad de la fluorita en casi todo el intervalo de pH.

De la observación de las figuras (V-5 y 9) se infiere, además, que los mecanismos que controlan la flotación con ambos colectores deben ser semejantes ( de acuerdo, entonces, con Shergold, 1972), puesto que los resultados cualitativos son semejantes, excepto en la zona de muy débiles pH. Los resultados absolutos de la recuperación obtenida para cada colector segun el pH, son sin embargo, mayores cuando se utiliza dodecil sulfato que cuando se emplea dodecil-sulfonato; esto, unido a su menor coste, lo hacen más apto para su utilización comercial.

En ambos casos, el mecanismo de adsorción debe ser de tipo mixto, pues aunque la formación de un compuesto formado por el dodecil sulfato y los iones calcio de la superficie, Shergold (1972) parece ser el principal mecanismo de la fijación del colector sobre la superficie, y por ende, de su flotabilidad, no podemos despreciar la contribución electrostática, que seria la responsable de que la recuperación fuese disminuyendo a medida que el pH aumenta. Con lo cual tambien aumentará el caracter engetivo de la carga superficial y por ello la repulsión a los iones de colector.



La contribución electrostática podría ser, así mismo, la responsable de la enorme recuperación ( más del 97% ) que se obtiene a pH muy ácidos ( pH menor de 2,5 ), pues en esas condiciones la carga superficial sería de signo opuesto a la del ión colector; el brusco descenso en la recuperación que se observa en la figura (V-5), cuando se utilizan bajas concentraciones, en un estrecho intervalo de pH es, por otra parte, semejante al que se produce en el potencial zeta en el mismo intervalo de pH ( ver apartado IV.2.2.1. de esta Memoria ).

En lo que respecta al efecto de algunos cationes sobre la recuperación empleando dodecil sulfato sódico como colector, hemos ensayado el efecto de la adición de nitrato de torio ( figura V-7, b). Como se observa, éste se comporta como un potente depresor, a pesar de que, como demostramos en un trabajo anterior, F.Gonzalez Caballero (1976), el  $\text{Th}^{4+}$  es capaz de elevar la carga superficial de la fluorita hasta alcanzar valores del potencial zeta del orden de + 90 mV. Un doble mecanismo podría ser el causante de este hecho; por una parte, la formación de dodecil sulfato de torio, compuesto insoluble, según Sutherland



y Wark ( opus cit. pg 250 ), que impediría la fijación del colector sobre la superficie; de otra parte, la aparición de hidróxido de torio desde pH débilmente ácidos ejercería un efecto análogo al anterior. En este sentido Pafitt(1972) describe el efecto de la precipitación de productos de hidrólisis sobre superficies minerales e indica que en disolución acuosa de sulfato de aluminio, una superficie de  $TiO_2$  se recubre completamente de  $Al(OH)_3$  a  $pH = 4,6$ ; por ello es de esperar que, al ser las sales de torio más hidrolizables, éste mismo efecto se produzca a pH algo más bajo, lo que justificaría la disminución en el grado de recuperación entre  $pH = 3$  y  $pH = 3,5$ .

En cuanto a la influencia de los iones  $F^-$  sobre la recuperación, puede observarse que prácticamente son indiferentes en estas condiciones, por cuanto no modifican apreciablemente la flotación.

A los efectos de comparación de resultados que antes indicábamos, en la figura (V-13) mostramos los resultados obtenidos empleando  $R_{12}NH_3Cl$  como colector catiónico y  $R_{12}OSO_3Na$  y  $R_{12}SO_3Na$  como colectores aniónicos. Como se observa existe una extraordinaria simetría en el



comportamiento cuando se utilizan los colectores de estructura semejante, salvo el signo de la cabeza polar; solo se aparta de esta simetría el pronunciado pico que aparece a pH próximos a 11, cuando se utiliza la alquil amina, y que obedece a la hidrólisis del producto, como ya hemos comentado. La forma de las curvas obtenidas con concentraciones  $1.10^{-5}$  M es totalmente simétrica, de manera que el colector aniónico favorece la recuperación en la zona de pH ácidos, mientras que con el catiónico ocurre lo propio en la zona de pH básicos; ello pone de manifiesto la contribución electrostática, por cuanto la carga superficial es cada vez más positiva a medida que disminuye el pH, y viceversa. En el caso de que la naturaleza de la atracción fuese únicamente electrostática, el punto de corte de ambas curvas coincidiría con el punto de carga nula, Cases (1970). El valor al que esto ocurre, en nuestro caso aproximadamente 6,5 es intermedio entre los obtenidos por nosotros empleando tiempos de acondicionamiento distintos.

La flotación con dodecil sulfato, como se observa en la misma figura, aún cuando mantiene la misma pauta de comportamiento en función del pH que con dodecil sulfonato



