



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
School of Engineering and Basic Sciences

Mineral de la Reforma, Hgo., a 25 de octubre de 2024

Número de control: ICBI-D/1284/2024

Asunto: Autorización de impresión.

MTRA. OJUKY DEL ROCÍO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Con fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V, Artículo 51 Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio le comunico que el Jurado asignado a la Egresada de la Licenciatura en Ingeniería Minero Metalúrgica **Miroslava Mishelle Sánchez Acosta**, quien presenta el trabajo de titulación "**Flotación iónica de cadmio en una columna**", después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

Presidente: Dr. Julio César Juárez Tapia

Secretario: Dr. Miguel Pérez Labra

Vocal: Dr. Martín Reyes Pérez

Suplente: Dr. Francisco Raúl Barrientos Hernández

Sin otro particular por el momento, reciba un cordial saludo.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez
Director del ICBI



GVR/YCC

Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184
Teléfono: 771 71 720 00 Ext. 40001
direccion_icbi@uaeh.edu.mx,
vergara@uaeh.edu.mx



uaeh.edu.mx



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**LICENCIATURA EN INGENIERÍA
MINERO-METALÚRGICA**

TESIS

**FLOTACIÓN IÓNICA DE CADMIO EN UNA
COLUMNA**

Para obtener el título de

Licenciado en Ingeniería Minero-Metalúrgica

Presenta

Miroslava Mishelle Sánchez Acosta

Director

Dr. Martín Reyes Pérez

Co - Director

Dr. Miguel Pérez Labra

Comité tutorial

Dr. Julio Cesar Juárez Tapia

Dr. Francisco Raúl Barrientos Hernández

Índice.

Índice.....	1
Resumen.....	2
Abstract	3
Agradecimientos	4
Lista de tablas.....	5
Lista de figuras.....	5
Capítulo I Introducción	8
Justificación.....	11
Objetivo General	12
Objetivos Particulares	12
Capitulo II Revisión de literatura.....	13
II.1 Antecedentes de la flotación iónica.....	13
II.2 Flotación iónica versus flotación de minerales.....	16
II.3 Variables de la flotación en columna.....	19
II.4 Propiedades de la dispersión.....	25
II.5 Colectores y espumantes	33
Capitulo III Experimentación.....	35
III.1 Materiales y equipo	35
III.1.1 Materiales.....	35
III.1.2 Equipo	37
III.2 Procedimiento experimental.....	42
III.2.1 Pruebas Aire – Agua – Espumante.....	42
III.2.2. Pruebas de flotación iónica	42
Capítulo IV Resultados y Discusión.	45
IV.1 Sistema Aire – Agua – Espumante.....	45
IV.2 Flotación iónica de cadmio Cd ²⁺	51
IV.2.1. Efecto de la concentración de xantato en la flotación de Cd ²⁺	51
IV.2.2. El papel del tipo de xantato en la flotación de cadmio.....	63
Conclusiones	76
Bibliografía	78

Resumen

La flotación se propuso inicialmente para la separación de minerales de valor de las impurezas contenidas en una pulpa, mejorando la hidrofobicidad mediante la adición de reactivos colectores tipo xantato aniónico. Debido a la eficacia de esta técnica ha ampliado su aplicación hacia el tratamiento de: efluentes residuales conteniendo iones de metales pesados, para la recuperación de tinta de papel reciclado o en el tratamiento de suelos contaminados con aceites industriales.

En este trabajo de investigación se explora la eliminación de iones cadmio (Cd^{2+}) de una solución conteniendo CdSO_4 preparada en el laboratorio, mediante pruebas de flotación iónica en una columna de burbujas, usando diferentes tipos y concentraciones de reactivos químicos orgánicos biodegradables como el xantato amílico de potasio (XAP), isobutílico de sodio (XIBS), isopropílico de sodio (XIS) y etílico de potasio (XES) los cuales difieren en la longitud de la cadena hidrocarbonada con cinco, cuatro, tres y dos carbonos respectivamente.

Evaluando a la par los parámetros físicos significativos en la flotación en columna tal como la velocidad superficial de gas J_g cm/s, la velocidad superficial de líquido J_L , el porcentaje volumétrico de gas retenido % v/v ϵ_g , el diámetro de burbuja D_b (mm), estimado con el modelo de arrastre denominado Drift flux o flujo de arrastre, el flujo de superficie de burbujas S_b (s^{-1}) y la constante cinética de flotación aparente estimada para un patrón de mezclado tipo pistón típico de las columnas de burbujas.

Los resultados obtenidos muestran que la flotación iónica de cadmio en medio acuoso puede llevarse a cabo eficientemente en una columna de flotación usando dispersores porosos fabricados con material cerámico con arena de moldeo tipo shell. El empleo de XAP presenta los mayores % w/w de recuperación del ion cadmio de la solución obteniendo el 98 % w/w, a J_g de 0.1 cm/s, J_L 0.875 cm/s, un D_b de 0.08 mm, un S_b de 6.9 s^{-1} .

Con mayores velocidades superficiales de gas inyectadas a la columna a través del dispersor se modifican las propiedades de la dispersión, no obstante, se mantiene la eficiencia de separación, así para un J_g 1.0 cm/s se tiene una eficiencia de separación similar, pero con un D_b de 0.21 mm y S_b de 28.4 s^{-1} .

El tiempo de residencia τ (min) estimado para estas condiciones (con XAP) se estableció en 6.75 y 6.42 min para los J_g 0.1 y 1.0 cm/s. En lo que respecta a la cinética de flotación aparente K_{aparente} (1/min) calculada presenta mejores valores para el sistema usando XES, con una recuperación mayor al 98 % w/w, J_g 1.0 cm/s, J_L 0.875 cm/s, ϵ_g 9.1 % v/v, D_b 0.11 mm, S_b 51.9 s^{-1} , τ 6.1 min, y una K_{aparente} de 0.79 1/min la cual es ligeramente mayor en comparación a la obtenida con el XAP la cual en las mejores condiciones de flotación es 0.71 1/min.

Abstract

Flotation was initially proposed for the separation of valuable minerals from impurities contained in a pulp, improving the hydrophobic surface by adding anionic xanthate-type collecting reagents. Due to the effectiveness of this technique, its application has expanded to the treatment of residual effluents containing heavy metal ions, for the recovery of ink from recycled paper, or in the treatment of soils containing industrial oils.

In this research work, the elimination of cadmium ions (Cd^{2+}) from a solution containing CdSO_4 prepared in the laboratory is explored through ionic flotation tests in a column of bubbles using different types and concentrations of biodegradable organic chemical reagents such as potassium amyl xanthate, (PAX), sodium isobutyl (SIBX), sodium isopropyl (SIX), and potassium ethyl (SEX), which differ in the length of the hydrocarbon chain with five, four, three, and two carbons.

Evaluating at the same time the significant physical parameters in column flotation such as the superficial gas velocity J_g cm/s, the superficial liquid velocity J_L , the volumetric percentage of retained gas % v/v eg, the bubble diameter D_b (mm), estimated with the drift model called Drift flux, the bubble surface flux S_b (s^{-1}) and the apparent flotation kinetic constant estimated for a piston-type mixing pattern typical of bubble columns.

The results obtained show that the ionic flotation of cadmium in an aqueous medium can be carried out efficiently in a flotation column using porous dispersers made of shell-type molding sand ceramic material. The use of 6.9 s^{-1} . With higher surface velocities of gas injected into the column through the disperser, the properties of the dispersion are modified, however, the separation efficiency is maintained, thus for a J_g 1.0 cm/s there is a similar separation efficiency, but with a D_b of 0.21 mm and S_b of 28.4 s^{-1} .

The residence time τ (min) estimated for these conditions (with PAX) was established at 6.75 and 6.42 min for J_g 0.1 and 1.0 cm/s. Regarding the apparent flotation kinetics K_{aparente} (1/min) calculated presents better values for the system using SEX, with a recovery greater than 98 % w/w, J_g 1.0 cm/s, J_L 0.875 cm/s, E_g 9.1 % v/v, D_b 0.11 mm, S_b 51.9 s^{-1} , τ 6.1 min, and a K_{aparente} of 0.79 1/min which is slightly higher compared to that obtained with the PAX which in the best flotation conditions is 0.71 1/min.

Agradecimientos

Principalmente me gustaria agradecer a Yesica, mi mamá, a Nichis, mi papá, a Esponja y a Joshi porque estuvieron conmigo en todo este camino y aunque pasamos por muchas cosas para poder llegar aqui por fin lo logramos. Sin ellos nada de esto hubiese sido posible, les debo gran parte de lo que soy y sere.

Tambien me gustaria agradecer a Dani que con su compañía hizo que esta etapa fuera mucho más linda y amena.

Y por último aunque igual de importante al Dr. Martin Reyes por su paciencia y conocimiento, el me ayudo e inspiro para poder realizar este trabajo y para seguir por el camino de la investigación,

Todos hicieron posible este suceso.

Lista de tablas

<i>Pag</i>	<i>Nombre de la tabla</i>	<i>Tabla</i>
36	Materiales usados	III.1
41	Flujo superficial de gas	III.2

Lista de figuras

<i>Pag</i>	<i>Nombre de la figura</i>	<i>Número de figura</i>
Capítulo II		
20	Diseño ejemplificativo de las corrientes de flujo de gas, líquido, agua de lavado, alimentación, descarga, generación de burbujas, cama de espuma y concentrado.	II.1
22	Relación entre ε_g en función del J_g (cm/s)	II.2
23	Influencia de la velocidad superficial de líquido en el ε_g (%)	II.3
26	Métodos de estimación de gas retenido ε_g [16].	II.4
27	Porción de una columna con dos manómetros de presión [16].	II.5
Capítulo III		
37	Columna de flotación	III.1
39	Morfología y apariencia del dispersor de burbujas cilíndrico de 10 cm de altura y 3.5 cm de diámetro.	III.2

Capítulo IV

45	% v/v gas retenido ε_g Vs J_g (cm/s), J_L 0.4 cm/s valor global, con 0, 10, 3 y 50 mg/l de espumante.	IV.1
46	Regímenes de flujo de burbujas en una columna.	IV.2
48	Diámetro de burbuja (cm/s) Vs. J_g (cm/s). J_L 0.4 cm/s valor global, con 0, 10, 3 y 50 mg/l de espumante.	IV.3
50	Flujo de superficie de burbujas S_b (s-1) Vs velocidad superficial de gas J_g (cm/s). J_L 0.4 cm/s valor global, con 0, 10, 3 y 50 mg/l de espumante	IV.4
51	Molécula del Xantato Isopropílico de sodio (XIS)	IV.5
53	% w/w de flotación de ion Cadmio en función de la velocidad superficial de gas J_g cm/s en presencia de 90, 120, 150 y 180 mg/L de XIS a pH 6.0.	IV.6
55	% v/v de gas retenido en función de la velocidad superficial de gas J_g cm/s en presencia de 90, 120, 150 y 180 mg/L de XIS a pH 6.0. J_L	IV.7
57	Diámetro de burbuja (mm) Vs la velocidad superficial de gas J_g cm/s en presencia de 90, 120, 150 y 180 mg/L de XIS a pH 6.0. J_L 0.875 cm/s	IV.8
60	Flujo de área superficial de burbujas S_b (s-1) Vs J_g (cm/s). Efecto concentración de Xantato [XIS], pH 6.0. J_L 0.875 cm/s.	IV.9
61	Diagrama Eh – pH del sistema termodinámico Cd -S- H ₂ O para una concentración de ambas especies de 1×10^{-3} M	IV.10
62	Tiempo de residencia τ (min) Vs J_g (cm/s). Efecto concentración de Xantato [XIS], pH 6.0. J_L 0.875 cm/s.	IV.11
63	Constante cinética de flotación aparente (1/min) Vs J_g (cm/s). Efecto concentración de Xantato [XIS], pH 6.0. J_L 0.875 cm/s.	IV.12
64	Moléculas de Xantato a) Etilico de sodio, b) Isopropílico de sodio y c) Amílico de potasio	IV.13

65	% w/w de flotación de ion cadmio en función de la velocidad superficial de gas J_g cm/s, 180 mg/L de, XAP, XIBS, XES y XIS individualmente. pH 6.0.	IV.14
66	% v/v de gas retenido ϵ_g Vs J_g (cm/s). Efecto tipo de Xantato [180 mg/L], pH 6.0. J_L 0.875 cm/s.	IV.15
68	% w/w de flotación de ion cadmio en función del % v/v de gas retenido E_g , 180 mg/L de, XAP, XIBS, XES y XIS individualmente. pH 6.0.	IV.16
69	Diámetro de burbuja (mm) Vs J_g (cm/s). Efecto tipo de xantato [180 mg/L], pH 6.0. J_L 0.875 cm/s.	IV.17
71	% w/w flotación de ion cadmio y diámetro de burbuja (mm) Vs J_g (cm/s). Efecto tipo de xantato [180 mg/L], pH 6.0. J_L 0.875 cm/s.	IV.18
72	Flujo de área superficial de burbujas S_b (s^{-1}) Vs J_g (cm/s). Efecto tipo de xantato [180 mg/L], pH 6.0. J_L 0.875 cm/s.	IV.19
74	Tiempo de residencia τ (min) Vs J_g (cm/s). Efecto tipo de xantato [180 mg/L], pH 6.0. J_L 0.875 cm/s.	IV.20
75	Constante cinética de flotación (1/min) Vs J_g (cm/s). Efecto tipo de xantato [180 mg/L], pH 6.0. J_L 0.875 cm/s.	IV.21

Capítulo I Introducción

La flotación iónica es un proceso de separación de iones metálicos contenidos en efluentes industriales, por ejemplo, de empresas mineras, metalúrgicas, de recubrimientos, textiles, químicas entre otras, fue introducida por F. Sebba [1]. Se puede definir como una técnica que hace uso de las propiedades especiales que caracterizan a las interfaces para la concentración de iones u otras entidades con carga eléctrica contenida en fase acuosa [2].

