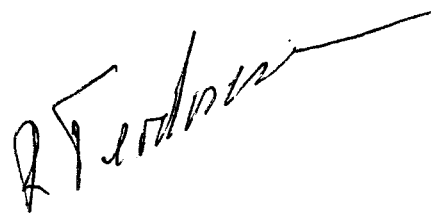


8. MECANISMOS DE ACTIVACION EN LA FLOTACION
DE MALAQUITA POR SULFIDIZACION

por

Heriberto Bustamante
Sergio Castro



Departamento Metalurgia Extractiva
Universidad de Concepción
Concepción, CHILE.

Apresentado no II Encontro Nacional de Tratamento de
Minérios e Hidrometalurgia. 23-24 Maio, 1974.
Centro de Tecnologia. COPPE/UFRJ - ILHA DO FUNDAO-
RIO DE JANEIRO.



INTRODUCCION

La malaquita es un carbonato básico de cobre, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, que habitualmente se beneficia a través de procesos hidrometalúrgicos. Investigaciones de flotación llevadas a efecto por Gaudin y Schuhmann^{/1/}, han demostrado que el AmX se adsorbe extensamente sobre la malaquita y sugieren que la deficiente flotación se debería, no a falta de adsorción, sino más bien, a poca adherencia del film del colector. Esta inestabilidad del xantato que precipita sobre la superficie del mineral, fue observada también por Prosser y Wright^{/2/} quienes lo atribuyeron a un efecto mecánico de atricción entre partículas.

Sin embargo, es posible conseguir una flotación adecuada activando la malaquita por sulfidización en medio acuoso, previa a la flotación con xantatos^{/3/}; se ha demostrado también que la adición del Na_2S en etapas, mejora notablemente la eficiencia del proceso^{/4,5/}.

Los iones HS en exceso actúan como depresores^{/6,7,8/}. En este sentido, los autores Soto y Laskowski^{/9/} han encontrado que el exceso de sulfuro de sodio puede eliminarse por aireación de la pulpa, recuperándose de esta forma la flotabilidad. Para explicar este fenómeno sugieren la participación de un mecanismo químico de catálisis heterogénea.

En el presente trabajo se investigan los mecanismos de activación de malaquita por sulfidización, poniendo especial énfasis en las interacciones dixantógeno-superficie mineral.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y Reactivos

Se usó una muestra de malaquita de 88.8% de pureza. Se obtuvo seleccionando a mano trozos de un mineral de alta ley;

la molienda se hizo en un mortero de porcelana y se tomó la fracción -65 + 200 mallas. Las especies minerales de la ganga, entre ellas cuarzo y especularita se eliminaron mediante un separador magnético CARPCO; enseguida la muestra se pasó por mesa vibratoria. Fue cuidadosamente deslamada por sucesivas decantaciones en agua destilada y posteriormente secada en una estufa a 40°C.

Amil-xantato: Se usó amil-xantato de potasio purificado por recristalización en acetona y precipitación con éter etílico. Este lavado se repitió periódicamente, chequeando cada vez su pureza mediante espectrometría ultra-violeta.

Dixantógeno: Amil-dixantógeno se preparó por oxidación de amil-xantato con solución de yodo y extracción con éter etílico. El espectro U.V. tomado en cloroformo coincide con el publicado por Patel et al.^{/10/}.

Sulfuro de Sodio: Se usó $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ de grado analítico.

Técnicas Experimentales:

Medidas de Adsorción de xantato: La cantidad de xantato consumida por malaquita, se midió en un espectrofotómetro Carl Zeiss en la banda de 301 μ . En cada experiencia se tomó un gramo de mineral y 100 ml de solución. Especial cuidado se tuvo con las condiciones de agitación; se empleó un agitador con paleta de vidrio a una velocidad constante y suficientemente alta para mantener siempre todo el material disperso, evitando así, efectos difusivos. Las sulfidizaciones se hicieron con 100 ml de solución de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, durante 5 min. manteniendo siempre un pH de 11 y una agitación constante. Luego se elimina el exceso de solución sulfidizante y el producto se lava repetidas veces con agua destilada y se procede después en la forma ya descrita.

Pruebas de Flotación: Las experiencias de flotación se realizaron con la fracción -65 + 200 mallas en un tubo de Hallimond con placa porosa. El acondicionamiento se hizo en las mismas condiciones descritas para las medidas de adsorción, enseguida se

trasladó al tubo Hallimond y se flotó durante un minuto, con un flujo constante de 40 cc/min.