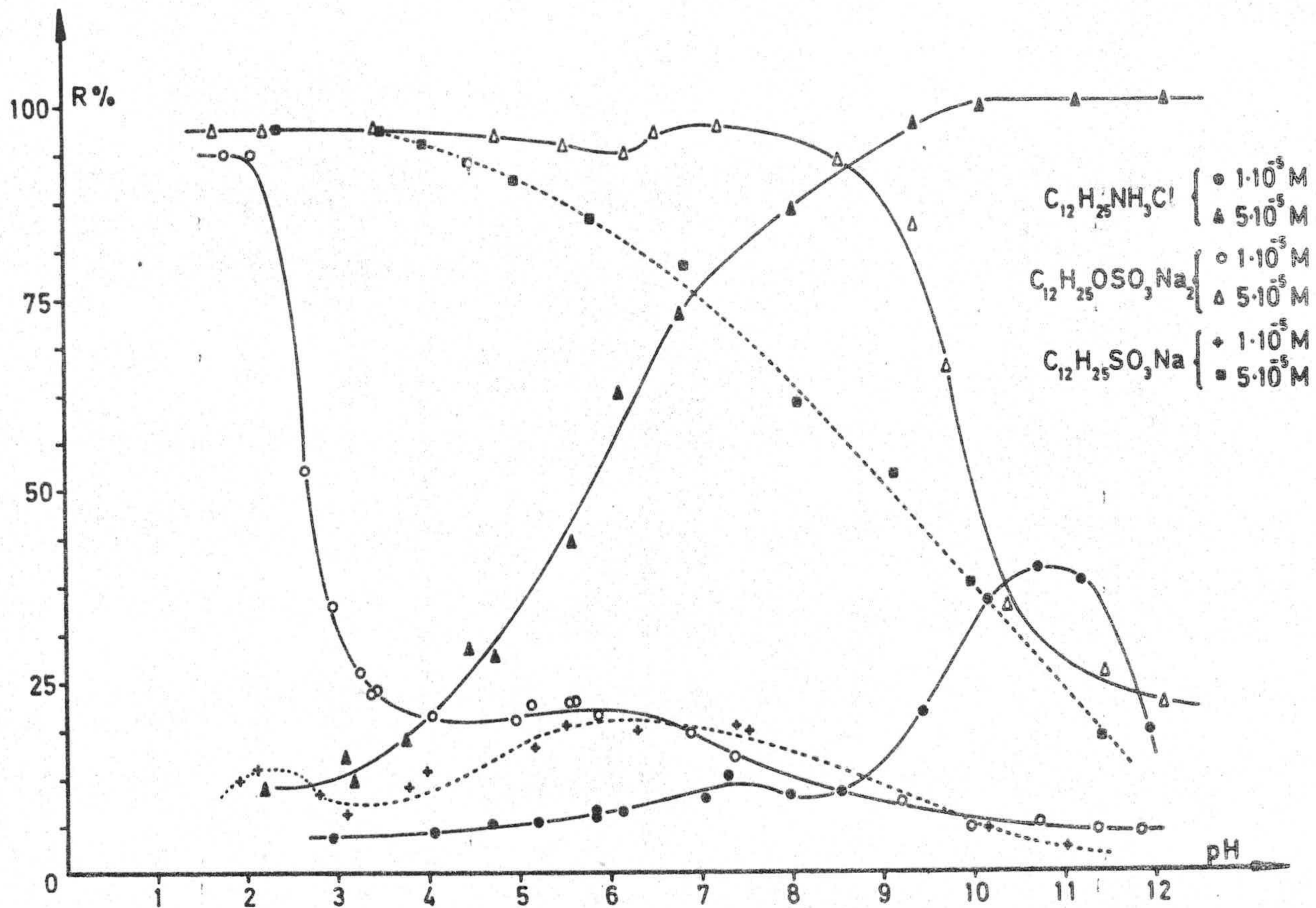


Figura V-13.- Resultados comparativos de la recuperación de la fluorita con colectores aniónicos y catiónicos de igual longitud de cadena.



es mayor, por lo general, indicando con ello la existencia de una mayor afinidad del colector hacia la superficie, quizá debido a una mayor estabilidad del compuesto superficial formado, de acuerdo con la discisión que hemos hecho anteriormente.

Vamos a comentar, para finalizar este capítulo, los resultados obtenidos para la flotación de la fluorita empleando oleato sódico como colector. Figura (V-11). Así como el posible mecanismo de la colección.

Los colectores del tipo ácido graso, o carboxílicos, son los comunmente usados en la flotación de minerales del tipo sal insoluble, tales como la fluorita, barita, shelita, apatito y calcita. En todos los casos, el pH es el principal factor que determina la flotabilidad de la especie mineral, ya que influye, tanto sobre las características superficiales del mineral ( solubilidad, carga eléctrica superficial, etc. ), como sobre la química del adsorbato en disolución, determinando, especialmente su hidrólisis. En el caso del oleato de sodio, disociado totalmente para valores de pH alcalinos, se produce hidrólisis a medida que disminuye el pH, lo que conduce a la formación de ácido oleico, el



cual, debido a su baja solubilidad, puede precipitar en forma de fina dispersión. Por otra parte, se admite Goddard (1968) la formación de especies complejas en el intervalo de valores intermedios de pH debidas a la asociación de moléculas neutras de ácido graso y de iones. Estos complejos conocidos como jabones ácidos, existen en cantidad relativamente importante para valores de pH en torno a 7 y, como afirman Kulkarni y Somasundaran (1975) son mucho más activadores de la superficie que otras formas de oleato.

Nuestros resultados experimentales nos muestran la existencia de una amplia gama de valores de pH (precisamente en torno al valor 7), para los cuales la flotación es del 100%, disminuyendo este intervalo a medida que disminuye la concentración de colector. Para una concentración  $1 \cdot 10^{-6}$  M la recuperación es del 98% para valores del pH comprendidos entre 5,7 y 8,3.

Para concentraciones inferiores, el óptimo de recuperación se sitúa entre 7 y 8, disminuyendo a medida que la concentración de colector es más baja.

Así pues, se pone de manifiesto que la acción conjunta de moléculas neutras y de especies iónicas de colec\_



tor produce una excelente acción colectora; debemos recordar, en este momento, que un mecanismo análogo lo hemos citado para explicar los máximos en la recuperación obtenidos a  $\text{pH} \sim 10,5$  empleando las sales de alquilamonio como colectores: a este  $\text{pH}$  existen aproximadamente el 50% de ambas especies, lo cual, según parece, favorece la flotación. Estas tesis están apoyadas por resultados experimentales análogos obtenidos por Kulkarni y Somasundaran(1975) en la flotación de hematita en función del  $\text{pH}$  empleando distintas concentraciones de oleato; obtienen máximos en la flotación en el rango de  $\text{pH}$  en el que la mitad del oleato está en forma neutra.

En la figura (V-11) observamos que la flotación disminuye rápidamente para valores muy ácidos y muy básicos.

La falta de colección para valores muy básicos y concentraciones pequeñas, podría deberse, por una parte, a la acción competitiva de los iones  $\text{OH}^-$  frente a los iones oleato, que impediría su fijación a la superficie; por otra parte, la carga superficial es fuertemente negativa en estas condiciones, lo cual puede contribuir para favorecer la repulsión superficie-aniones de colector. Recientemente



Kulkarni y Somasundaran (opus cit), han citado la existencia de una fuerte correlación entre la disminución del grado de recubrimiento y recuperación de la hematita con el pH y una disminución análoga de la tensión superficial dinámica de las disoluciones de oleato potásico. Esta correlación podría explicar la falta de colección para valores de pH muy básicos (también sería cierto para valores muy ácidos) aunque desde el punto de vista del mecanismo hubiera que suponer que la flotación está determinada fundamentalmente por la adsorción del colector sobre una interfase gas/disolución, o bien dicha dependencia se mantuviera en el proceso de adsorción en la interfase sólido/líquido.

La rápida caída de la recuperación para bajos valores de pH se puede atribuir a la desaparición progresiva de iones oleato, Plitt y Kim (1974), y a la adsorción de iones  $\text{Cl}^-$  del regulador de pH, que impide la adsorción del colector; también hay que pensar en el aumento de solubilidad de la fluorita, que hace a la superficie inestable y poco apta para fijar los reactivos.

En definitiva, podemos deducir que, en presencia de exceso de colector, la eficacia de la flotación parece



relativamente independiente del pH ( en un amplio margen de valores), mientras que para muy pequeñas concentraciones, la flotación de la fluorita es fuertemente dependiente del pH, existiendo un estrecho margen, comprendido entre 7 y 8 , en el que la flotación es máxima. Ello permite, de una forma indirecta, precisar el valor de la mínima cantidad de colector necesaria para una buena flotación.