Esta separación se logra modificando las condiciones químicas del medio continuo y adicionando colectores adecuados (aniónicos o catiónicos), la sustancia disuelta se combina con el colector (C), transformándose en un producto metal-colector soluble, con sitios hidrofóbicos proporcionados por la cadena hidrocarbonada del C que se absorbe sobre las burbujas generadas en el equipo de flotación, flota hasta la superficie y se concentra respecto al medio original [3].

El proceso de flotación se empleó originalmente para la separación de sulfuros minerales metálicos (Cu, Pb, Zn) de valor de los no valiosos, mediante el empleo de reactivos espumantes y colectores aniónicos los más empleados en la industria minera son los xantatos, estos pueden ser amílico de potasio (XAP), isobutílico de sodio (XIBS), isopropílico de sodio (XIS), etílico de potasio (XEP) [4].

Se diferencian por el tipo de alcohol que se usa para producirlos y por la longitud de la cadena hidrocarbonada, así para el XEP su longitud de la cadena es dos carbonos mientras que para el XAP es de cinco carbonos siendo más selectivo el que tiene la cadena más corta, mientras que XAP se usa cuando se requiere hacer una flotación general [5].

Los xantatos son sales ésteres del ácido xántico, ROC(=S)SH u O-ésteres del ácido ditiocarbónico, donde R es cualquier radical orgánico. Muchos xantatos tienen coloración amarillenta, de donde se deriva su nombre, que proviene del griego ξανθός [xanthós] xanthous, que significa amarillo [6].

Los colectores empleados en la flotación iónica también pueden ser catiónicos como el dodecil amino sulfonato, dodecil sulfato de sodio, cisteína, bromuro de etil hexa decil dimetil amonio los cuales tienen largas cadenas de carbonos y esto los hace escasamente solubles en agua por tal su proporción de uso son en bajas concentraciones [7].

En la flotación iónica, la función más importante de los espumantes es disminuir la tensión superficial del medio continuo (líquido) para permitir la formación de burbujas de menor tamaño, resistentes a la coalescencia de burbujas y forme una espuma estable en la parte superior de la columna. Los espumantes más empleados son: el aceite de pino, el metil isobutil carbinol MIBC o el propilenglicol entre otros [8].

La versatilidad del proceso de flotación ha permitido que su empleo se extienda hacia otras áreas de aplicación, como la del medio ambiente, se emplea para tratar efluentes contaminados con metales pesados, para la separación de tinta de papel reciclado o para separar colorantes textiles de efluentes residuales o residuos sólidos industriales que estén en medio acuoso [9].

Se tiene que la contaminación del agua por cadmio es provocada por áreas de aplicación que vierten sus desechos a las alcantarillas, estas son, la electrónica, la producción de pigmentos (pinturas y agentes colorantes), fabricación de baterías (cadmio níquel), de estabilizadores plásticos, de plaguicidas (fungicidas), la electrodeposición o las aleaciones de hierro, en la producción de fierro y zinc, y en el uso de reactores nucleares [10].

Las aguas procedentes de las industrias como la minera, la de recubrimientos metálicos, las fundidoras y otras más contaminan el agua con diversos metales. Por ejemplo, las sales de metales como el plomo, el zinc, el mercurio, la plata, el níquel, el cadmio y el arsénico son muy tóxicas para la flora y la fauna terrestres y acuáticas [11].

Las normas oficiales mexicanas contra la contaminación ambiental (publicadas en el Diario Oficial del 18 de octubre de 1993) consideran metales contaminantes del agua (en orden de importancia por su abundancia) asignándole el lugar número tres al cadmio de los más contaminantes [12].

Debido a la necesidad de nuevas técnicas para la eliminación de iones metálicos de soluciones diluidas, como una etapa de refinamiento antes de las separaciones convencionales en la depuración de aguas contaminadas, la flotación iónica en columna emerge como una técnica prometedora para diferentes aplicaciones [13-15].

Debido a que es un proceso continuo, la zona de colección es mayor en comparación a una celda de flotación y su geometría le permite ocupar menor espacio en comparación a tanques sedimentadores que son de grandes dimensiones [16].

Actualmente existen diversos métodos para la remoción de metales contaminantes de efluentes residuales uno es la precipitación química, esta técnica trata de la separación de precipitados y por tal involucra varios problemas de procesamiento como una lenta separación sólido-líquido, baja densidad de sólidos, lenta sedimentación y generación de lodos voluminosos conteniendo sólidos muy hidratados [17].

La eliminación inadecuada de los precipitados inestables puede causar contaminación secundaria del agua porque los iones metálicos se pueden lixiviar del lodo y regresar al ambiente acuoso. Además, para el tratamiento de grandes volúmenes de aguas residuales, el método de precipitación es económicamente limitado debido a las dificultades para separar los precipitados metálicos de la suspensión [17].

Por lo tanto, en este trabajo de investigación se emplea la flotación iónica en columna debido a que presenta varias ventajas respecto a otros equipos, por ejemplo, es un proceso continuo, tiene una elevada área de colección (zona donde se da el contacto burbuja ion metálico-colector). Para lograr la máxima separación de cadmio de la solución se evaluará el efecto de la concentración de colector en la flotación de Cd, la longitud de la cadena hidrocarbonada proveída por el tipo de xantato, la velocidad superficial de gas (aire), el gas retenido, el diámetro de burbuja, el flujo de área superficial de burbujas y el tiempo de residencia.

Justificación

La eliminación de iones de metales pesados contenidos en aguas residuales industriales es importante debido a los efectos nocivos que tienen sobre el medio ambiente. La relevancia del problema es concerniente con un aumento de la producción industrial resultado del incremento de la población mundial, produciendo una gran cantidad de aguas residuales.

El empleo del proceso de flotación de iones tiene un alto potencial en el campo del tratamiento de aguas residuales debido a: su buen desempeño, es sencillo, tiene bajos requerimientos de energía, y costos y requiere poco espacio para operar en comparación con otros procesos, es eficiente ya que puede reducir la concentración del metal en la solución hasta los límites permisibles en las normas oficiales, posee elevada flexibilidad en la aplicación del método para una variedad de metales acuosos.

Además de la producción de un pequeño volumen de lodos respecto a otros métodos de separación. La flotación iónica fue introducida Por Felix Sebba en 1960 [1]. La flotación iónica es un método utilizado para eliminar iones de metales pesados de soluciones acuosas. Al ser un proceso fisicoquímico complejo, depende del tipo y concentración del colector y de las condiciones químicas de la solución para optimizar la recuperación de iones metálicos.

En este estudio, se evaluará la eliminación de ion cadmio presente en la solución empleando reactivos comunes en la industria minera y de bajo costo como son espumante aceite de pino xantato amílico, isobutílico, isopropílico y etílico de sodio como colector, preparando soluciones sintéticas de cadmio a partir de sal de sulfato de cadmio. Las pruebas se efectuarán en una columna de flotación de laboratorio, usando un generador de burbujas rígido de cerámica, evaluando la velocidad superficial de gas J_g cm/s, la velocidad superficial de líquido J_l (cm/s), el % v/v de gas retenido, el diámetro de burbuja, el flujo de área superficial de burbujas S_b (s-1), el tiempo de residencia y la constante cinética de flotación aparente para un sistema de mezclado tipo pistón.

Objetivo General

Llevar a cabo la flotación iónica de cadmio en una columna de flotación empleando xantato como colector, mediante la evaluación de variables como; la concentración de colector, el tipo de colector, la velocidad superficial de gas, el gas retenido, para determinar las condiciones óptimas de eliminación de Cd de efluentes contaminados.

Objetivos Particulares

Realizar pruebas en la columna de flotación en sistemas agua – aire – espumante, mediante la adición de espumante en concentraciones de 10, 30 y 60 mg/L, para caracterizar hidrodinámicamente el flujo de burbujas al interior de la columna.

Llevar a cabo pruebas de flotación iónica de cadmio, mediante la adición de diferentes concentraciones de colector xantato isopropílico de sodio, manteniendo constante la concentración de cadmio, y las velocidades superficiales de alimentación y descarga, con la finalidad de obtener la concentración óptima de colector para la máxima eliminación del ion de la solución.

Evaluar la flotación iónica de cadmio, mediante la variación de la longitud hidrocarbonada del xantato manteniendo la concentración óptima de colector, la concentración de cadmio, y las velocidades superficiales de alimentación y descarga, con la finalidad de obtener el colector idóneo para la flotación y lograr la máxima eliminación del ion de la solución.

Determinar el comportamiento termodinámico del ion cadmio en solución, mediante el empleo de diagramas Eh – pH (diagramas de Pourbaix) para establecer el límite de estabilidad termodinámica del ion en medio acuoso.

Capítulo II Revisión de literatura.

II.1 Antecedentes de la flotación iónica

El proceso de flotación con espuma fue aplicado inicialmente para separar y concentrar minerales de valor de los considerados como ganga, ha extendido sus áreas de aplicación hacia el tratamiento de efluentes contaminados con iones de metales pesados, a la separación de tinta de papel reciclados, aceites y grasas de suelos [18].

La flotación iónica es una técnica de separación de iones metálicos en fase acuosa haciendo uso de las propiedades eléctricas que caracterizan a las interfaces mediante el uso de reactivos apropiados catiónicos o aniónicos que provoquen la atracción electrostática o la quimio absorción entre el colector y el ion formando un organometálico con características hidrofóbicas capaz de adherirse a las superficies de burbujas en el proceso de flotación a las cuales ascienden a la superficie y se concentran respecto a la solución inicial [1, 13, 19].

Durante la flotación iónica se debe evitar el uso de partes metálicas para evitar las reacciones electroquímicas entre los iones en solución y las secciones metálicas dándose el intercambio de electrones [20].

En previos trabajos de investigación se han usado como reactivos de flotación, espumantes, xantatos y ditiofosfatos, estos últimos como colector y promotor en celdas y columnas de burbujas con dispersores porosos para la separación de iones plata. Los resultados mostrados indican que alrededor del 93% w/w de flotación de ion plata se recuperan a pH 8.0, con una concentración molar de $3.77 \cdot 10^{-4}$ M de xantato, un diámetro de burbuja 0.11 cm, un % v/v de gas retenido del 4.1, J_L de 0.19 cm/s. [13, 14].

Por otra parte, se ha evaluado la cinética e hidrodinámica de la flotación iónica de plata en columnas, consiguiendo una separación del 97 % w/w usando xantato isopropílico de sodio 0.06 g/l y 0.04 g/l de colector y metil isobutil carbinol MIBC como espumante respectivamente, una velocidad superficial de líquido J_L de 0.72 cm/s, la cinética de flotación

presenta un comportamiento lineal con la recuperación, junto a esto las propiedades de la dispersión representadas por el gráfico gas retenido en función de la velocidad superficial de gas presenta un cambio de pendiente en los puntos graficados indicando un cambio de régimen de flujo de burbujas de homogéneo a turbulento. [14].

En otro trabajo se ha llevado a cabo la recuperación de cobre acuoso por flotación iónica, reportando que a mayores concentraciones de xantato amílico de potasio por encima de la estequiometría mejora la eficiencia de flotación alcanzando el 58% en una etapa. La operación a la celda de flotación en un J_g de 0.8 cm/s genera las condiciones óptimas de separación de ion cobre [13].

Los autores reportan que el empleo de un banco de cinco celdas permite alcanzar el 94% w/w; 90% w/w y 95 %w/w para generadores de burbujas plano, cilíndrico y una batería de cuatro dispersores flexibles fabricados de lona sintética. [13].

En otro estudio de flotación iónica llevado a cabo en dispositivos sub aireados se demostró que la remoción de iones de metal base (Cu^{2+}) es fuertemente impactada por factores como la concentración de colector [C], velocidad superficial de gas J_g , gas retenido ϵ_g , diámetro de burbuja D_b , velocidad superficial de líquido J_l y el flujo de superficie de burbujas S_b . [21].

Además del xantato se han usado para tratar aguas residuales industriales nano colectores constituidos de óxido de grafeno funcionalizado (OGF), para separar iones metálicos como plomo, cobre, níquel, cadmio, zinc, mediante el estudio de variables como el pH, tipo de espumante, concentración de colectores, flujo de gas, tipo de gas. [22].

Indicando que la OGF se puede usar para la separación de iones metálicos y empleando una menor concentración de la estequiométrica para separar estos iones teniendo eficiencias de separación del 97 %, 99 %, 98 %, 95 %, 98.9 %, para el Pb, Cu, Ni, Cd y Zn respectivamente. Un inconveniente de estos OGF es el costo elevado y grandes cinéticas de absorción y requiere el uso de un colector catiónico [22].