Adsorción de Dixantógeno: Se preparó una fina emulsión de 30 mg/l, agitando 2 horas, a temperatura constante, en un emulsificador ULTRA-TURRAX. Especial cuidado se tuvo con la coalescencia, evitando variaciones en el tamaño de las gotas, manteniendo una agitación periódica del sistema. Un volumen de 100 ml de esta emulsión, se ponen en contacto con 1 g. de mineral y se agita durante 5 min.; a continuación se decanta el mineral, se elimina el sobrenadante y el sólido se lava suavemente con agua destilada. Ahora se procede a extraer el DX adsorbido, con alcohol absoluto y se determina la concentración de DX por espectrometría en la banda de 245 mu.

RESULTADOS

Tanto malaquita natural como malaquita sulfidizada pueden consumir totalmente el xantato presente en una solución acuosa; la velocidad del proceso depende del pH de acondicionamiento y de la concentración inicial de xantato, como se puede apreciar en la Fig.1.

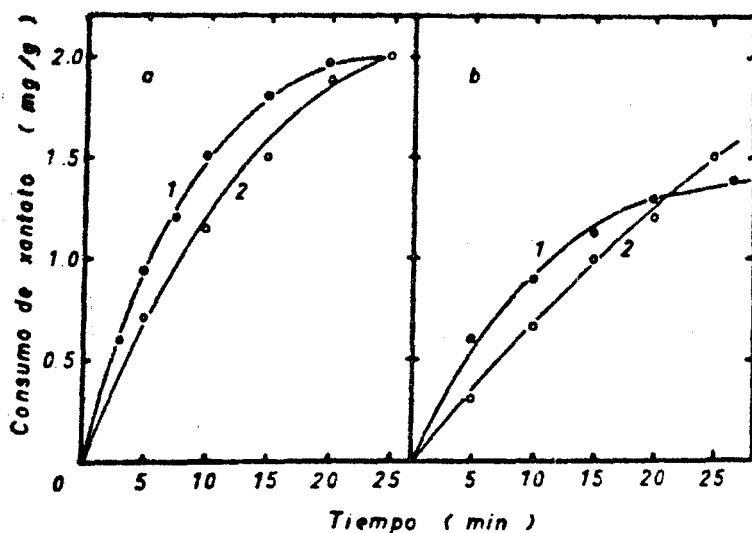


Fig.1. Efecto del pH sobre la cinética de consumo de AmX en malaquita natural, en malaquita sulfidizada con 200 mg/l de Na_2S .
a) pH 8. Curva 1, malaquita natural; curva 2, malaquita sulfidizada.
b) pH 11. Curva 1, malaquita sulfidizada; curva 2, malaquita natural.

De los resultados presentados en la Fig.2 se puede concluir además, que cuando se trata de malaquita sulfidizada es necesario considerar la concentración de Na_2S empleada en dicho tratamiento. Siempre que eliminemos por lavado el exceso de sulfuro de sodio mientras mayor es la concentración inicial, mayor es el grado de sulfidización y más rápida la cinética de consumo de xantato. En otras palabras, para el mismo tiempo de acondicionamiento se adsorbe más colector sobre la especie sulfidizada que sobre la correspondiente especie natural (esto es válido para concentraciones superiores a 600 ppm de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).

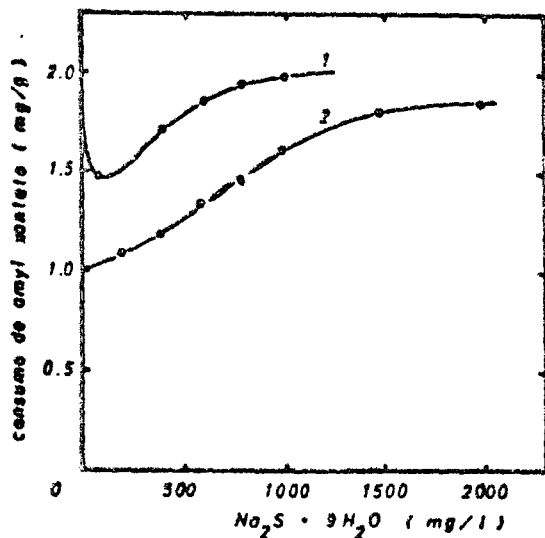


Fig.2. Efecto del Na_2S sobre el consumo de amil-xantato. Curva 1, 15 min. de acondicionamiento a pH 8; curva 2, 15 min. de acondicionamiento a pH 11.