Hagamos, finalmente, algunas consideraciones sobre el posible mecanismo de adsorción del oleato sobre la superficie de la fluorita.

Se puede afirmar que, hasta la actualidad, la técnica que ha suministrado más información sobre este tema ha sido la espectroscopía infrarroja, desde que Fench y col.(1954) iniciaron la investigación, sobre el sistema oleato-fluorita. Desde entonces, los trabajos de Peck y Wadsworth (1962-1964), Bahr (1966), Hall (197), Lowell y col. (1974), han demostrado que la formación de un compuesto químico en la superficie de la fluorita, el oleato de calcio, es el responsable directo de su flotación; en particular, este enlace, de origen químico, es lo suficientemente fuerte para vencer las fuerzas de repulsión



electrostática.

Se acepta generalmente el que el ácido oléico y el oleato de sodio se adsorben físicamente sobre la superficie del mineral mediante fuerzas de Van der Waals y de tipo coulombiano, mientras que el oleato cálcico es una especie que resulta sobre la superficie como consecuencia de una reacción química; los minerales que contienen gran cantidad de oleato adsorbido físicamente, o no flotan, o lo hacen muy débilmente, mientras que con una alta proporción de oleato quimisorbido se obtiene un mineral muy hidrófobo y por tanto fácilmente flotable.

En la actualidad aun existe controversia sobre el por qué de estos hechos que, sin embargo, están experimentalmente comprobados. En este sentido Plitt y Kim (1974) han presentado experiencias sobre adsorción de oleato sobre barita; estas experiencias muestran que, a bajos valores del pH, la mayor parte del colector se adsorbe en forma de ácido libre, siendo mínima la densidad de adsorción de la especie en forma iónica; la flotación de barita en función del pH muestra en efecto, un brusco descenso en esta zona de bajos pH, en forma análoga al que hemos obte-



nido empleando nuestra fluorita, lo que confirma la interpretación anteriormente dada. La dependencia de la recuperación con la concentración de oleato puede explicarse, finalmente, admitiendo que, como han demostrado recientemente Gutiérrez e Iskra (1977), cuando la concentración de oleato es baja, la contribución del ácido oléico a la flotación es menor, debido a que éste muestra también una mayor tendencia a adsorberse.



## VI CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación que presentamos, hemos realizado un estudio sobre las propiedades de interfase del sistema fluorita-disolución acuosa, analizando las aplicaciones que se puedan derivar para la flotación de la fluorita mediante diversos tipos de colectores.

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

- 1.- Mediante la técnica de medidas de potencial de flujo se han caracterizado las propiedades electrocinéticas de la fluorita inmersa en distintas disoluciones acuosas.
  - Se han determinado las condiciones idóneas para la flotación de la fluorita.
  - La construcción de isoterms de adsorción nos ha permitido la interpretación de la adsorción así como el cálculo de las energías de interacción puestas en juego. Ello ha necesitado la puesta a punto de los métodos de valoración de los colectores (cromatografía en fase gaseosa en el caso de las sales de



alquilamonio, y colorimetría en el caso del dodecil sulfonato de sodio), así como un dispositivo de termostatación adecuado que evita en gran parte la automolienda.

- 2.- La variación con el tiempo, de la actividad de iones  $F^-$  presentes en una disolución, en contacto con fluorita (granulometría 40-80  $\mu$ ), ha mostrado que la cinética del equilibrio mineral disolución acuosa es lenta, considerandose que al cabo de 48 horas se ha alcanzado significativamente dicho equilibrio.

La cinética de adsorción de las sales de alquilamnio, sin embargo, es mucho más rápida, oscilando en nuestras condiciones experimentales, entre 30 minutos y 6 horas, según sea la longitud de la cadena alquílica y la concentración inicial de colector.

- 3.- Los iones  $H^+$  y  $OH^-$  son los determinantes del potencial, ya que cuando la fluorita se sumerge en agua, su superficie adquiere una carga superficial cuyo signo y cuantía dependen del pH. En el modelo de generación de la carga propuesto se hacen intervenir las reacciones de hidrólisis de los grupos iónicos superficiales, así co-



mo la adsorción de protones en la interfase.

4.- La dependencia del potencial zeta con el pH de la disolución está fuertemente condicionada, a causa de la solubilidad de la fluorita, por el tiempo de acondicionamiento en el medio acuoso. Se han comprobado las drásticas modificaciones experimentadas cuando la fluorita evoluciona hacia el equilibrio con dicho medio, que implican un desplazamiento hacia los valores positivos de la carga superficial. El P.C.N. se desplaza desde el valor 2,2 hasta el 8,4 cuando el tiempo de acondicionamiento es, respectivamente 10 minutos y 48 horas. Este efecto es muy importante en la interpretación de la experiencias de flotación, en las cuales no se suele alcanzar el equilibrio termodinámico.

5.- El efecto sobre el potencial zeta de la adición de electrolitos orgánicos del tipo alquilamonio y alquil sulfato es el de activar la carga superficial por un mecanismo de adsorción específica sobre el plano interior de Helmholtz. En el caso de los cloruros de alquilamonio, este efecto activador se manifiesta en la elevación del potencial zeta



hacia valores más positivos, siendo ello tanto más acusado cuanto mayor es la longitud de la cadena alquílica. En todos los casos se produce una inversión del signo de  $\zeta$ , así como un brusco cambio de pendiente en las graficas  $\zeta/\log C$ , a una determinada concentración, que hemos interpretado como debido a la asociación de moléculas de colector, formando agregados sobre la superficie.

- Los iones dodecil sulfato presentan, así mismo, una elevada afinidad (no electrostática) por la superficie, originando su adición un fuerte descenso de la carga superficial hacia los valores más negativos.

- 6.- Las isotermas de adsorción de los iones alquilamonio sobre la fluorita están formadas por tres zonas rectas cuyas pendientes respectivas son prácticamente independientes de la longitud de la cadena alquílica, y situadas a concentraciones tanto más bajas cuanto mayor es el número de átomos de carbono de la cadena. Las tres isotermas coinciden si se representan en función de las concentraciones relativas a la micelar crítica en cada caso.