Además, la flotación iónica se ha empleado para separar selectivamente ion neodimio del ion aluminio usando como agente quelatante ion fluoruro la interacción de este es diferente para cada ion Nd y Al y esto permite una separación efectiva y selectiva usando como colector dodecilsulfato de sodio ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}$) (DSS). La máxima recuperación de ion neodimio alcanzada fue del 85.1 % con una concentración DSS de $21 \cdot 10^{-1}$ M a pH 3 y un flujo de aire de 100 ml/min [23].

El DSS es el colector más empleado en pH ácido y se ha usado para separar muchos iones de metales pesados. El aumento de la concentración de DSS disminuye ligeramente la extracción de ion. [23].

En la flotación iónica además se han empleado bio surfactantes biodegradables como lauril sulfato (LS) y dodecil Sulfato (DSS) como colectores para la separación de Cu (II), Pb (II) y Cr (III). El LS en conjunto con el DSS mejora la extracción de los iones metálicos. La eficiencia de eliminación de una solución metálica puede alcanzar hasta el 95 %, el inconveniente con esta combinación LS – DSS es la lenta cinética de flotación iónica, debido a que el complejo formado entre el ion y los colectores actúan como floculantes perdiendo la estructura del organometálico formado [24].

En otro trabajo se emplea como colector dodecil sulfonato de sodio y trietientetramina (Trien) como agente ligante quelatante para la flotación iónica del níquel y zinc. Los resultados indican que las condiciones óptimas son pH 9.7 una proporción molar Ni/Trien, Ni/DSS de 2 M. el ion níquel responde mejor a la flotación que el ion zinc, debido que a que la estabilidad del quelato Ni – trietamina es mayor que la del Zn – trietamina. La máxima flotación a pH 9 es del 88.4 % de Ni y 79.9 % de Zn. [25].

El ion paladio también se ha separado por flotación iónica a partir de soluciones diluidas usando como colector cetiltrimetil amonio bromuro (CTAB) y cloruro de I – hexadeciltrimetil amonio (HDTAC) experimentando la adición del ion cloruro Cl^- indicando que los cambios de especiación y solubilidad del paladio se ve afectada por la adición de Cl^- [26].

La demanda por el agua es un problema que cada vez se complica más debido a que está contaminada con metales inclusive radioactivos como el uranio. La flotación de iones es una tecnología potencial para abordar el tratamiento de estas aguas contaminadas. El colector ramnolipido biolecula activa producida por bacterias del género pseudomonas es un bio surfactante verde y eficaz para la flotación de uranio [27].

El uso de monoramnolipidos sintéticos de cadenas de carbonos de 10 y un pH ácido de 6.5 permiten disminuir la concentración de uranio por debajo de las normas ambientales como desventajas se necesitan alrededor de 45 minutos para lograr la eficiencia reportada. [27].

El ion cadmio ha sido separado de la solución usando un colector tipo bio surfactante ramnolipido (Rm) evaluando la concentración tanto de Cd como de Rm, el pH, la velocidad de aireación y tipos de espumante en la separación de cadmio, logrando una máxima separación del 57 %. [28].

II.2 Flotación iónica versus flotación de minerales.

En flotación iónica el material a colectarse se encuentra en solución en una fase acuosa, y puede ser coloidal, en este caso el producto hidrofóbico puede verse en algunos casos, como una fase insoluble antes de que sea colectada por las burbujas; pero en otros casos, la insolubilidad (si así se puede llamar) ocurre en la interfase burbuja - líquido y llega a ser visible en la espuma final [21].

En el caso de la flotación de minerales, el proceso es usado para colectar partículas sólidas, las cuales se encuentran dispersas en un medio acuoso; esto se logra mediante la alteración de la naturaleza fisicoquímica de la superficie de las partículas con un agente de superficie activa (colector), creando sitios hidrofóbicos de forma tal que las burbujas de aire se adhieren en ellos y les permite flotar hasta la superficie de la fase acuosa y concentrarse allí [28].

También debe notarse que la flotación de minerales es un proceso que se lleva a cabo normalmente después de moler un mineral [28].

La flotación iónica, ordinariamente, se aplica como una técnica en la tecnología de minerales, después de una etapa de lixiviación en el proceso, aun cuando este haya tomado lugar como un proceso natural a través de un largo tiempo por acción de las condiciones del ambiente [16]. Otra diferencia notable es que, en la flotación convencional de minerales por espuma, el área de superficie específica de las partículas de mineral es relativamente baja (por ejemplo 0.23 Kg. /ton de mineral), y de aquí que muy poca cantidad de colector se adsorbe sobre estas.

Por lo tanto, la proporción de colector absorbido sobre las partículas minerales de interés es despreciable comparado con la cantidad de mineral presente en la pulpa, a diferencia con las cantidades estequiométricas que comúnmente se requieren de colector en flotación iónica [19]. Por otro lado, es importante reconocer la diferencia entre colector partículas y iones de metales pesados, en el primer caso las burbujas formadas deben ser de tamaño suficiente, tal que la densidad media de la burbuja con las partículas adheridas sea menor que la densidad de la pulpa.

Es ventajoso tener burbujas pequeñas ya que estas dan un área superficial más grande para una cierta velocidad superficial de gas, aunque se ha notado que el tener burbujas muy pequeñas tiene como resultado una espuma más húmeda, disminuyendo el grado de concentrado. Por otro lado, en el caso de flotación iónica si se tiene un área superficial de burbujas muy grande se tiende a mejorar la colección de iones, debido al hecho de que la especie se encuentra en fase acuosa, y la mayor área superficial del dispositivo de flotación cubierta por las burbujas tiende a aumentar la eficiencia del proceso de separación [7].

El proceso de flotación consiste en la generación de una espuma capaz de flotar las especies a separar, adhiriéndose a las burbujas de gas formando la espuma y controlando la velocidad de flotación de lo deseable a separar, de lo no deseable, especies hidrofílicas [18].

Los surfactantes o espumantes son sustancias que tienen como función principal el disminuir la tensión superficial del líquido. Las moléculas del surfactante poseen un grupo polar y un grupo no polar. El primer grupo es generalmente un grupo funcional que contiene heteroátomos tales como H, O, N o P. El segundo, es una cadena hidrocarbonada alquilo o

alquilo-arilo. La presencia de estos dos grupos le da al surfactante un carácter anfífilo lo que significa que la molécula de espumante posee afinidad a la vez por las sustancias polares y por las no polares ubicándose preferentemente en una superficie o interfase [18].

Estos se clasifican según su ionización y pueden ser aniónicos o catiónicos nótese que las interacciones entre el grupo polar ionizado son 10 veces más grandes que la interacción con el grupo apolar, cuando una molécula de surfactante se ubica en forma orientada en una interfase o una superficie se dice que se absorbe. La adsorción es un proceso espontáneo que ocurre cuando una sola afinidad se satisface como en la adsorción gas – líquido.

En tal caso el efecto hidrófobo es la principal fuerza motriz ya que remueve el grupo polar del agua, el agua contiene iones H^+ y OH^- susceptibles a adsorberse a una superficie sólida dependiendo del pH; en consecuencia, una superficie sólida mojada por agua posee una carga superficial no nula.

En consecuencia, se llega muy rápidamente a la saturación de todo el espacio disponible a la interfase lo que resulta en lo que se llama una monocapa, en tal monocapa las moléculas de surfactante están arregladas en forma geométrica, típicamente una molécula de espumante ocupa de 30 a 50 Å^2 de área interfacial. Cuando se produce una monocapa ocurre como si la interfase estuviera recubierta por una capa fina de material [18].

La distribución de las moléculas de espumante en la capa superficial da a esa zona la elasticidad requerida para permitir el ascenso de las burbujas a través de la capa de líquido sin romperse. Si un espumante tiene limitada solubilidad en agua, tenderá a concentrarse como una película molecular en la superficie y no habrá suficientes moléculas dentro de la capa superficial para proveer la elasticidad deseada [18].

Los surfactantes o agentes de superficie activa (que indica adsorción preferencial del compuesto en la interfase gas - líquido), poseen dos propiedades fundamentales el fenómeno de adsorción y la capacidad de formar polímeros de agregación llamados micelas (formación micelar) [18]

La segunda propiedad fundamental de los surfactantes en solución acuosa es su capacidad de auto asociación, la formación de una monocapa más o menos densa de surfactante en una interfase es la primera manifestación de la tendencia a asociarse, cuando la concentración de espumante aumenta se produce rápidamente la saturación del área interfacial y como consecuencia el número de moléculas disueltas tiende a aumentar, a partir de cierta concentración llamada concentración crítica micelar CCM [18].

Entonces el surfactante tiende a producir estructuras poliméricas de asociación llamadas micelas (o racimos), estas son a menudo esféricas y contienen varias decenas de moléculas orientadas de tal forma que la parte no polar se sustraiga al ambiente acuoso [18].

II.3 Variables de la flotación en columna

Las columnas de flotación se introdujeron al procesamiento de minerales con la finalidad de mejorar el grado de concentrado. Las columnas industriales son de 9 a 14 m de alto con un diámetro de 1 a 3 m, son de forma cilíndrica. Las columnas de laboratorio pueden ser de hasta 4 m de altura con 10 cm de diámetro [16].

La diferencia entre una celda mecánica de flotación y una columna es que en esta última la alimentación de la pulpa se hace a 1/3 de altura medida desde el tope de la columna mientras que en una celda la alimentación es por el fondo de la celda [16, 29]. Para la generación de burbujas la celda autogenera las burbujas por la entrada de aire forzado a través del mecanismo de mezclado de la celda (difusor e impulsor) [28].

En tanto en la columna se usan generadores de burbujas de gas (aire) rígidos, flexibles o tipo yet. La alimentación de la solución a la columna de flotación por la parte superior a dos tercios de la altura representa una ventaja significativa debido a la elevada zona de colección la cual es desde la inyección de burbujas hasta la entrada de la alimentación [16. 29].

Esto aumenta la zona de contacto burbuja – especie (zona de colección) se presenta menor mezclado de las fases involucradas y usa además un agua de lavado para liberar las especies

hidrofílicas que quedan atrapadas en la cama de espuma, la Figura I.1 muestra un diseño ejemplificativo de las corrientes de flujo de gas, líquido, agua de lavado, alimentación, descarga, generación de burbujas, la cama de espuma y concentrado [16, 29].

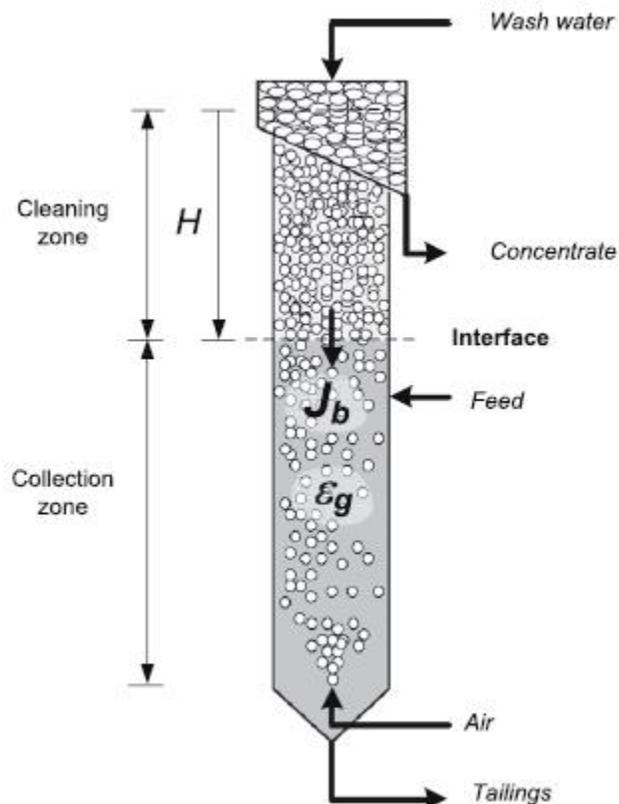


Figura II.1. Diseño ejemplificativo de las corrientes de flujo de gas, líquido, agua de lavado, alimentación, descarga, generación de burbujas, cama de espuma y concentrado.

El dispersor de burbujas de gas (aire), este método de formación de burbujas (BB's) distingue la flotación en columna respecto a la celda. Las BB's pueden formarse dentro de la columna. La generación de burbujas se puede realizar con dispersores internos o externos ya sea inyectoros o porosos, para los primeros y tipo Ventury pared porosa, para los segundos. Los dispersores porosos pueden ser rígidos de acero, cerámica o plástico y flexibles de tela lona o hule [16, 30].

Para este trabajo de tesis se emplea uno poroso rígido de cerámica fabricado con arena de moldeo shell, el dispersor es una sección muy importante en la columna de flotación de él depende el diámetro de burbuja (D_b) generado. Una de las variables evaluadas en el proceso de flotación en la columna es la velocidad superficial de gas (J_g) con unidades cm/s , esta se obtiene con la ecuación (1). Donde Q_g es el flujo volumétrico de gas (aire) en cm^3/s , A_c es el área de la columna en cm^2 [16, 29, 30].

$$J_g = \frac{Q_g}{A_c} = \frac{\text{cm}}{\text{s}} \quad (1)$$

El J_g es usado para describir el régimen de flujo de burbujas en columnas de flotación, tiene una variación lineal en general con el gas retenido ε_g (%) en valores óptimos de J_g . La figura 2.2 muestra el comportamiento del ε_g (%) en función del J_g (cm/s). La sección lineal se caracteriza por una distribución homogénea del flujo de las burbujas ascendiendo en la columna con velocidad uniforme, conocido como el régimen de flujo de burbujas estable y homogéneo.