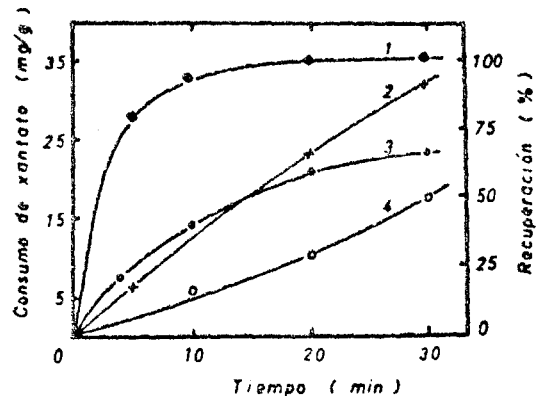


Fig. 3. Cinética de flotación y de consumo de AmX sobre malaquita natural y sulfidizada. Concentración de AmX: 50 mg/l; concentración de Na_2S : 1 g/l; acondicionamiento pH 11. Curva 1, flotación de malaquita sulfidizada; curva 2, consumo de AmX por malaquita sulfidizada; curva 3, flotación de malaquita natural; curva 4, consumo de AmX por malaquita natural.

Como se deduce de los resultados que se muestran en la Fig.3, para el caso de malaquita, no se encuentra una relación directa entre consumo de xantato y flotación. Sobre la especie natural, cuando aumentamos el tiempo de acondicionamiento, aumenta paralelamente la adsorción y la flotación; sin embargo esta

tendencia no es absoluta, puesto que una malaquita sulfidada incluso con consumos notablemente menores, puede alcanzar el mismo % de flotación.

Para estudiar la afinidad entre malaquita y dixantógeno se preparó una fina emulsión acuosa y se hicieron experiencias de adsorción y flotación en tubo de Hallimond. Los resultados se muestran en la Fig. 4, donde puede observarse claramente la perfecta correlación que existe entre activación en presencia de AmX y de AmDX, es decir, una malaquita que no es flotable con xantato ni con dixantógeno; después de sulfidizarse se activa, en ambos casos, con la misma dosis óptima de Na_2S . Así también en la curva 3, de la misma figura, se demuestra que paralelamente, existe un aumento en la adsorción de dixantógeno.

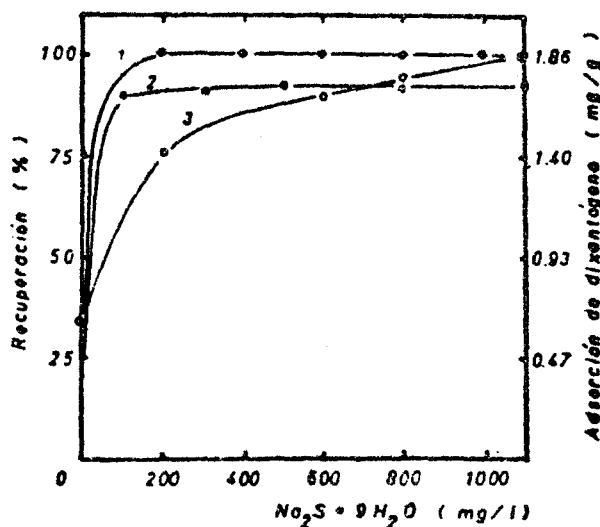


Fig.4. Efecto del Na_2S sobre la adsorción de AmDX y sobre la flotación con emulsiones de AmDX y soluciones de AmX. Acondicionamiento, 5 min. a pH 8. Curva 1, flotación con emulsiones de AmDX; curva 2, flotación con soluciones de 20 mg/l de AmX; curva 3, adsorción de AmDX.

La Fig.5 presenta un mapa de isoflotación (80%), donde se pone de manifiesto que se puede obtener la misma flotación, con consumos de colector notablemente distintos; dependiendo del pH de acondicionamiento y del grado de sulfidización. Sin embargo, estas no son las únicas variables; un parámetro de gran importancia es la concentración inicial de xantato, mientras más alta sea ésta, menor es el consumo de xantato requerido para lograr la misma flotación.

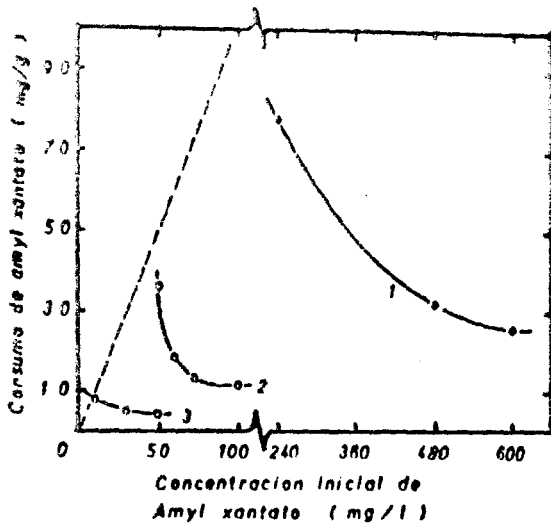


Fig. 5. Mapa de isoflotación (80%). Curva 1, malaquita natural acondicionada a pH 11; curva 2, malaquita natural acondicionada a pH 8; curva 3, malaquita sulfidizada con 1 g/l de Na_2S y acondicionada con AmX a pH 8.