- 7.- La existencia de dos zonas rectas de pendiente positiva en las isoterma de adsorción de cloruros de alquilamonio se ha interpretado como debidas a la adsorción del colector sobre dos dominios energéticos claramente diferenciados, según un proceso de condensación sobre superficies heterogéneas ( modelo de Frumkin-Fowler). Esta interpretación es plausible si se tiene en cuenta que existen gran número de planos de exfoliación (1 1 1), con una actividad superficial definida y diferente de la del resto de las superficies de rotura resultantes de la molturación del mineral.
- 8.- En la adsorción de cloruros de alquilamonio el aumento de temperatura se traduce únicamente en un desplazamiento de las isotermas hacia la zona de mayores concentraciones, indicando una disminución de la adsorción; ello implica el que la energía normal de interacción adsorbato-adsorbente disminuye a medida que aumenta la temperatura.



- 9.- Se ha determinado, a partir de las isotermas de adsorción de cloruros de alquilamonio a cada temperatura, la contribución de cada grupo  $\text{CH}_2$  a la energía de interacción lateral, obteniéndose valores ( $\sim 1,16 \text{ kT}$ ) que justifican la condensación del colector sobre cada uno de los dominios homogéneos de la superficie heterogénea. Así mismo se han determinado los términos  $\psi_{a,1}^0$  y  $\psi_0^0$  de la ecuación de Frumkin-Fowler, a  $25^\circ\text{C}$  y a  $40^\circ\text{C}$
- 10.- Los valores correspondientes a la entalpía de adsorción para estos mismos colectores, para cada valor del grado de recubrimiento permiten suponer un mecanismo de adsorción fundamentalmente físico, excepto para grados de recubrimiento del orden de 0,6 a 0,6 en donde la contribución de la afinidad de tipo químico de los iones alquilamonio por la superficie es más acusada.
- 11.- La contribución al cambio de entropía total debida a la formación de las micelas es de  $-19,7 \text{ cal/grado.mol}$  en el caso del dodecilamonio, y  $-17,3 \text{ cal/grado.mol}$  en el del tetradecilamonio. A partir de este estado singular, obtenido para  $\theta = 0,1$ , los valo-



res de  $\overline{\Delta S}$  son negativos, indicando con ello un menor desorden cuando los iones de surfactante se agregan a la superficie. La tendencia creciente hacia valores más negativos, propia de situaciones en las que el ordenamiento sobre la superficie compensa los efectos contrarios, debidos a la desolvatación de las moléculas, se cambia a partir del valor  $\theta = 0,55$ , valor a partir del cual estos últimos efectos son los más importantes, estando el sistema, en conjunto, cada vez más desordenado.

- 12.- La isoterma de adsorción del dodecil sulfonato sódico sobre la fluorita muestra la existencia de dos marchas perfectamente definidas, una para  $\theta < 0,3$  y otra, prácticamente vertical, para valores de  $\theta$  mayores de 0,3. La primera podría deberse a la ocupación de los sitios más energéticos de la superficie del mineral, y la segunda la atribuimos a la condensación tridimensional del colector sobre la superficie. La comparación con la isoterma de adsorción de dodecilamonio a la misma temperatura muestra que la adsorción de éste último colector es menos intensa.



- 13.- El presente estudio confirma la importancia del pH en la determinación de la flotación de un mineral. Las curvas de recuperación, junto con las del potencial zeta, en función del pH, además de las isoterms de adsorción permiten conjuntamente caracterizar la naturaleza de la interacción normal entre la superficie del mineral y el colector considerado.
  
- 14.- La recuperación, mediante flotación, de la fluorita, empleando cloruros de alquilamonio como colectores es tanto mayor cuanto mayor es la longitud de la cadena alquílica y la concentración inicial de colector. El aumento del número de carbonos en la cadena alquílica incrementa su adsorción en la interfase, siendo ésta la causa que favorece la flotación.
  
- 15.- La dependencia de la recuperación con el pH, empleando cloruros de alquilamonio muestra, como característica común a los tres colectores, la tendencia a flotar tanto más cuanto más básico es el pH, con un máximo en la zona de pH en torno al 10,5, a partir del cual se produce una brusca disminución de la



recuperación, tanto más acusada cuanto menor es la longitud de la cadena y la concentración del ión colector.

16.- La adición de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  no modifica la flotación cuando se emplea cloruro de dodecilam<sub>o</sub>nio como colector, a concentración constante  $1.10^{-4}$  M, en todo el intervalo de pH.

17.- En la recuperación de fluorita, el efecto del dodecil sulfato sódico ha resultado ser semejante al ejercido por el dodecil sulfonato de sodio, aunque más acusado, por lo que le hace más apto en su posible utilización comercial. Este efecto colector del dodecil sulfato sódico, en función del pH no es semejante al del sulfonato a pH muy bajos.

El mecanismo que justifica la recuperación con ambos colectores es de tipo mixto, es decir, no se puede despreciar la contribución electrostática, responsable de que la recuperación vaya disminuyendo a medida que el pH aumenta, aunque la formación de un compuesto formado por el dodecil sulfato ( o sulfonato ) y los iones calcio de la superficie parece ser el principal mecanismo de fijación del colector sobre la superficie.