Con valores de J_g mayores comienza la transición del flujo homogéneo al régimen turbulento donde el gas retenido disminuye por efecto de burbujas más grandes que tienen mayor velocidad de flotación y que en el ascenso van desplazando mayor cantidad de líquido causando que burbujas de menor tamaño sean arrastradas por este flujo de líquido y después de esa situación se entra a un régimen turbulento o heterogéneo con valores de J_g relativamente grandes donde se tienen grandes corrientes de recirculación con burbujas grandes y pequeñas recirculando en el equipo de flotación [16].

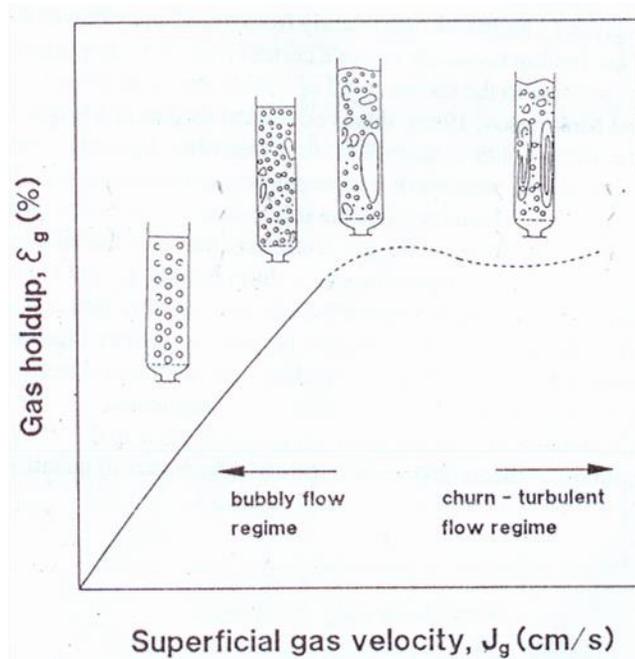


Figura II.2. Relación entre ϵ_g en función del J_g (cm/s) [16].

El cambio de régimen de flujo de burbujas se usa como indicativo del $J_{g,max}$ de operación. La velocidad superficial de líquido J_L (cm/s) se expresa como el J_g solo que usando los flujos volumétricos de líquido Q_L (cm³/s) y el área de la columna A_c (cm²). Ecuación [2]

$$J_L = \frac{Q_L}{A_c} = \frac{cm}{s} \quad (2)$$

En la flotación en columna se tienen cuatro corrientes, alimentación, descarga (colas), concentrado y lavado (bias) en la flotación iónica no aplica el agua de bias. Las velocidades superficiales de líquido se deben controlar para establecer las variables de tiempo de residencia de la fase continua (líquido). El nivel de la interfaz (cama de espuma su altura) y la velocidad a la cual el sistema de flotación alcanza la máxima separación [16].

El incremento de J_L en contracorriente con el flujo de burbujas causa que el gas retenido aumente como lo muestra la figura II.3 donde se observa que con los mismos valores de J_g

pero diferente J_l (cm/s) el ε_g incrementa esto se atribuye a que las burbujas formadas al interior de la columna aumenta su tiempo de residencia por efecto de la corriente del líquido en contracorriente [16].

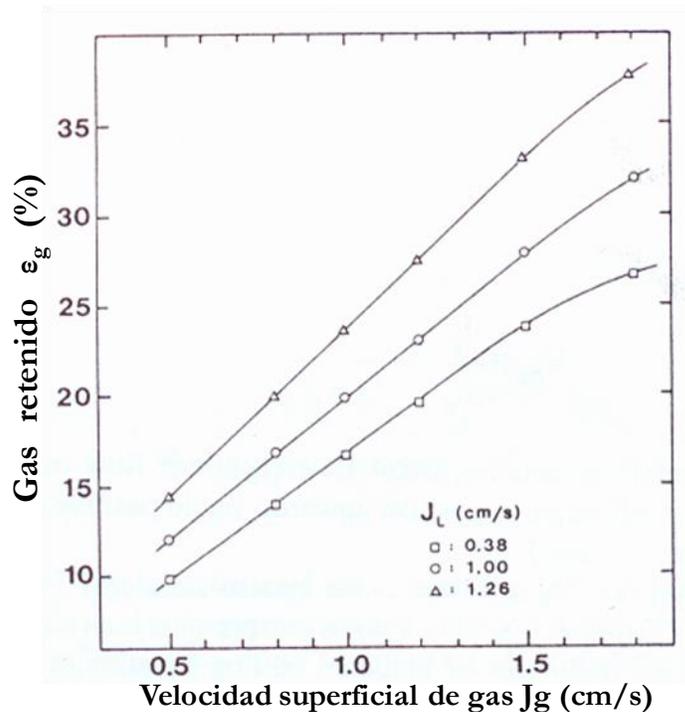


Figura 11.3. Influencia de la velocidad superficial de líquido en el ε_g (%) [16].

En la columna de flotación la zona de colección comprende desde el punto de generación de gas hasta la entrada de alimentación, es la zona donde ocurre la colisión burbuja – especie a separar, las especies hidrofóbicas se absorben a las burbujas formando una cama de agregados burbuja – partícula o cama de espuma, esta zona de colección se caracteriza por presentar una cinética de flotación de primer orden, una dispersión axial, así como la máxima capacidad de carga [16].

El encuentro en contracorriente del flujo de líquido de alimentación y las burbujas que ascienden genera un grado de turbulencia en los sistemas de dispersión gas – líquido, este se debe mantener relativamente bajo para disminuir el tiempo de residencia tanto de las burbujas

como del flujo continuo, para estimar el tiempo de residencia es necesario conocer el patrón de mezclado del equipo de flotación.

El tiempo de residencia para un patrón de mezclado tipo pistón típico en una columna de flotación se obtiene con la ecuación 3. Donde V_{zc} es el volumen de la zona de colección Q_1 es el flujo volumétrico de líquido (cm^3/s) y $(1 - \varepsilon g)$ es la fracción de líquido en la columna.

$$\tau = \frac{V_{zc}}{Q_1} * (1 - \varepsilon g) \quad (3)$$

Los modelos de mezclado descritos en la literatura para una cinética de primer orden son el mezclado tipo pistón o tapón donde el tiempo de residencia de todos los componentes es el mismo, este tipo de mezclado indica que hay gradientes de concentración a lo largo de todo el equipo, y el otro patrón de mezclado es el mezclado perfecto, se presenta en celdas mecánicas. [16].

El flujo tipo pistón es equivalente al sistema de procesamiento tipo Batch para el transporte flujo tipo pistón con una velocidad de reacción de primer orden la constante cinética K este en función del tiempo de retención y la recuperación se dan por la ecuación (4) [16, 28].

$$R = 1 - \exp^{-K\tau} \quad (4)$$

Donde τ es el tiempo de residencia y K es la constante de flotación. [16].

La flotación por espuma es un método fisicoquímico de concentración. El proceso involucra un tratamiento químico para crear condiciones favorables para la unión especie a separar – burbuja, estas transportan a la especie deseada del líquido a la cama de espuma la cual derrama y la especie deseada se concentra mientras las no deseadas permanecen en el líquido y son descargadas en la corriente de colas [16].

La recuperación se estima a partir de la toma de muestras en las corrientes de concentrado, colas y alimentación, en ese orden y el análisis químico de la especie deseada por espectrometría de absorción atómica, en ocasiones expresada en unidades de masa por tiempo, efectuando un balance másico del sistema. La recuperación se expresa a partir de un balance de masa. Ecuación (5).

$$\% R = \frac{FM_C}{FM_C - FM_T} * 100 \quad (5)$$

$$\% R = \frac{FM_C}{FM_A} * 100 \quad (6)$$

Donde FM_C es el flujo másico del concentrado expresado en grs de especie colectada sobre minuto (grs/min), FM_T el flujo másico de colas y FM_A el de alimentación por balance. Durante la colecta de muestras se toma el tiempo de muestreo ecuación (7).

$$FM_A = FM_C + FM_T \quad (7)$$

II.4 Propiedades de la dispersión.

Cuando se introduce aire o gas en un equipo de flotación, el líquido contenido es desplazado, la fracción volumétrica desplazada se llama gas retenido ϵ_g expresada comúnmente como porcentaje de volumen (% v/v). Los valores característicos de gas retenido en sistemas de flotación son de 10 – 35 % el complemento $(1 - \epsilon_g)$ es el líquido retenido [16].

El gas retenido puede estimarse por varios métodos figura II.4 el A) la estimación es el gas retenido global mientras los métodos B) y C) estima el gas retenido en una sección de la columna (gas retenido local) se puede medir con manómetros de presión (B) o sensores (C) y estos miden la velocidad axial del gas retenido.

Teoría de la determinación del método B) Para hacer tratable el procedimiento se hace algunas consideraciones, el componente dinámico de la presión es despreciable y las burbujas están cargadas y la densidad del agregado Burbuja – Partícula es despreciable.

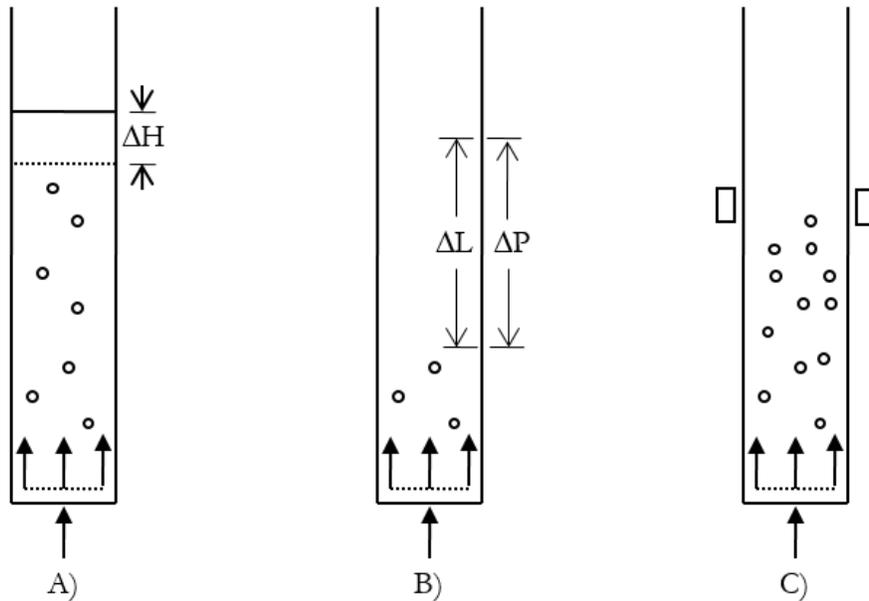


Figura II.4. Métodos de estimación de gas retenido ϵ_g [16].

La figura 5 muestra una porción de la columna con dos manómetros de presión (conexiones de plástico) separadas a una distancia. La presión atmosférica en PA, PB, PA', PB' está dada por ecuación (8).

$$PA = PA' ; PB = PB' \quad (8)$$

Donde:

$$PA = g \delta_{SL} h_1 (1 - \epsilon_g) \quad (9)$$

$$PB = g \delta_{SL} h_3 (1 - \varepsilon g) \quad (10)$$

$$PA' = g \delta_w h_2 \quad (11)$$

$$PB' = g \delta_w h_4 \quad (12)$$

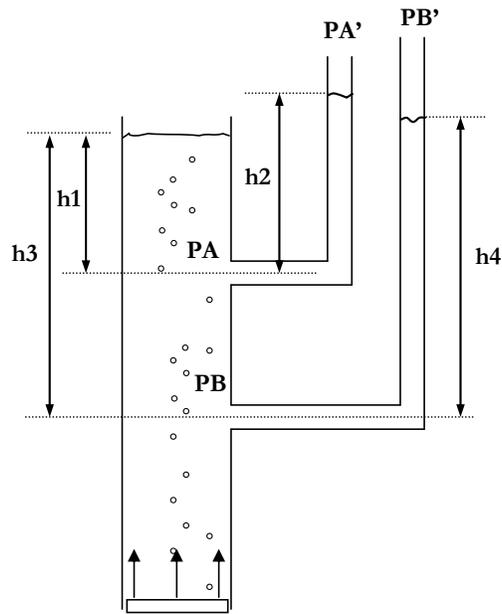


Figura II.5 Porción de una columna con dos manómetros de presión [16].

Lo que resulta de un balance de fuerzas:

$$PB - PA = PB' - PA' \quad (13)$$

Arreglando los términos queda:

$$[g e_{SL} h_3 (1 - Eg)] - [g e_{SL} h_1 (1 - Eg)] = (g e_w h_4) - (g e_w h_2) \quad (14)$$

Factorizando:

$$g e_{SL} (h_3 - h_1)(1 - Eg) = g e_w (h_4 - h_2) \quad (15)$$

Acomodando términos

$$(1 - Eg) = \frac{g e_w (h_4 - h_2)}{g e_{SL} (h_3 - h_1)} \quad (16)$$

Eliminando términos semejantes el gas retenido y considerado que se opera en condiciones de solo líquido y la densidad de pulpa (δ_{SL}) se considera cero.

$$\varepsilon = 1 - \left(\frac{e_w}{e_{SL}} - \frac{\Delta p}{\Delta h} \right) \quad (17)$$

Donde Δp corresponde a la diferencia de presión (en cm de columna de agua) dividido por la altura entre las dos tomas de presión Δh . El gas retenido para sistemas con solo agua se obtiene de la ecuación:

$$\varepsilon = 1 - \left(\frac{\Delta p}{\Delta h} \right) \quad (18)$$

El ε_g (% v/v) es un parámetro de control en sistemas de dispersión de gas [16, 29, 30] y está en función de variables tanto químicas, operacionales y mecánicas, el gas retenido se relaciona con el tamaño de burbuja y a su vez está en función del tipo de dispersor del gas característica y concentración del espumante, velocidad superficial de gas y el modelo de mezclado en la zona de colección. [16].