DISCUSION

En general en el estudio de las interacciones colector-mineral, se ha dedicado bastante atención a los productos formados en la interface mineral-agua. En los últimos años, especialmente con la introducción de técnicas electroquímicas al estudio de la flotación /11,12,13/; los mecanismos de oxidación del xantato y en especial el producto resultante, es decir, el dixantógeno; han alcanzado un lugar de privilegio dentro de las teorías postuladas para explicar la acción hidrofobizante de estos colectores.

A pesar de que la velocidad de reacción entre amil-xantato y malaquita sulfidizada es mayor comparada con la reacción similar que ocurre sobre malaquita natural; puede establecerse en forma categórica que este no es el papel más importante que juega el sulfuro de sodio. La afinidad entre partículas sulfidizadas y dixantógeno debe destacarse como el punto de mayor interés. Sin embargo esta interacción no es específica, puesto que resultados similares se obtienen con emulsiones de benceno y emulsiones de otros líquidos apolares. Por otra parte, experiencias del mismo tipo se han presentado también para crisocola^{/17/}.

7

La adsorción de AmDX comprendería tanto la adhesión de gotas de la emulsión, como también la adsorción molecular. En este último caso no habría formación de un enlace químico para dar un compuesto diferente, sino más bien existirían interacciones del tipo de las fuerzas de Van der Waals.

La superficie de un sólido hidrófobo es mojable por líquidos apolares, a diferencia de los sólidos hidrófilos; es claro entonces que un aumento parcial del carácter hidrofóbico de una superficie favorecerá la adhesión de un líquido apolar. Esto se logra en malaquita por un aumento en la razón enlaces covalentes/enlaces iónicos al formarse un film de CuS durante la sulfidización.

Para distintas especies minerales, a pesar de que la adsorción de xantatos sobrepasa la cantidad de iones necesaria para formar una monocapa, el recubrimiento que se obtiene no modifica en forma sustancial el carácter hidrofílico de esa superficie /15,16,17,18/. Este fenómeno se ha estudiado en el presente trabajo comparando el comportamiento de la especie natural refractaria a la flotación, con el de la misma especie activada con Na_2S . Sobre esta base parece razonable plantear lo siguiente: El amidixantógeno no posee tendencia espontánea a adherirse sobre una superficie oxidada y aunque se forme en la misma interface, no permanecerá en ella; o bien pasa al seno de la solución o queda coadsorbido mediante enlace hidrófobo entre las cadenas alquílicas del xantato cuproso. Esta situación no mejoraría la flotabilidad y correspondería al caso de malaquita natural. Sin embargo, cuando el mineral ha sido previamente sulfidizado, el AmDX se adhiere más fuertemente a la superficie, enlazándose al CuS mediante interacciones del tipo Van der Waals^{/14/}. Unido sobre la superficie no solo es difícil de desplazar, sino que sería capaz además, de inducir un ordenamiento molecular del xantato remanente, que al adsorberse lo hará ahora interactuando, tanto con el cobre de las

partículas como con las cadenas hidrocarbonadas del AmDX ya fijado a la superficie. Esta nueva situación, así descrita, conduciría a la formación de un film compacto de colector altamente hidrófobo y adecuado para conseguir una excelente flotación. Esta interpretación sugiere que la flotabilidad del sistema malaquita-xantato-dixantógeno, el ordenamiento de las especies colectoras puede ser más importante que la cantidad de xantato consumida; en otras palabras, la hidrofobización por xantatos dependerá en gran medida de las interacciones dixantógeno-superficie.

Así también los resultados presentados en la Fig.5, no pueden interpretarse sólo en función de la acción del exceso de xantato como agente tensoactivo; debemos aceptar entonces que la concentración inicial de xantato influirá sobre el ordenamiento molecular del film formado, obteniéndose para concentraciones altas un ordenamiento más compacto y de mayor hidrofobicidad.