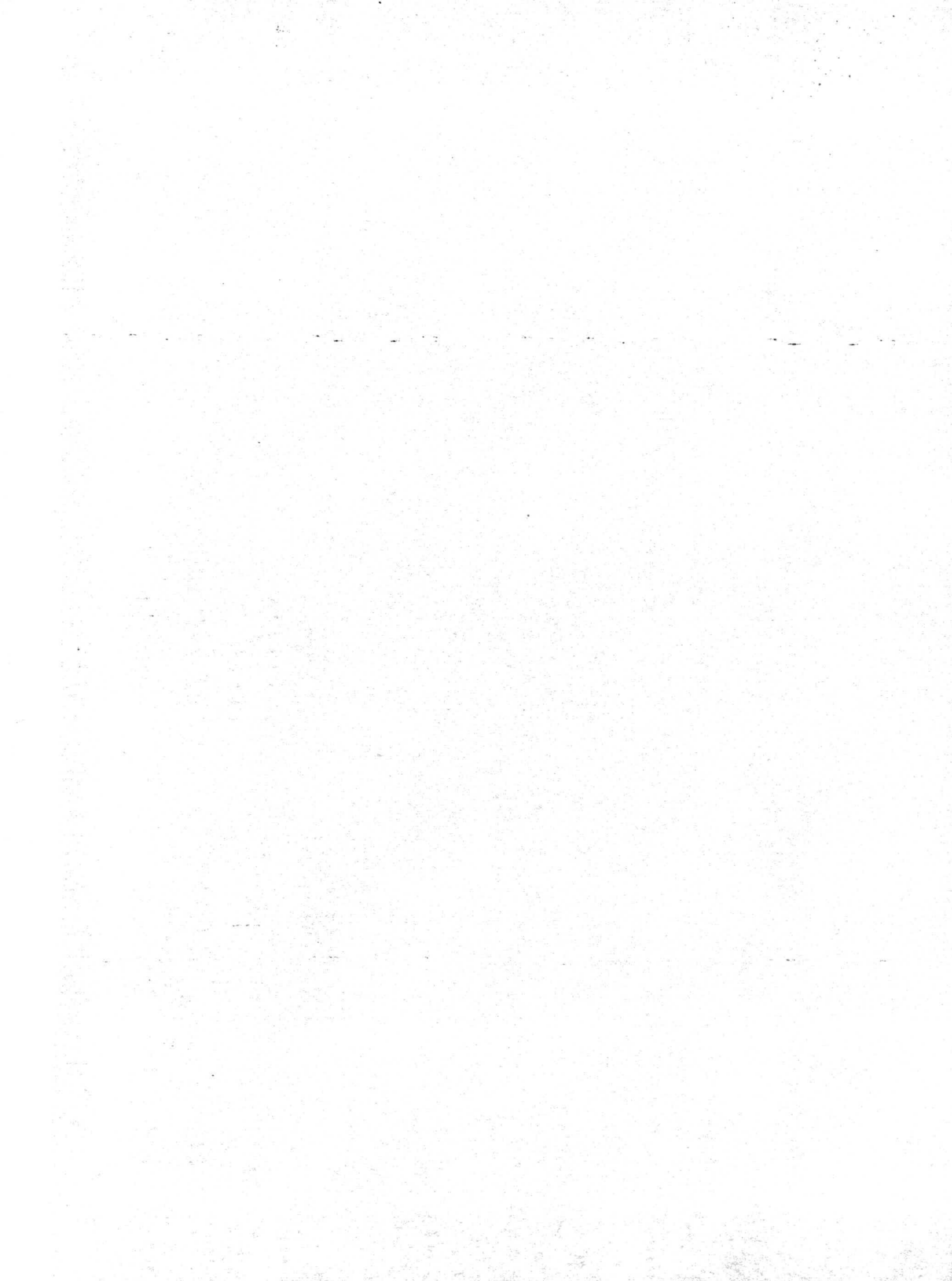


- 18.- Los colectores aniónicos favorecen, en general, la recuperación en la zona de pH ácidos, mientras que los catiónicos hacen lo propio en la zona de pH básico.
  
- 19.- Existe una amplia gama de valores de pH (en torno al valor 7 ), para los cuales la flotación es del 100%, cuando se emplea oleato sódico como colector. Este intervalo disminuye a medida que lo hace la concentración del colector, existiendo un pH óptimo para la flotación situado entre los valores 7 y 8.
  
- 20.- En este trabajo se ha puesto de manifiesto que la acción conjunta de moléculas neutras y de especies iónicas de colector es la responsable de los mejores resultados en la recuperación de la fluorita. Así ocurre cuando se emplean cloruros de alquilamonio a pH en torno al 10,65 y cuando se utilizan disoluciones de oleato sódico en el rango de pH próximo al valor neutro.



21.- La acción colectorora del oleato sódico, o de sus productos de hidrólisis, según sea el pH es muy superior a la de los demás colectores utilizados en este trabajo, ya que se alcanzan recuperaciones mucho más elevadas para igual concentración inicial de colector.







## VII BIBLIOGRAFIA

- ADDERSON, J.E. & TAYLOR, H..- The effect of temperature on the critical micelle concentration of dodecyl pyridinium bromide.  
J. Coll. Sci., 19, 495, (1964)
- AHMED, S.M..- Electrochemical properties of the oxide-solution interface in relation to flotation.  
AIChE Symp. Ser., 71, 24-33, (1975)
- APLAN, F.F. & FUERSTENAU, D.W..- Principles of nonmetallic mineral flotation.  
Froth Flotation, 50th Ann. Vol., The American Institute of Mining Metallurgical and Petroleum Eng. In. N.Y. (1962)
- BALL, B.. & FUERSTENAU, D.W..- Thermodynamics and adsorption behavior in the Quartz-Aqueous surfactant system.  
Disc. of the Trans. Faraday Soc., 52, 361, (1971)
- 3 AHR, A., CLEMENT, M. & SURMATZ, H..- Uber den Einfluss anorganischer und organischer Stoffe auf die Flotation einiger nichtsulfidischer Minerale unter Verwendung von Sammlern des Fettsaurentyps.  
VIIIth. Intern. Min. Dressing Cong. Leningrado (1968)



- BAHR, A., CLEMENT, M. & LUTHER, H..- Über den Einfluss einiger Elektrolyte auf die Flotation von Flussspat mit Natriumoleat.  
ERZMETALL Band XXI, 1, 1, (1968)
- BETTS, J. J., & PETHICA, B. A..- The properties of ionized monolayers. Part 4. Surface fugacities and standard heats of absorption for three alkyl sodium sulphates.  
Trans. Faraday Soc., 56, 1515, (1960)
- BIKERMAN, J. J..- Physical Surfaces.  
Academic Press, N. Y., (1970)
- BLAZY, P. & CASES, J. M..- Coloration sélective des carbonates et traitement des minerais.  
Bull. Soc. Franc. Miner. Crist. LXXVI, 201, (1963)
- BLAZY, P., CASES, J. M., & HOUOT, R..- Comportement physico-chimique différentiel des surfaces de la fluorine et de la barytine.  
C. R. Acad. Sci., 258, 250, (1964)
- BLAZY, P., HOUOT, R. & CASES, J. M..- Recovery and selectivity in treatment of fluorite.  
VIIth. Intern. Min. Proc. Cong. Gordon and Breach, N. Y. (1964)
- BUTLER, J. N..- Ionic Equilibrium. A mathematical approach  
Addison-Wesley Publ. Co. Inc. (1964)



- CARTA, M., CICCUCI, R., DEL FA, C. y otros.- Improvement in electric separation and flotation of energy levels in surface layers.  
Tenth Intern. Min. Proc. Cong., London (1973)
- CASES, J.M.- La détermination du point de charge nulle des nesosilicates en milieu aqueux  
J. Chem. Phys., 64(7-8), 1101, (1967)
- CASES, J.M.- Les phénomènes physicochimiques à l'interface. Application au procédé de la flottation. Thèse Doct. es Sciences, Nancy (1968)
- CASES, J.M.- On the normal interaction between adsorbed species and absorbing surface.  
Trans. AIME, 247, 123, (1970)
- CASES, J.M. & MUTAFTSCHIEV, B.- Adsorption et condensation des chlorures d'alkylamine à l'interface solide-liquide.  
Surf. Sci., 9, 57, (1968)
- CETAMA.- Methodes Statistiques en Chimie Analytique.  
Dunod (1969)
- CHANDER, S. & FUERSTENAU, D.V.- The effect of potassium diethyldithiophosphate on the electrochemical properties of platinum, copper and sulfide in aqueous solutions.  
Electr. Chem. & Interf. Electrochemistry, 56, 217, (1974)