El ε_g (% v/v) define la densidad de flujo de área superficial de burbuja S_b ((cm/s)/cm) la obtención del ε_g (%) es una herramienta importante en el diagnóstico y control de operación de un sistema de dispersión gas – líquido [16].

El diámetro de burbuja D_b (mm) en la flotación juega un papel crítico, a menor tamaño de burbuja mayor probabilidad de colisión burbuja – especie y por lo tanto mayor colección. La disminución del D_b (mm) se logra mediante la adición de espumante el cual disminuye la tensión superficial del agua y por lo tanto disminuye la resistencia para la formación de nuevas superficies de burbujas. [16].

Con menor tamaño de burbuja menor es su velocidad de ascenso o flotación y el tiempo que pasa en el equipo es mayor respecto a burbujas de mayor diámetro, a mayor tiempo de residencia en el equipo mayor el valor de ε_g (%). [16, 30].

La hidrodinámica del sistema gas – líquido se altera por la diferencia del tamaño de burbuja creando corrientes de circulación, mezclado y coalescencia de burbujas. El espumante además de reducir la tensión superficial del agua 72.75 dinas/cm (σ) [16].

Se ha visto que la formación de burbujas muy pequeñas (0.08 cm) no siempre producen altas velocidades de separación debido a que el proceso de colección de especies por las burbujas de aire y la formación de burbujas son fenómenos interfaciales, la superficie de burbuja generada por unidad de gas alimentado determina la probabilidad de especies hidrofobicas y su efecto en la cinética del proceso de separación será determinante. [30]

Por lo tanto, se necesita calcular, medir o estimar el D_b (mm), el cual está en función de valores del ε_g (%), J_g (cm/s), J_L (cm/s), la tensión superficial σ (dinas/cm), viscosidad y la densidad del medio continuo. [31-33].

Se describe en la literatura un método para estimar el D_b (mm) conocido como modelo de arrastre “Drift Flux” este método requiere conocer las velocidades superficiales de gas, líquido, el ε_g (%). [16, 31-33].

Este modelo estima primeramente la velocidad terminal de deslizamiento de las burbujas para dos fases. Ecuación (19) [16, 31-33].

$$U_T = \frac{Jg}{Eg(1 - Eg)^m} - \frac{Jg - J_1}{(1 - Eg)^m} \quad (19)$$

De observaciones experimentales el valor de m es próximo a 3 por lo que el modelo de arrastre Drift Flux puede resolverse interactivamente por el siguiente procedimiento. [16, 31-33].

- 1) Estimar el valor de m en 3.
- 2) Calcular la velocidad terminal de una burbuja. Ecuación (20)
- 3) Calcular el Número de Reynolds (Re_s) de la nube de burbujas y el diámetro de burbuja (Db) con las ecuaciones (21), (22), (23).

U_s es la velocidad superficial terminal.

$$U_s = \frac{Jg}{Eg} + \frac{J_L}{(1 - Eg)} \quad (20)$$

$$Re_s = \frac{Db * U_s * \rho l * (1 - Eg)}{\mu l} \quad (21)$$

Se estima un Db (mm) y se calcula el Re_s y con la ecuación 22 se estima el Db .

$$Db = \left(\frac{18 * \mu l * U_t}{g * \Delta} 1 + 0.15 Re_s^{0.687} \right)^{0.5} \quad (22)$$

Donde, la densidad del líquido o agua es $\rho_l = 1 \text{ gr/cm}^3$, la viscosidad del agua se expresa como $\mu_l = 0.01 \text{ gr/cm}^2\text{s}$ y la gravedad específica es $g = 981.6 \text{ cm/s}^2$.

Una vez calculado el Db este valor se sustituye por el estimado en la ecuación (22) e interactivamente se sustituye hasta igualar el estimado con el calculado similarmente se hace este procedimiento a la par con el valor de m con la ecuación (23).

$$m = \left(4.45 + 18 * \frac{Db}{Dc}\right) (Re_b)^{-0.1} \quad 1 < Re_s < 200 \quad (23)$$

Donde:

$$Re_b = \frac{Db * U_t * \rho_l}{\mu_l} \quad (24)$$

Una vez obtenido el valor de m se sustituye en el cálculo de U_T ecuación (19) donde se estima un valor de 3. Ya sustituido este valor se procede nuevamente a ajustar el valor de Db calculado interactivamente con el valor de “ m ” así hasta su igualación estimado – calculado. Con el Db estimado y el J_g se obtiene una importante propiedad de las dispersiones gas – líquido conocido como flujo de área superficial de burbujas (S_b) que fluyen en una unidad de tiempo por unidad de superficie. [16]

El parámetro S_b (s^{-1}) involucra características químicas del sistema (por el Db) hidrodinámicas (ϵ_g y el régimen de flujo mezclado) y de máquina dado por el J_g , J_1 . [16]. El S_b se obtiene del siguiente planteamiento. Ecuación (25).

$$S_b = n * \frac{S}{A} \quad (25)$$

Donde: n = Número de burbujas, S = Superficie de burbuja. Ecuación (26).

$$S = \pi * Db^2 \quad (26)$$

$$n = \frac{6 Qg}{\pi(Db)^3} \quad (27)$$

n se obtiene del volumen de una burbuja esférica.

$$v = \frac{\pi d^3}{6} \quad (28)$$

A = Área de sección transversal unilateral en dirección normal al flujo de BB's. Sustituyendo (27) y (28) en (26) queda la ecuación (29).

$$Sb = \frac{6 Qg}{\pi(Db)^3} * \frac{\pi (Db)^2}{A} \quad (29)$$

Reduciendo la ecuación (30).

$$Sb = \frac{6 Qg}{Db * A} \quad (30)$$

Se sabe que $Qg / A = Jg$ por lo que Sb queda como la ecuación (31).

$$Sb = \frac{6 Jg}{Db} \quad (31)$$

II.5 Colectores y espumantes

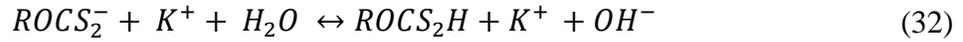
La flotación como proceso se introdujo en 1860, mediante el descubrimiento de la mojabilidad de los minerales. No fue hasta 1923 cuando se inició a usar el xantato como colector [28] siendo el reactivo más usado en el procesamiento de minerales sulfurosos, actualmente la flotación se ha aplicado en otras áreas como la flotación iónica, la separación de tinta de pulpa de papel, recuperación de aceites de suelos contaminados. [28].

El mecanismo esencial de la flotación es la separación de la especie químicamente acondicionada con el colector y su adhesión a las burbujas de aire y así son transportadas a la superficie del equipo donde son separadas. [28].

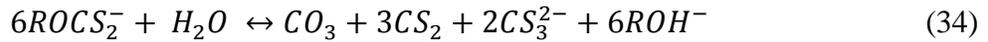
El xantato genera una película hidrofóbica cuando se tiene un sólido, pero en la flotación iónica la molécula de colector se une con el ion metálico electrostáticamente o por enlaces de Vander Waals formando un compuesto metal – orgánico con sitios hidrofóbicos para adherirse a las BB's flotar hasta la superficie y concentrarse respecto a la solución de alimentación. El xantato es un colector aniónico, se obtiene a partir del ácido carbónico en el cual dos grupos de oxígeno son reemplazados por el azufre y un hidrógeno del grupo alquil. [34].

Los grupos funcionales de los colectores tipo xantato, son componentes heteropolares que contienen un grupo funcional inorgánico (iónico) unidos por una cadena de hidrocarbano (no iónico) en medio acuoso, el xantato sólido se disocia en iones xantato e iones de metal alcalino [34].

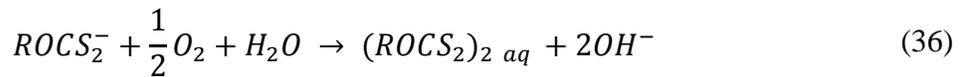
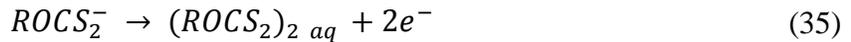
El xantato en agua sufre 6 procesos: I) hidrólisis del ion xantato, II) descomposición del ácido xántico, III) descomposición hidrolítica, IV) oxidación a dixantogeno, V) oxidación a monotiocarbonato y VI) oxidación a per-xantato. La hidrólisis y descomposición del ácido xántico son las principales reacciones (32), (33), que se efectúan cuando el xantato pasa a medio acuoso especialmente cuando el pH es de 4.3.



En soluciones alcalinas $pH > 13$ la descomposición del xantato forma ion carbonato, disulfuro de carbono, tritocarbonato y alcohol como muestra la ecuación (34).



La oxidación del xantato a dixantato es la reacción más importante en el procesamiento de minerales, ocurre en un rango de pH de 6 – 12, la oxidación del xantato se da por un gran número de oxidantes en la solución como el cloro, hipoclorito, yodo. La ecuación (35) y (36) muestran la oxidación del xantato a dixantogeno.



Los espumantes junto con estos colectores son reactivos clave en el proceso de flotación, el cual consiste en la generación de una espuma capaz de transportar las especies a separar mediante su adsorción a las burbujas. Los surfactantes o espumantes son moléculas que tienen un grupo polar y no polar (a polar), el primero es un grupo funcional que puede contener H, O, N o P, el segundo es una cadena hidrocarbonada alquilo o alquilo – arilo. La presencia de estos dos grupos le da al surfactante un carácter anfífilo es decir posee afinidad por las especies polares y a polares, estos pueden ser iónicos o catiónicos. La adsorción es un proceso espontáneo que ocurre cuando se satisface una sola necesidad, como en la adsorción gas-líquido, donde el efecto hidrófobo es la principal fuerza impulsora ya que remueve el grupo polar del agua, que contiene los iones H^+ y OH^- .

Capítulo III Experimentación

III.1 Materiales y equipo

III.1.1 Materiales

Para investigar la flotación de iones de cadmio se preparó y usó solución sintética de laboratorio empleando una sal de sulfato de cadmio soluble en agua, la concentración de la solución inicial fue de 30 mg/L (partes por millón PPM) (0.03 g/L), para todas las pruebas se utilizó esta concentración, el cálculo del peso de la sal de cadmio se estableció según la reacción (37) y (38).



$$208.4676 \frac{grs}{mol} CdSO_4 \rightarrow 112.41 \frac{grs}{mol} Cd \quad (37)$$

$$X = ? \rightarrow 0.03 \frac{grs}{L} Cd$$

$$X = 0.05563 \text{ grs de } CdSO_4 \text{ para cada litro de agua}$$

Este reactivo está al 98%,

$$0.055636 \rightarrow 98 \% \quad (38)$$

$$X = 0.55677 \rightarrow 100 \%$$

Para cada experimento se prepararon 40 Litros de solución por lo tanto se usó un peso de la sal de 2.2701 grs de sulfato de cadmio. Para llevar a cabo la flotación iónica de cadmio se emplearon, además, los reactivos enlistados en la Tabla III.1.

Tabla III.1 Materiales usados.

<i>Nombre</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Pureza %</i>	<i>Marca</i>
Sulfato de cadmio	$CdSO_4$	98 %	Aldrich
xantato Isopropílico de Sodio	$C_2H_{11}OCS_2Na$	95 %	Alkemin
Espumante aceite de pino	$C_{10}H_{17}OH$	90 %	Alkemin
Hidróxido de Sodio	$NaOH$	99 %	J. T. Baker
Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	99 %	Aldrich
Soluciones Buffer pH 4, 7, 10		99 %	J. T. Baker
xantato Isobutílico de Sodio XIBS	$C_5H_9NaOS_2$	95 %	Alkemin
xantato Amílico de Potasio (XAP)	$(CH_3)_2CHCH_2OCSSK$	95 %	Alkemin
xantato Etilico (XES)	$(C_3H_5KOS_2)$	95 %	Alkemin

Para cada una de las pruebas de flotación iónica se empleó agua del grifo preparando un volumen de 40 L por prueba. Las muestras colectadas durante la flotación de cada una de las corrientes continuas, concentrado, colas y alimentación y para cada Jg (velocidad superficial de gas cm/s) probada, se diluyeron hasta la concentración apropiada usando agua destilada.

Como colector se emplearon diferentes concentraciones de reactivo, usando los del tipo aniónico, ya sea xantato amílico (XAMS) ($C_6H_{11}KOS_2$), xantato isobutílico de sodio (XIBS) (CSH_9OS_2Na), isopropílico (XIPS) ($C_4H_7OS_2Na$), y xantato etílico (XES) ($C_3H_5KOS_2$), a mayor longitud de su cadena hidrocarbonada más grande es el poder de colección.