Debe quedar muy claro, sin embargo, que las ideas que aquí se han planteado se desarrollaron sin considerar el mecanismo de formación del AmDX; esto no es de ninguna manera discrepante con los planteamientos de otros autores ^{/12,13,19,20/}, en el sentido de que sólo los sulfuros y minerales sulfidizados serían capaces de actuar como electrocatalizadores de la oxidación del X a DX. Por el contrario, creemos por ejemplo, que en minerales de fierro la formación de DX sería la etapa determinante, puesto que la cinética de oxidación del xantato por reacción directa con el catión metálico es bastante lenta ^{/21/}. No obstante, esto no ocurre en el caso del cobre ^{/21/}. Por tanto, un incremento adicional en la concentración de DX, mediada por un mecanismo catalítico, sin duda facilitará más aún el efecto aquí sugerido para explicar la acción colectora de los xantatos sobre malaquita sulfidizada.

REFERENCIAS.

1. Gaudin A.M., Schuhmann R., The action of potassium n-Amil xantato on chalcocite. J. of Phys. Chem. 40,257-75, 1936.
2. Wright A., Prosser A.P., The reactions and flotation of Chryso_{colla} with alkali metal xanthates and sulphides. Bull. Inst. Min. Met. Nº 699, 259-79, 1965.
3. Salamé N., Goldfarb J., Laskowski J., Leppe A. Estudio de la flotación de malaquita por sulfidización en medios acuosos, Rev. Minerales, vol. Nº 118, 12-16, 1972.
4. Ser F., Mac Donald J.D., Whyte R.M., Hillary J.E. Sulphydic Flotation of previously sulphidized oxide copper minerals of Nchanga Consolidated Copper Mines Limited, Rudy, 18,(5),167-74, 1970.
5. Kolwezi mill concentrates three types of cooper-cobalt bearing or_{es}. World Mining, San Francisco, 10, Feb,1957, 46-49.
6. Gaudin A.M. Flotation, second edition, Mc Graw-Hill Book Company Inc. 1957.
7. Castro S., Goldfarb J., Laskowski J. The chemical mechanism of sulphidizing reactions in the flotation of oxidized copper minerals. Part 1. International Journal of Mineral Processing. In Press.
8. Castro S., Soto H., Goldfarb J., Laskowski J. Part 2. Role of the adsorption and oxidation of Na₂S in the flotation of chrysocol_{la} and malachite. International Journal of Mineral Processing. In Press.
9. Soto H., Laskowski J. Redox conditions in the flotation of malachite with a sulphidizing agent. Transaction of the IMM. Section C, vol.82,1973.
10. Shankaranarayana M.L., Patel C.C. The electronic spectra of some derivatives of xanthic, dithiocarbamic and trithiocarbonic acids. Acta Chemica Scandinavica, 19,Nº5,1965.

11. Tolun R., Kitchener J.A. Electrochemical study of the galena-xanthate-oxygen flotation system. Trans. I.M.M., 73, 1963-64, 313-22.
12. Gardner J.R., Woods R. The use of particulate bed electrode for the electrochemical investigation of metal and sulphide flotation. Aust. J. Chem, 1973, 26, 1635-44.
13. Woods R. The oxidation of ethyl xanthate on platinum, gold, copper and galena electrodes. Relation of the mechanism of mineral flotation. J. of Physical Chemistry, vol. 75, N° 3, 1971.
14. Castro S., Gaytan H., Goldfarb J. Resultados no publicados.
15. Toperi D., Tolun R. Electrochemical study and thermodynamic equilibria of the galena-oxygen-xanthate flotation system. Trans. IMM. Sect. C, 78, 1969.
16. Castro S. Adsorción de xantatos sobre CuO. Rev Minerale, vol. XXVII, N° 118, 17-22, 1972.
17. Prasad M.S., Rao S.R. Studies on mixed collectors with special reference to xanthate-dixanthogen system. IX International Mineral Processing Congress 1970. Checoslovaquia.
18. Leja J. Interactions at interfaces in relation to froth flotation. Proc. 2nd. Intern. Congr. Surface Activity. 1957.
19. Fuerstenau M.C., Kuhn M.C., Elgillani D.A. The role of dixanthogen in xanthate flotation of pyrite. Trans. SME/AIME, 241, 148, (1968).
20. Abramov A.A. Mechanism of xanthogenate and dixanthogenide performance in pyrite flotation. Tsvet. Metall, 7, N° 10, 1966.
21. Fuerstenau M.C., Huaitt J.L., Kuhn M.C. Dithiophosphate vs xanthate flotation of chalcocite and pyrite. Trans. AIME, vol. 250, 227, 1971.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se efectuó en el Departamento de Metalurgia Extractiva de la Universidad de Concepción, y forma parte del Proyecto Multinacional de Beneficio de Minerale, financiado por la Organización de Estados Americanos (O.E.A.).