- CHAPMAN, D.- A contribution to the theory of electrocapillarity.  
Philos. Mag. 25, 475, (1913)
- CHOI, H.S.- Correlation of electrochemical phenomena at fluorite-solution interface with floatability of fluorite.  
Can. Met. Quat. 2(4), 405, (1963)
- CLIFFORD, R.K., PURDY, K.L. & MILLER, J.D.- Characterization of sulfide mineral surfaces in froth flotation systems using electron spectroscopy for chemical analysis.  
AICHE Symp. Ser. 71, 138, (1975)
- COOK, M.A., & LAST, A.W.- Theory of oleic acid collector action.  
Bull. Utah Eng. Exp. Station., 47, 1, (1950)
- COOK, M.A.- Hydrophobicity control of surfaces by hydrolytic adsorption.  
J. Coll. Int. Sci., 28, 547, (1968)
- COUCHMAN, P.R. & JESSER, V.A.- On the thermodynamics of surfaces.  
Surf. Sci., 34, 212-224, (1973)
- DAVIES, J.T. & RIDEAL, E.K.- Interfacial Phenomena. Acad. Press, N.Y., (1963)



- DEGOUL, P.- Analysis of alkylamine flotation collector by gas chromatography following solvent extraction separation and trifluoroacetylation.  
Trans. I.M.M. Sec. C 83, 228, (1974)
- DEGOUL, P.- Thermodynamique statistique de l'adsorption sur surfaces hétérogènes. Application a la flotation.  
Dr. Etat Sci. phys. Nancy, (1973)
- DEGOUL, P.- Study of the influence of sites energetic distribution on the shape of an isotherm. Grinding correlation.  
3rd Int. Conf. on the Chemical Thermodynamics, Baden, (1973)
- DE BRUYN, P.L. & AGAR, G.E.- Surface chemistry of flotation.  
Froth Flotation, 50th ann. AIME ed., (1962)
- DOB IAS, B & SPURNY, J.- L'utilisation de quelques alkylsulfates et sulfonates pour la flotation sélective.  $\text{CaF}_2$ - $3\text{BaSO}_4$   
IIIeme Cong. Intern. Détergence. Colonia, (1960)
- DOUGLAS, H.N. & ADAIR, D.- The electrokinetic behavior of mineral in aqueous electrolyte solutions. Part. II Fluorspar.  
Trans. Faraday Soc. 50, 1251, (1954)
- ESPADA, L., JONES, M.N. & PILCHER, G.- Enthalpy of micellization. II. n-dodecyltrimethylammonium bromide.  
J. Chem. Thermodynamics, 2, 1, (1970)
- EVERETT, D.H.- Adsorption and molecular structuring at the solid-liquid interface.  
Israel J. of Chemistry 14, 267-277, (1975)



- EVERETT, D.H..- Thermodynamics of adsorption. II Thermodynamics of monolayers on solids.  
Trans. Faraday Soc. 46, 942, (1950)
- EVERETT, D.H..- Thermodynamics of adsorption. III. Analysis and discussion of experimental data.  
Trans. Faraday Soc. 46, 957, (1950)
- FLOCKHART, B.T. & GRAHAM, H..- Study of dilute aqueous solution of sodium oleate.  
J. Coll. Sci. 8, 105-115 (1953)
- FOVLER, R.H..- Statistical thermodynamics.  
Cambridge, University Press. (1960)
- FRENCH, R.O., WADSWORTH, M.E., COOK, M.A. & CUTLER, I.3..- Application of infrared spectroscopy to studies in surface chemistry.  
J. Phys. Chem.; Ithaca, 58, 805 (1954)
- FRIPIAT, J., CHAUSSIDON, J. et JELLI, A..- Chimie-physique des phénomènes de surface.  
Masson et Cie. Ed. (1971)
- FRUMKIN, A.N..- Die Kapillarkurve der höheren Fettsäuren und die Zustandsgleichung der Oberflächenschicht.  
Z. Phys. Chem., 116, 466, (1925)
- FUERSTENAU, D.W..- Streaming potential studies on quartz.  
Doctor of Sciences Thesis. M.I.T., (1953)
- FUERSTENAU, D.V..- Interfacial processes in mineral-water systems  
22nd Inter. Cong. of Pure. and Applied Chemistry.  
Butterworths, London (1970)



- FUERSTENAU, D.W., HEALY, T.W. & SOMASUNDARAN, P..- The role of the hydrocarbon chain of alkyl collector in flotation  
Trans. A.I.M.E., 229, 321, (1964)
- FUERSTENAU, D.W., METZGER, P.H. & SEELE, G.D..- How to use this modified Hallimond tube for better flotation testing.  
Engineering and Mining Journal, 158(3), 93, (1957)
- FUERSTENAU, D.W. & MODI, H.J..- Streaming potential of corundum in aqueous organic solutions.  
J. Electrochem. Soc., 4, 336, (1959)
- FUERSTENAU, D.W. & Nakamatsu, T..- Effect of pH on the adsorption of sodium dodecanesulphonate at the Alumina-water interface.  
Faraday Disc., 975(59), 157, (1975)
- FUERSTENAU, M.C., GUTIERREZ, G. & ELGILLANI, D.A..- The influence of sodium silicate in non metallic flotation systems.  
Trans. A.I.M.E., 241, 319, (1968)
- GAUDIN, A.M..- Flotation. 2nd. Ed. MacGraw Hill Book Co. (1957)
- GAUDIN, A.M. & FUERSTENAU, D.W..- Quartz flotation with cationic collector.  
Min. Eng., 10, 958, (1955)
- GAUDIN, A.M. & FUERSTENAU, D.W..- Quartz flotation with anionic collectors.  
Min. Eng. 7, 66, (1955)



- GODDARD, E.D., GOLDWASSER, S., GOLLIKERI, G. & KUNG, H.C..- Molecular association in fatty acid-potassium soap system. Adv. in Chem. Series, 84, 67, (1968)
- GONZALEZ CABALLERO, F., PARDO, G. & BRUQUE, J.M..- Zeta potential of fluorite in aqueous solutions of inorganics electrolytes. An. Quimica., 72(4), 345, (1976)
- GONZALEZ CABALLERO, F..- Estudio de los potenciales de flujo y sedimentación. Aplicación a las propiedades electrocinéticas del cuarzo y la fluorita de Sierra Al barrana (Córdoba). Tesis Doctoral, Universidad de Granada, (1974)
- GOIJON, G., CASES, J.M. & MUTAFTSCHIEV, B..- On the adsorption of n-dodecylammonium chloride on the surface of synthetic calcite. J. Coll. I.Sci., 56(3), 587, (1976)
- GUTIERREZ, C. & ISKRA, J..- The action of neutral oleic acid in the flotation of hematite. Int. J. of Min. Proc., 4, 163, (1977)
- GOUY, G..- Sur la fonction électrocapillaire. Ann. Phys. Serie 9, 7, 129, (1917)
- HALL, P.G., LOVELL, V.M. & FINKELSTEIN, N.P..- Adsorption of water vapour on ionic solids containing preadsorbed sodium oleate. Part 1. Calcium fluoride Trans. Faraday Soc., 66, 1520, (1970)