Para el acondicionamiento de la pulpa, ya sea a pH alcalino o ácido se usó una solución 1M de NaOH o ácido sulfúrico H_2SO_4 respectivamente. En todas las pruebas se empleó agua corriente. El espumante utilizado fue aceite de pino, este es una mezcla de alcoholes terpénicos 50 – 85 %, hidrocarburos terpénicos 10 – 25 % y otros componentes de 5 – 25 %.

III.1.2 Equipo

Para llevar a cabo el estudio de la flotación iónica de cadmio en una columna se usó un dispositivo cilíndrico de 9.2 cm de diámetro fabricado de acrílico transparente de una altura de 344 cm, en la parte superior se colocó un vertedero para colectar la espuma de flotación la Figura III.1 muestra la columna de flotación, En la base se instaló el generador de burbujas.

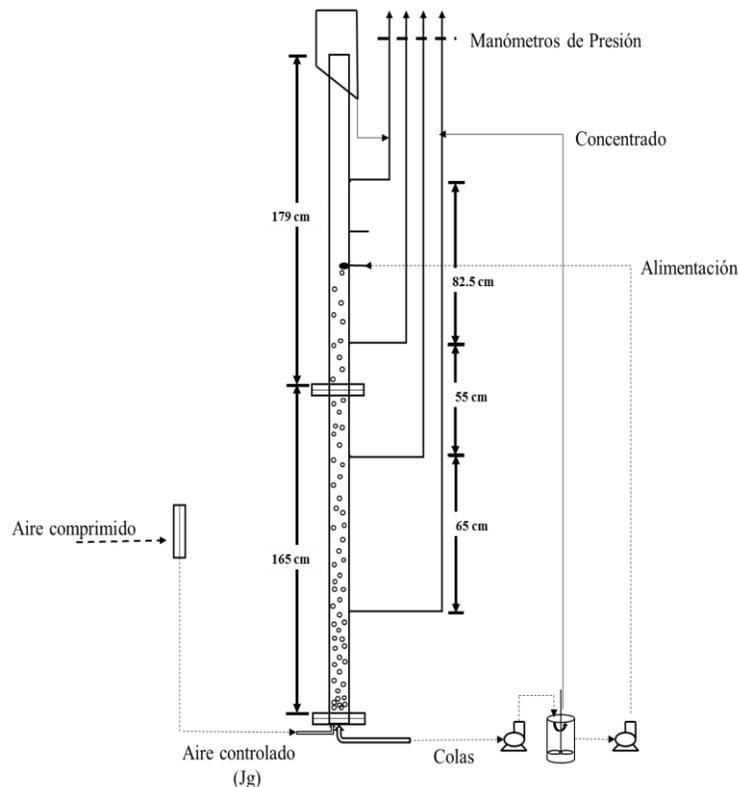


Figura III.1 Columna de flotación.

La alimentación a la columna se colocó a 215 cm de altura desde la base de la columna, esta sección se conoce como zona de colección la cual es la principal característica que difiere la flotación en columna de la de una celda. Donde a mayor altura de la zona de colección mayor

probabilidad de colisión – unión burbuja y compuesto organometálico formado entre el ion metálico y el colector orgánico.

La corriente de descarga (colas) se instaló en la base de la columna. El concentrado obtenido o la espuma de flotación que contiene las especies deseadas a separar derramó y se colectó por gravedad. Los flujos volumétricos Q_{LA} y Q_{LT} de alimentación y colas (cm^3/s) respectivamente se mantuvieron en control constante usando un par de bombas peristálticas una para cada corriente, de flujo de entre 0 a 8 litros por minuto.

Las bombas se calibraron previamente usando un flujo de agua alimentado a la columna el cual se regulo con la escala numérica de la bomba, la cual contiene diez velocidades para cada una y se calcula el flujo volumétrico Q_I (cm^3/s) o Lts/min . Similar procedimiento se realiza para la corriente de colas determinando el flujo volumétrico (cm^3/s) para cada velocidad de la bomba peristáltica.

Con el flujo volumétrico (cm^3/s) y el área de la columna determinada por el radio del dispositivo se obtuvo el flujo superficial del líquido J_L en cm/s de la relación $J_L = \frac{Q_I}{A_C}$ donde Q_I es el flujo volumétrico en cm^3/s y A_C es el área de la columna en cm^2 , así las unidades de la velocidad superficial del líquido ya sea de alimentación o colas es cm/s .

El burbujeador fabricado de arena de moldeo Shell, este material es sílice por lo cual el dispersor de burbujas es uno del tipo rígido y de la clasificación no metálico, es importante citar que la columna de flotación no debe contener ninguna pieza metálica, pues se correría el riesgo de que se presenten reacciones galvánicas o de deposición entre el metal y el ion cadmio. La figura III.2 muestra la morfología y apariencia del dispersor de burbujas cilíndrico de 10 cm de altura y 3.5 cm de diámetro.



Figura III.2 Generador de burbujas fabricado con arena Shell sinterizado a 200 °C.

La columna mostrada en la figura III.1 tiene instalados a diferentes alturas los manómetros de presión hidrostática (PHi), estos son mangueras de 1 cm de diámetro colocados en un costado de la columna. Se emplean para medir la diferencia de presión hidrostática dentro de la columna y expresar estas variaciones de altura en las columnas de líquido de las mangueras como el % v/v de gas retenido ϵ_g (%).

La diferencia de altura entre dos tomas de PHi 82.5 cm (toma 1 y toma 2) y la distancia de separación de la toma 2 a la 3 es de 55 cm y por último de la 3 a la 4 de 65 cm en la columna lo cual se emplean para calcular el gas retenido con la ecuación (39).

$$\frac{\Delta D}{\Delta S} * 100 = \% \text{ Gas retenido } \epsilon_g (\%) \quad (39)$$

Donde ΔD es la diferencia de altura entre dos tomas de presión, y ΔS es la distancia de separación entre estas dos tomas de presión en centímetros.

El gas retenido (ε_g) es un parámetro muy importante en la flotación en columna, determina el régimen de comportamiento hidrodinámico, es decir, cuando la relación ε_g Vs. J_g es lineal, la pérdida de la linealidad indica un cambio de régimen de flujo de uno homogéneo donde las burbujas son de tamaño y velocidad uniforme y ascienden en la columna sin mezclarse pasando a un flujo turbulento donde se encuentran burbujas de diferentes diámetros causando la recirculación del medio continuo (líquido) y de las burbujas de aire aumentando el tiempo de ambas fases y llegando a afectar el proceso de flotación.

La alimentación a la columna se ubicó a un tercio de altura medido desde el tope, la descarga se fijó en la base de la columna, el flujo volumétrico Q_l cm^3/s se regula con una bomba peristáltica Masterflex de 0 – 8 LPM (Litros por minuto) calibradas previamente, una para cada corriente, colas y alimentación.

El Q_L y el área de la columna $A_c = \pi r^2$, se usaron para calcular la velocidad superficial del líquido. Ecuación (40)

$$J_l = \frac{Q_l \frac{\text{cm}^3}{\text{s}}}{A_c \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}} = \frac{\text{cm}}{\text{s}} \quad (40)$$

El aire se inyectó y regula usando un flujómetro marca Gilmontt de 0 – 16 LPM, el aire provenía de un compresor marca Foreman de 50 litros, la entrada de aire se instaló en la zona inferior de la columna y se conectó a través de un dispersor. El J_g o velocidad superficial de gas cm/s se calculó con la relación (41).

$$J_g = \frac{Q_g \frac{\text{cm}^3}{\text{s}}}{A_c \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}} = \frac{\text{cm}}{\text{s}} \quad (41)$$

Donde Q_g es el flujo volumétrico de gas convertido de LPM a cm^3/s y A_c el área de la columna. La tabla III.2 muestra los valores de J_g empleados, el Q_g en LPM y en cm^3/s .

Tabla III.2 Flujo superficial de gas (Jg).

<i>Jg cm/s</i>	<i>Qg cm³/s</i>	<i>Qg LPM</i>
0.1	6.647	0.3988
0.3	19.941	1.1964
0.5	33.235	1.9941
0.8	53.176	3.1905
1	66.470	3.9882
1.3	86.411	5.1846
1.5	99.705	5.9823
1.8	119.646	7.1787
2	132.940	7.9764

El pH de la solución se midió con un potenciómetro marca Thermo Scientific Orion usando un electrodo de vidrio con filamento de platino con una solución interna de 3.3 M de KCL. Las muestras colectadas en las corrientes de alimentación, descarga y concentrado se dispersaron en un equipo de vibración ultrasónica, una vez esto se tomaron alícuotas y aforaron en un matraz de 25 ml.

Las muestras se analizaron en un espectrómetro de plasma por inducción acoplado con sus siglas en inglés inductively coupled plasma (ICP).

III.2 Procedimiento experimental.

III.2.1 Pruebas Aire – Agua – Espumante.

Como primera parte y previamente a las pruebas de flotación iónica de cadmio en columna se efectuaron pruebas con solo aire – agua – espumante para conocer el comportamiento hidrodinámico de las corrientes de gas (burbujas) y líquido, las concentraciones de espumante [e] evaluadas fueron 0, 15, 30 y 60 PPM (mg/L).

La presión hidrostática se midió en las cuatro tomas de presión de la columna, estas se emplearon para medir el comportamiento de gas retenido ε_g (%) a lo largo de toda la columna. Con el ε_g , J_g , J_L y usando el modelo Drift Flux descrito en la literatura, se calculó el diámetro de burbuja (D_b) y con el D_b se obtuvo el flujo de área superficial de Burbuja o S_b (s^{-1}) como indica la ecuación (42).

$$S_b = \frac{6 J_g \left(\frac{cm}{s}\right)}{D_b (cm)} = S_b (s^{-1}) \quad (42)$$

III.2.2. Pruebas de flotación iónica

La solución conteniendo el ion cadmio 30 mg/L y 30 mg/L de espumante y colector tipo xantato, se alimentó y descargo continuamente a la columna con un par de bombas peristálticas registrando el flujo volumétrico o J_L (cm/s) para ambas corrientes, una vez mantenido el flujo de líquido en el tope de la columna se procedió a inyectar el gas (aire) a la columna, es decir, el flujo volumétrico Q_g (LPM) requerido para cada J_g propuesto a evaluar, una vez ajustado se da un tiempo de estabilización en la columna de dos veces el tiempo de residencia calculado con la ecuación (43).

$$\tau = \left(\frac{hzc - hce}{Jl \text{ colas}} \right) * (1 - \varepsilon g) \quad (43)$$

Donde τ es el tiempo de residencia (min), hzc es la altura de la zona de colección (cm), hce es la altura de la cama de espuma (cm), J_L es la velocidad superficial de líquido de la corriente de colas (cm/s) y $(1 - \varepsilon g)$ es la fracción del líquido.

Concluido el tiempo de residencia se recolectaron las muestras en el siguiente orden, cabe citar que a cada J_g evaluado se pesó la muestra colectada y se tomó el tiempo, esto para referir la eficiencia de recuperación como un flujo másico, primero se tomó la muestra del concentrado, después la de colas o descarga y al final la de alimentación. La ecuación (44) expresa el cálculo del flujo másico (FM).

$$FM = \frac{Wm}{t} \quad (44)$$

Donde Wm es el peso de la muestra colectada y t el tiempo en segundos. La concentración de cadmio en la solución se analizó en ICP, la lectura que da el equipo es en PPM, y esta se multiplicó por el factor de dilución Fd calculado con la ecuación (45).

$$Fd = \frac{V_{AF}}{V_{ALC}} \quad (45)$$

Donde V_{AF} es el volumen de aforo y V_{ALC} es el volumen de la alícuota. Para el concentrado, fue un Fd de 100, es decir, se tomaron 250 μ l y se aforaron en un matraz de 25 ml, para las lecturas de las muestras de alimentación y descarga el Fd fue de 27.778, es decir, se tomó una alícuota de 900 μ l o bien 0.9 ml y se aforaron en 25 ml.

La concentración real dada en mg/l se convirtió a gramos y por cada 1000 gr en base a la relación de que 1 litro tiene 1000 gr. El valor resultante se multiplicó por el Fd y los segundos

del tiempo de muestreo se cambiaron a minutos así el valor del cadmio obtenido en cada corriente; concentrado, colas y alimentación, para cada Jg evaluado, se expresa en gramos de cadmio por unidad de tiempo (gr/min). Estas unidades se usaron en la ecuación (46).

$$\% R = \frac{m_{cd} \text{ concentrado}}{(m_{cd} \text{ concentrado} + m_{cd} \text{ colas})} * 100 \quad (46)$$

Donde m_{cd} es el flujo másico del concentrado expresado en gr/min y m_{cd} colas es el flujo másico en la corriente de esta, % v/v R es el porcentaje volumétrico de cadmio recuperado o flotado.

Durante cada una de las pruebas de flotación iónica se midieron las presiones hidrostáticas con los manómetros de presión colocados en la columna, con estos datos se calculó el % v/v de gas retenido y a su vez las propiedades de la dispersión del sistema J_g y J_L y se calculó el Db usando el modelo de Drift Flux.

Se usó un volumen de 40 litros de agua del grifo, se midió pH y se registró además el potencial de óxido reducción (ORP mV), a continuación, se agregó la cantidad necesaria al volumen de agua para tener la concentración de espumante requerido. En cada modificación de la química de la solución se midió el pH, y el ORP mV.

A continuación, se agregó la masa de sulfato de cadmio necesaria para tener 30 mg/L de Cd en un volumen de 40 L, se mezcló y se tomó una alícuota para el control de la solución inicial, posteriormente se adiciono el colector tipo xantato; amílico, isobutílico, isopropílico, y etílico, según fuera el caso evaluando además de la concentración de colector probando las concentraciones de 90 PPM, 120 PPM, 150 PPM Y 180 PPM (mg/L).

Capítulo IV Resultados y Discusión.

IV.1 Sistema Aire – Agua – Espumante.

La columna de flotación y el dispersor de burbujas fabricado de arena de moldeado shell (arena sílica más aglutinante) fueron caracterizados hidrodinámicamente es decir se identificó el comportamiento de las variables que se generan en las dispersiones, burbujas de aire en la columna de agua. Las propiedades de la dispersión aire – agua son el gas retenido (ϵ_g), la velocidad superficial de gas (J_g), y líquido (J_L) el diámetro de burbuja y el flujo de área superficial de burbuja S_b (cm/s/cm).

La figura IV.1 muestra el comportamiento del gas retenido ϵ_g (%) Vs. la velocidad superficial del gas (cm/s). El % v/v de ϵ_g o dividido entre 100, es la fracción de volumen de la dispersión de gas – líquido ocupada por el gas (aire), el conocimiento del ϵ_g % v/v permite analizar detalladamente la hidrodinámica de las fases líquido – gas (burbujas de aire) en la columna de flotación.

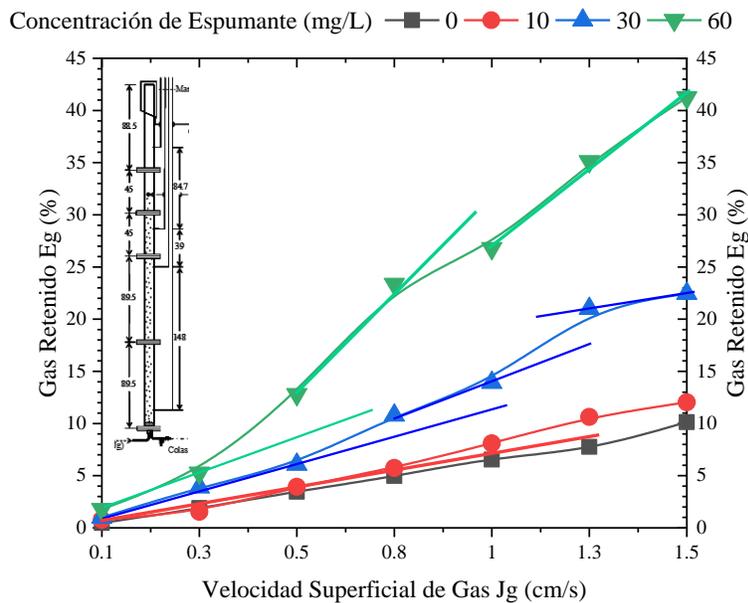


Figura IV.1 % v/v gas retenido ϵ_g Vs J_g (cm/s), J_L 0.875 cm/s, con 0, 10, 30 y 60 mg/l de espumante.

La concentración de burbujas de aire al interior de la columna de flotación o gas retenido es mayor para el sistema con 60 mg/L de espumante alrededor del 41% con un J_g de 1.5 cm/s (6.4 litros por minuto LPM) cabe resaltar que para esta concentración de espumante el gas retenido se midió en base al volumen total en la columna.

Es decir, por ejemplo a J_g de 0.1 cm/s (0.4 LPM) y concluido dos veces el tiempo de residencia promedio, se detiene subitamente tanto la alimentación como la descarga de la fase continua (líquido) y del aire a la columna de flotación y en base a la altura total del líquido en la columna y calculando el volumen para esta altura en particular y restando el volumen total de la columna se obtuvo el volumen de gas retenido. Esto debido a la excesiva cama de espuma que se forma con esta concentración de espumante, esta cama de espuma cubre algunas de las tomas de presión manométricas e impide tomar lecturas precisas.

Para esta concentración de espumante 60 mg/L y aun J_g de 0.3 cm/s hay un cambio de pendiente de la gráfica de ϵ_g % v/v VS J_g , es decir, el flujo de burbujas de tamaño homogéneo que asciende en la columna a esta velocidad de gas cambia a un flujo de burbujas (bb's) inestable, donde coexisten bb's de tamaño uniforme con burbujas de mayor tamaño, esto es a J_g de 0.5 cm/s y 0.8 cm/s como se muestra en la figura IV.2 [35].

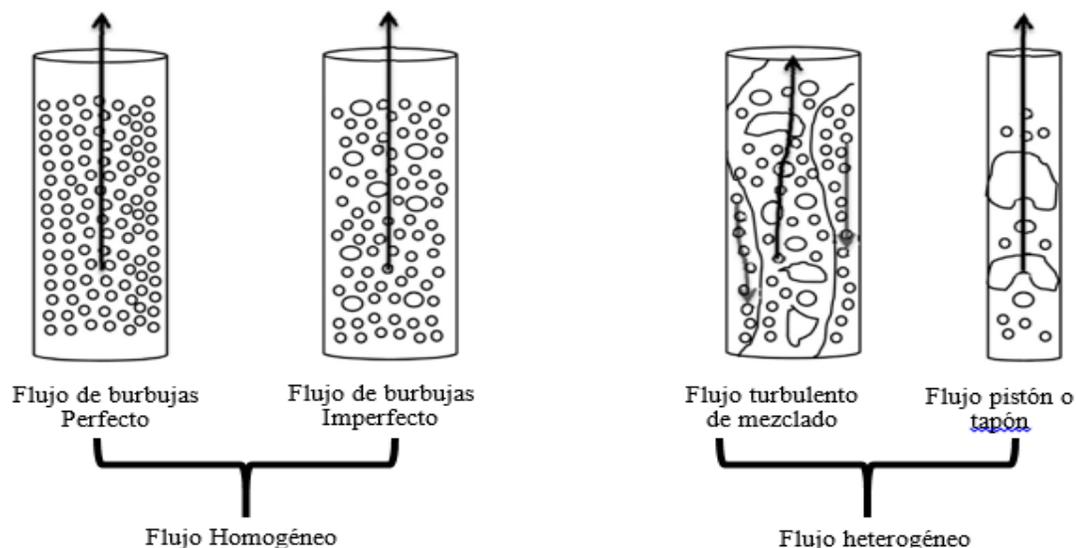


Figura IV.2 Regímenes de flujo de burbujas en una columna [35].

Mayores velocidades de gas > 0.8 cm/s cambian nuevamente la pendiente de ϵ_g Vs J_g anunciando otro cambio de régimen de flujo de burbujas de uno homogéneo a otro turbulento con mezclado de fases, este es un flujo altamente agitado donde la gran cantidad de burbujas interactúan entre si formando burbujas más grandes y distorsionadas causando el descenso de burbujas de menor tamaño que eventualmente ascienden y salen de la columna.

La variación del tamaño de burbujas genera corrientes de mezclado donde tanto la fase continua como la fase gaseosa son recicladas hacia abajo en la columna generando corrientes de descenso y ascenso de las fases continua y dispersa (aire), esto sucede a un J_g 1.0 a 1.5 cm/s como se muestra en la figura IV.1.

A medida que disminuye la cantidad de espumante en la columna de flotación el régimen de burbujas homogéneo se mantiene con flujos de área superficial de gas mayores por ejemplo con 30 mg/L el J_g donde existe un flujo de burbujas homogéneo se extiende hasta J_g de 1.0 cm/s, es decir, el flujo perfecto de BB's es de 0.1 a 0.5 cm/s y el flujo no uniforme de BB's es de 0.8 a 1.0 cm/s. El cambio de régimen de flujo de burbuja a turbulento se da a J_g de 1.0 cm/s.

Cuando la concentración de espumante es de 10 mg/L el rango de J_g donde se tiene un flujo de burbuja perfecto se extiende hasta el J_g de 0.8 cm/s arriba de este J_g el flujo de burbujas es no homogéneo, pero se mantiene en un flujo de BB's uniforme con máximos de gas retenido a J_g de 1.5 cm/s de 12 % v/v.

En sistemas aire – agua sin espumante [e] el máximo de gas retenido es 10 % v/v un valor muy similar a un sistema con espumante la diferencia está en que la [e] disminuye la tensión superficial del agua generando mayor cantidad de BB's de menor tamaño y con una película de líquido más resistente a la coalescencia de BB's en comparación con el sistema sin espumante que las burbujas formadas son de mayor tamaño y mayormente susceptibles a coalescer como se presenta en la figura IV.1.

Con los valores de gas retenido ϵ g v/v, la velocidad superficial de gas y líquido y usando el modelo para el cálculo del diámetro de burbuja Drift flux descrito en la literatura se obtuvieron los valores de diámetro de burbuja (D_b (cm)) la figura IV.3 muestra los valores calculados promedio del D_b en función del J_g cm/s.

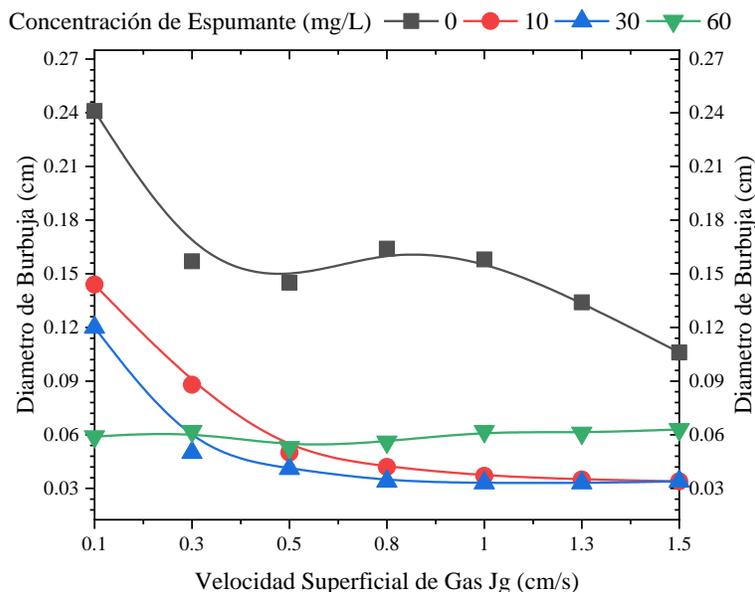


Figura IV.3 Diámetro de burbuja (cm/s) Vs. J_g (cm/s). J_L 0.4 cm/s valor global, con 0, 10, 3 y 50 mg/l de espumante.

Es de esperar que el sistema sin espumante presente los mayores tamaños de burbujas 0.15 cm (1.5 mm) esto a un J_g de 0.3 a 1.0 cm/s. A J_g de 0.3 cm/s el D_b es de 2.4 mm. Con el aumento del J_g el D_b tiende a decrecer así a J_g de 1.5 cm/s el D_b es de 1.0 mm (0.1 cm).

Estos tamaños de burbuja relativamente pequeños son resultado de las características de porosidad del dispersor de burbujas empleado, el sistema sin espumante no tiene la capacidad de coleccionar especies, se genera la coalescencia y ruptura de las burbujas. En sistemas con espumante 10 y 30 mg/L se observa de la figura IV.3 que el D_b (cm) disminuye con el aumento del J_g aun valor de 0.1 cm/s el D_b es de 1.4 y 1.2 mm (0.14 y 0.12 cm) respectivamente, a J_g 0.5 cm/s el D_b ya es de 0.05 y 0.04 para 10 y 30 mg/L de espumante respectivamente, el tamaño de burbuja generado es sumamente pequeño.

A J_g 1.5 el D_b es de 0.03 cm (0.3 mm) a menor tamaño de burbuja la probabilidad de contacto con las especies a coleccionar es mucho mayor.

No obstante, lo importante que puede resultar tener Db 's muy pequeños tal como 0.03 cm (0.3 mm) las burbujas de menor tamaño tienen velocidades de ascenso menores y debido a que estas son el vehículo de transporte de las especies a separar si permanecen más tiempo en la columna y tardan más en ascender esto definitivamente afecta la cinética de flotación y por tal la eficiencia del proceso de flotación.

Además, las burbujas de menor diámetro son mayormente arrastradas por las corrientes de circulación y mezclado en la columna. El tener BB 's de tamaños muy pequeños como ya se mencionó aumentan su tiempo de residencia en la columna debido a su menor velocidad de flotación, dado por su tamaño en donde la presión interna es menor y su ascenso más tardado, este tiempo que pasa en la columna genera también el aumento del gas retenido detectado, las BB 's de menor tamaño al pasar más tiempo en la columna aumenta el gas retenido reportado en la figura IV.1.

En el caso del sistema con 60 mg/L presenta un comportamiento muy diferente a las concentraciones de espumante de 10 y 30 mg/L se observa de la figura IV.3 que el Db en todo el rango de Jg (cm/s) evaluado 0.1 a 1.5 cm/s es muy homogéneo manteniendo valores estables de 0.06 cm (0.06 mm).

El diámetro de BB 's es un parámetro muy importante en la flotación sin embargo experimentalmente se debe encontrar el valor del Jg (cm/s), Db (cm) óptimo donde la recuperación por flotación sea exitosa. En la flotación existe un compromiso entre Db y la máxima recuperación el cual solo se encuentra mediante la ejecución de pruebas de flotación de las especies a separar.