- HALLIMOND, A.F..- Laboratory apparatus for flotation test.  
Mining Magazine, February 1944, pag. 87
- HALSEY, G.D..- Physical adsorption of non uniform surfaces  
J. Chem. Phys., 16, 931, (1948)
- HALSEY, G.D. & CHAMPION, W.H..- Physical adsorption on uniform surfaces.  
J. Phys. Chem., 57, 646, (1953)
- HALSEY, G.D. & SINGLETON, I.H..- The solution of argon in layers of krypton.  
J. Phys. Chem., 58, 1011, (1954)
- HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS.- 57th Ed. CRC Press (1976-77)
- HARRIS, L.B..- Adsorption on a patchwise heterogeneous surface. Mathematical analysis of the step-function approximation to the local isotherm.  
Surf. Sci., 10, 129, (1968)
- HASEGAWA, M. & LOW, M.J.D..- Infrared study of adsorption in situ at the liquid-solid interface. II adsorption of stearic acid on Zinc oxide.  
J. Coll. I. Sci., 29(4), 593, (1969)
- HAYDON, D.A..- The electrical double layer and electrokinetic phenomena.  
Recent Progress in Surface Science Vol 1 pag 94 (1964)
- HELMHOLTZ, H..- Studien über elektrische Grenzschichten.  
Ann. Phys. Chem., 7, 337, (1879)



- HILL, T.L..- Statistical mechanics of multimolecular adsorption.  
J. Phys. Chem., 14(4), 263, (1945)
- HILL, T.L..- Statistical mechanics of multimolecular adsorption.  
II. Localized and mobile adsorption and absorption.  
J. Chem. Phys., 14(7), 441, (1946)
- HILL, T.L..- Statistical mechanics of multimolecular adsorption.  
III. Introductory treatment of horizontal interaction  
Capillary condensation and hysteresis.  
J. Chem. Phys., 15(11), 767, (1947)
- HOUOT, R..- Influence de la solubilité superficielle sur la  
collection aux acides gras.  
C.R. Acad. Sci., 266, 555, (1968)
- HUNTER, R.J. & WRIGHT, H.J.L..- The dependence of electrokinetic  
potential on concentration of electrolyte.  
J. Coll. I. Sci., 37(3), 564, (1971)
- ISKRA, J. & GUTIERREZ, C..- Influence of quebracho on the flo-  
tation of fluorite, calcite, hematite and quartz with  
oleate as collector.  
Trans. I.M.M., 82, C73, (1973)
- IWASAKI, I & De BRUYN, P.L..- The electrochemical double layer  
on the silver sulfide at pH 4,7. I In the absence of  
specific adsorption.  
J. Phys. Chem., 62, 594, (1961)
- JONES, J.H..- General colorimetric method for determination of  
small quantities of sulfonated or sulfated surface  
active compounds.  
J. Assoc. Agr. Chem., 28, 398, (1945)



- JONES, M.N., PILCHER, G. & ESPADA, L..- Enthalpy of micellization. III. Sodium n-dodecylsulphate and n-dodecyltrimethylammonium bromide in aqueous urea. J. Chem Thermodynamics., 2(3), 333, (1970)
- JOY, A.S., MANSER, R.M., LLOYD, K & WATSON, D..- Flotation of silicates. 2. Adsorption of ions on feldspar in relation to its flotation response. Trans.I.M.M. Sec. C, 75, 81, (1966)
- KOSSEL, W..-Nachr. Gess. Wiss. Gottingen. Math. Phys. Klasse 135 ,(1927)
- KLEVENS, H.B..- Structure and aggregation in dilute solutions of surface active agents. J. Am. Oil Chemist. Soc., 30, 74, (1953)
- KRUYT, H.R..- Colloid Science. Elsevier Pub. Co. N.Y. (1952)
- KULKARNI, R.D. & SOMASUNDARAN, P..- Kinetics of oleate adsorption at the liquid-air interface and its role in hematite flotation. AICHE Symp. Ser., 71, 124, (1975)
- LAFFITTE, M. & ROUQUEROL, J..- Intérêt comparé des calorimétries d'adsorption et d'immersion dans l'étude des solides divisés. Bull. Soc. Chim. Fr., 3335, 145, (1970)
- LETOQUART, C., ROUQUEROL, F et ROUQUEROL, J..- Les chaleurs d'adsorption: expression des chaleurs d'adsorption physique, en termes d'énergie interne, à partir des données expérimentales. J. Chimie Physique, n°3, 559, (1973)



- LI, H.C. & DE BRUYN, P.L..- Electrokinetic and adsorption studies on quartz.  
Surf. Sci., 5, 203-220, (1966)
- LOVELL, V.N., GOLLD, L.A. & FINKELSTEIN, N.P..- Infrared studies of adsorption of oleate species on calcium fluoride  
Int. J. Min. Proc., 1, 183, (1974)
- LOW, M.J.D. & HASEGAWA, M..- An infrared method for studying adsorption in situ at the liquid-solid interface.  
J. Coll. I. Sci., 26, 95, (1968)
- MACKENZIE, J.M.V..- Zeta potential studies in mineral processing: measurement, techniques and applications.  
Min. Sci. Eng., 3(3), 25-43, (1971)
- MARSHALL, K. & ROCHESTER, C.H..- Infrared studies of adsorption at the solid-liquid interface.  
Faraday Dis., 59, 117, (1975)
- MATIJEVIC, E..- Surface and Colloid Science. John Wiley & Sons N.Y. (1974)
- MILLER, J.D. & HISKEY, J.B..- Electrokinetic behavior of fluorite as influenced by surface carbonation.  
J. Coll. I. Sci., 41(3), 567, (1972)
- MOLYNEUX, P., RHODES, C.T. & SWARBRICK, J..- Thermodynamics of micellization of n-alkyl betaines.  
Trans. Faraday Soc., 61, 1043, (1965)
- MUKERJEE, P. & MYSELS, K.J..- Critical micelle concentrations of aqueous surfactant systems.  
N.B.S. 36 (Feb. 1971)



- OSSEO-ASARE, K. & FUERSTENAU, D.V..- Sulfonate adsorption and wetting behavior at solid-liquid (water) interface  
Croata Cimica Acta, 45, 149, (1973)
- PARDO, G., GONZALEZ CABALLERO, F. y BRUQUE, J.M..- Mecanica Paraninfo Ed. (1975)
- PARFITT, G.D..- Precipitation of hidrilysis products on to oxide surface.  
Croata Cimica Acta, 45, 189, (1973)
- PARKS, G.A..- The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems.  
Chem. Rev., 65, 177, (1965)
- PARSONS, R..- Thermodynamics of adsorption in ionic systems.  
Can. J. Chem., 37, 308, (1959)
- PAULING, L..- The nature of the chemical bond. Cornell Univ. Press., (1960)
- PECK, A.S. & WADSWORTH, M.E..- Infrared study of the depression effect of fluoride, sulphate and chloride on the chemisorption of oleate on fluorite and barite.  
Int. Miner. Proc. Congr. 7th N.Y. (1964) Gordon & Breach, 1, 259, (1964)
- PHILLIPPOFF, W.J..- Micelles and X-rays.  
J. Coll. Sci., 5, 169, (1950)
- PHILLIPS, J.N..- The energetics of micelle formation.  
Trans. Faraday Soc., 51, 561, (1955)



- PILCHER, G, JONES, M.N. & ESPADA, L..-Enthalpy of micellization  
I. Sodium n-dodecylsulfate.  
J. Chem. Therm., 1(1), 381, (1969)
- PLANTE, E.C..- The flotation of fluorite.  
Mining Technology. Trans. AIME, 183, 126, (1944)
- PLITT, L.R. & KIN, M.K..- Adsorption mechanism of fatty acid  
collectors on barite.  
Trans. AIME, 256, 188, (1974)
- PREDALI, J.J..- Thèses Dr. Sciences Physiques. Nancy (1971)
- PREDALI, J.J..- Carbonates flotation with salts of fatty acids.  
Trans. IMM, Sec. C, 140, (1969)
- PREDALI, J. & CASES, J.M..-Thermodynamics of adsorption.  
10th. Intr. Min. Proc. Congress. paper 33 London (1973)
- RALSTON, A.W. & HOERR, C.N..- Studies on high molecular weight  
aliphatic amines and their salts. VI. Electrical con-  
ductivities of aqueous solutions of the hydrochlorides  
of octyl, decyl, tetradecyl and hexadecylamines.  
J. Amer. Chem.Soc., 64, 772, (1942)
- RANGARAJAN, S.K..- Adsorption isotherms-A critique. II The  $A\theta^2$   
approach and the functional expansion.  
Electro. Chem. and Intr. Electrochem. 57, 1, (1975)
- RAO, B.V.P..- A study of the effect of point defects on electro-  
kinetic phenomena as they control the flotability of  
calcium fluoride.  
Ph. D. Thesis, Pennsylvania State University, (1967)



- ROCHE, M..- Caracterisation de l'etat de surface des fluorines at application a la flotation des minerais de fluorine du district du Tarn ( Montroc - Le Burc)  
Thèse Doct. es Sciences, Nancy, (1973)
- ROGER, J..- Principles of sulphide mineral flotation.  
50th Ann. Vol. A.I.M.E. Ed. N.Y. (1962)
- ROSENGARD, A..- Probabilités et statistique en recherche scientifique. Dunod Ed. (1972)
- ROUQUEROL, J..- Aspects de l'evolutions recente de la thrmodynamique des interfaces.  
J. Pure Appl. Chem., 47, 315, (1976)
- ROQUEUROL, J., PARTYKA, S. & ROQUEROL, F..- Calorimetric evidence for a bidimensional phase change in the monolayers of nitrogen or argon adsorbed on graphite at 77 K.
- SHERGOLD, H.L..- Infrared study of adsorption of sodium dodecyl sulphate by calcium fluoride (fluorite)  
Trans. Mining. Metallurgy Sec. C., 81, 148, (1972)
- SHINODA, K & col..- Colloidal Surfactans. Academic Press (1963)
- SHINODA, K..- The effect of alcohols on the critical micelle concentrations of fatty acid soaps and the critical micelle concentration of soap mixtures.  
J. Phys. Chem., 58, 1136, (1954)
- SHINODA, K. & HUTCHISON, E..- Pseudo-phase separation model for thermodynamic calculations on micellar solutions.  
J. Phys. Chem., 66, 577, (1962)



- SMANI, M.S..- These Doc. es Sciences Phys., Nancy (1973)
- SMITH, R.W..- Effect of amine structure in cationic flotation of quartz.  
Trans. A.I.M.E., 254, 353, (1973)
- SMITH, R.W..- Coadsorption of dodecylamine ion and molecule on quartz.  
Trans. A.I.M.E., 226, 427, (1963)
- SOMASUNDARAN, P..- Interfacial chemistry of particulate flotation.  
A.I.C.H.E. Symp. Ser., 71, 1, (1975)
- SOMASUNDARAN, P. & FUERSTENAU, D.W..- Heat and entropy of adsorption and association of long-chain surfactants at the Alumina-aqueous solution interface.  
Soc. Min. Eng. AIME, 252, 276, (1972)
- SOMASUNDARAN, P., HEALY, T.W. & FUERSTENAU, D.W..- Surfactant adsorption at the solid-liquid interface. Dependence of mechanism on chain length.  
J. Phys. Chem., 68, 3562, (1964)
- STIGTER, D. & OVERBEEK, J..- The energetics of highly charged spherical micelles and their size distribution as applied to sodium lauryl sulphate.  
Proc. Second Intern. Congr. Surface Activity. London 1, 311, (1957).
- STRANSKI, W & KAISCHEV..- Z. Phys. Chem., 26, 100, (1928)



- SUTHERLAND, K. L. & WARK, I. J. - Principles of flotation. Australian Inst. Min. Met. Melbourne (1955)
- TAGGART, A. F. & ARBITER, N. - Trans. A.I.M.E., 169, 266, (1944)
- VAN LIER, J. A., DE BRUYN, P. L. & OVERBEEK, J. - The solubility of quartz.  
J. Phys. Chem., 64, 1675, (1960)
- JAYMAN, R. A. - Flotability of twenty-one non-metallic minerals.  
Tech. Bull. Mines. Branch. Can, TB 108, 51, (1969)
- YOPPS, J. A. & FUERSTENAU, D. J. - The zero point of charge of alpha-alumina.  
J. Coll. Sci., 19, 61, (1964)
- ZETTLEMOYER, A. C. - Immersional wetting of solid surfaces.  
Ind. Eng. Chem., 57(2), 27, (1965)





Biblioteca Universitaria de Granada



**01053418**