En el sistema de flotación en columna además se ha introducido un parámetro nombrado como el flujo de área superficial de burbujas o Sb ((cm/s)/s) este, representa la cantidad de superficie de burbujas por unidad de tiempo (segundos) disponible para llevar a cabo la captura de las especies a separar la figura IV.4 muestra los valores obtenidos con las diferentes cantidades de espumante y valores de Jg . Se observa que el Sb ((cm/s)/cm) incrementa con el Jg (cm/s) el Sb es ligeramente mayor cuando se emplea la concentración de 30 mg/L de espumante alcanzando valores de 260 s^{-1} a Jg de 1.5.

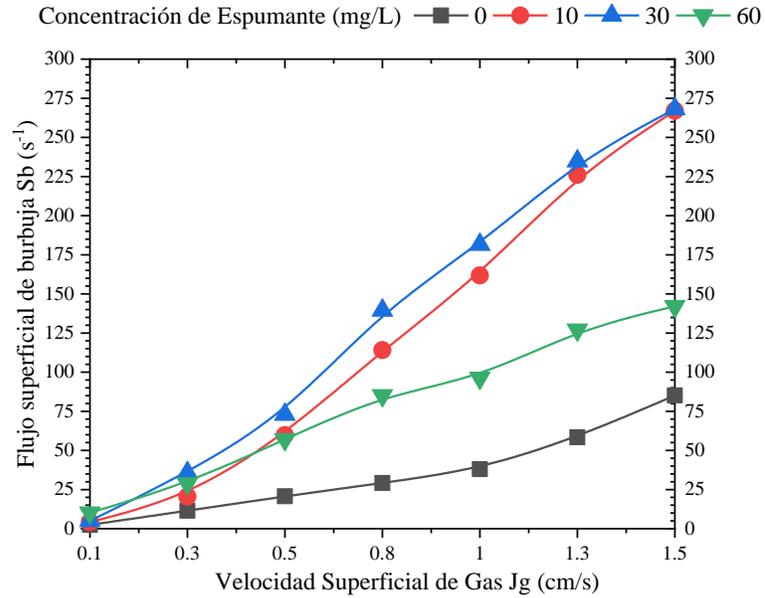


Figura IV.4. Flujo de superficie de burbujas S_b (s^{-1}) Vs velocidad superficial de gas J_g (cm/s). J_L 0.875 cm/s , con 0, 10, 30 y 50 mg/l de espumante.

Por ejemplo, a J_g de 0.5 cm/s el S_b es de 72 s^{-1} a J_g 1.0 es de 181 s^{-1} . Para la concentración de 60 mg/L debido a la estabilización del tamaño de burbuja en 0.06 cm , es decir, un tamaño mayor respecto al obtenido en las pruebas con 10 y 30 mg/L de espumante. Por lo tanto con 60 mg/L el S_b disminuye significativamente debido al mayor tamaño de burbuja, el S_b depende directamente del Db : $S_b = 6 J_g / Db$ ($(cm/s)/cm$) figura IV.4.

IV.2 Flotación iónica de cadmio Cd^{2+}

IV.2.1. Efecto de la concentración de xantato en la flotación de Cd^{2+}

En esta sección se presentará y discutirá el proceso de separación y recuperación de ion cadmio en sistemas acuosos a partir de soluciones de sulfato de cadmio de soluciones preparadas en el laboratorio en un dispositivo de flotación en columna con un dispersor poroso fabricado de arena sílica (arena de moldeo tipo shell).

Se evalúa el efecto de la concentración del colector aniónico xantato isopropílico de sodio (XIS) de fórmula química $\text{C}_4\text{H}_7\text{ONaS}_2$ molecularmente el XIS se expresa como $\text{C}_4\text{H}_7\text{NaOS}_2$ o bien como lo indica la figura IV.5 la cual muestra una molécula sólida de XIS.

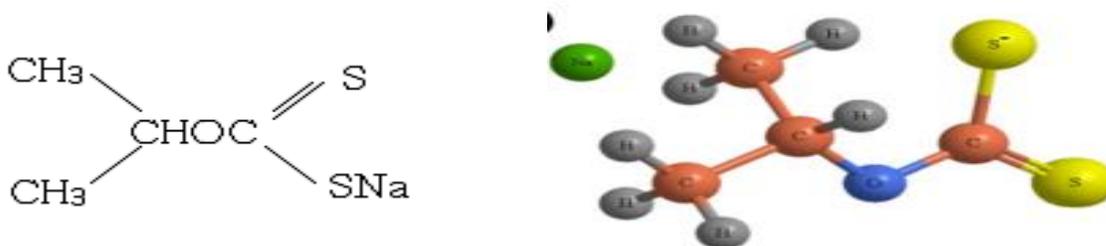


Figura IV.5 Molécula del xantato isopropílico de sodio (XIS).

El XIS al contacto con el agua se solubiliza y el Na sólido pasa a ion sodio quedando la molécula orgánica de XIS con la capacidad de reaccionar con el metal catiónico mediante un intercambio de cargas, las concentraciones de XIS evaluadas son 90, 120, 150 y 180 mg/L (PPM).

El comportamiento de la flotación del cadmio en solución se evaluará en función de las propiedades de la dispersión gas – líquido, estas son: velocidad superficial de gas J_g (cm/s), porcentaje volumétrico (% v/v) de gas retenido ϵ_g , diámetro de burbuja D_b (cm), flujo de área superficial de burbuja S_b (s^{-1}), tiempo de residencia τ (min) y la constante cinética de flotación aparente K (min^{-1}).

El colector aniónico xantato isopropílico de sodio tiene un papel crucial en la flotación y se usa principalmente para mejorar la hidrofobicidad de las superficies minerales de valor y así su separación incrementa, en la flotación iónica no se tiene una superficie mineral si no un ion que se une al xantato formando un compuesto organometálico metal – xantato con propiedades altamente hidrofóbicas.

La cinética de reacción del XIS y el ion Cd es rápida por lo cual el compuesto organometálico se forma durante la flotación iónica y por efecto de la concentración por flotación se presencia en la espuma se hace visible debido a la acumulación de múltiples moléculas del órgano metálico. El proceso de captura de iones en la flotación iónica se da principalmente por atracción electrostática entre el ion cadmio de superficie activa y el colector con carga negativa XIS [13-15].

La figura IV.6 presenta la eficiencia de recuperación de cadmio por flotación iónica en una columna de burbujas en función del J_g (cm/s) para concentraciones de XIS 90, 120, 150 y 180 mg/L de colector. Se observa que la mejor concentración de XIS fue la de 180 mg/L, debido a la mayor eficiencia de separación.

Cuando el J_g es de 0.1 cm/s el % w/w de separación es del 58 %, en tanto a un J_g de 0.3 cm/s la eficiencia aumenta alcanzando el 84 % w/w debido al comportamiento hidrodinámico del sistema de flotación, la eficiencia de separación no se mantiene y este repentinamente cae a 75 % w/w a J_g 0.5 cm/s. Las curvas de flotación presentan un comportamiento sinusoidal, esto se atribuye al comportamiento hidrodinámico del sistema de flotación donde con un J_g a 0.5 cm/s se genera una mayor cantidad de burbujas.

Con esta nube de burbujas moviéndose dentro de la columna se esperaría mayor recuperación sin embargo esta disminuye, esto se atribuye al incremento de las corrientes de circulación y mezclado que impide y retrasa el ascenso de las burbujas y su salida de la columna, cabe recordar que las burbujas son el medio de transporte de las especies a separar, estas pasan mayor tiempo en la columna retrasando la recuperación de las especies y además se puede dar la separación de la especie colectada por las burbujas.

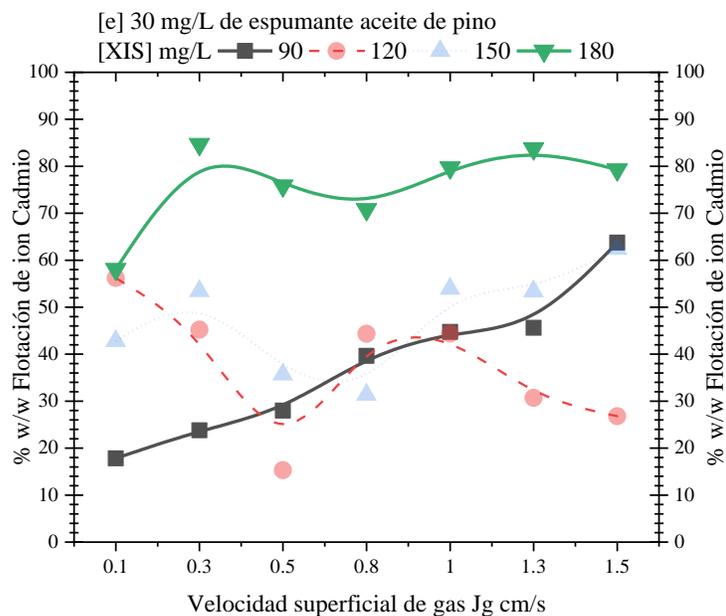


Figura IV.6. % w/w de flotación de ion cadmio en función de la velocidad superficial de gas J_g cm/s en presencia de 90, 120, 150 y 180 mg/L de XIS a pH 6.0.

Para mayores velocidades superficiales de gas (cm/s) por ejemplo 1.0, 1.3 y 1.5 cm/s las eficiencias de flotación son 79.7 %, 83.7 % y 79.2 % respectivamente, a mayor J_g , mayor cantidad de gas y más grande se espera que sea la recuperación no obstante los % de flotación no superan al encontrado a un J_g 0.3 cm/s. Es decir, para obtener mejores resultados de flotación se debe operar la columna en valores a J_g menores a 0.3 cm/s. Mayores J_g generan mayor cantidad de burbujas y esto produce mayor turbulencia y mezclado originado por las amplias diferencias de densidades relativas de la fase continua (líquido) y la fase dispersa (burbujas de aire), en el sistema esto origina que las burbujas aumenten su tiempo de residencia y por tal la recuperación por flotación decrece.

Este comportamiento sinusoidal se presenta para las concentraciones de XIS de 120 cm/s y 150 cm/s sin embargo las eficiencias de separación son menores, esto debido al grado de competencia que se presenta en el sistema de flotación entre la hidrodinámica de las fases y la fisicoquímica del proceso.

El espumante agregado, el aceite de pino, se usa para disminuir la tensión superficial es decir disminuye la energía necesaria para crear nuevas superficies de burbujas, este ayuda a formar

burbujas más pequeñas y con una capa de líquido que rodea al aire con cierta resistencia para evitar la coalescencia de burbujas [36].

El espumante es un compuesto orgánico heteropolar que contiene sitios hidrofóbicos (cadena hidrocarbonada) y una cabeza o frente, polar aniónico, el cual puede contribuir en la captación de iones metálicos con carga contraria al ion Cd^{2+} por lo cual el espumante contribuye al proceso de remisión de iones cadmio y no solo al comportamiento de la dispersión [36].

La fuerza motriz de la absorción puede influir en los siguientes efectos, atracción polar por la presencia de cargas eléctricas de los iones metálicos efecto hidrófobo, formación de estructuras de baja energía. El uso de surfactantes tiene dos propiedades fundamentales, una es la capacidad de adsorberse a las interfaces (burubujas) y otras especies del lado de la zona polar aniónica formando estructuras organizadas [36].

La concentración de 90 mg/L de XIS evaluada presenta un comportamiento opuesto al encontrado cuando se tiene 120 mg/L o 150 mg/L se observa de la figura IV.6 que la eficiencia de recuperación incrementa gradualmente con el J_g (cm/s) sin embargo, esta no es mayor a la encontrada para la concentración de XIS de 180 mg/L.

La máxima flotación obtenida para la concentración de XIS de 90 mg/L es de 63.7 % w/w a J_g de 1.5 cm/s, este comportamiento demuestra la competencia entre la química del sistema y la hidrodinámica de la dispersión. Para lograr el 84 % w/w de recuperación se necesitan 6 veces más la cantidad de colector respecto a la concentración del ion metálico, cabe citar que se emplea agua común (del grifo) para todos los experimentos, la presencia de iones en el agua contribuye al mayor consumo de colector XIS.

Las concentraciones de XIS usadas para separar el ion cadmio 120 mg/L y 150 mg/L no mejoran la eficiencia de flotación cuando el J_g es menor a 0.8 cm/s la recuperación incluso tiende a disminuir, mayores velocidades superficiales de gas J_g cm/s mejoran la flotación de 1.0 a 1.5 cm/s, esto se atribuye a la mayor cantidad de medios de transporte (BB's) para separar el ion cadmio.

Mientras para 120 mg/L de XIS las recuperaciones están por debajo del 45 % w/w con tendencia a disminuir con el aumento del J_g , los compuestos formados con el ion cadmio y el xantato no son suficientemente hidrofóbicos y su naturaleza química metal – orgánico es difícil de separar no obstante se tenga un adecuado gas retenido, un diámetro de burbuja y flujo de superficie de BB´s (S_b), la eficiencia de flotación es baja. Tal como se observa en la figura IV.7 la cual presenta el comportamiento del gas retenido para los sistemas de flotación con 30 mg/L de ion cadmio, 30 mg/L de espumante (AP) y un amplio rango de cantidades de XIS.

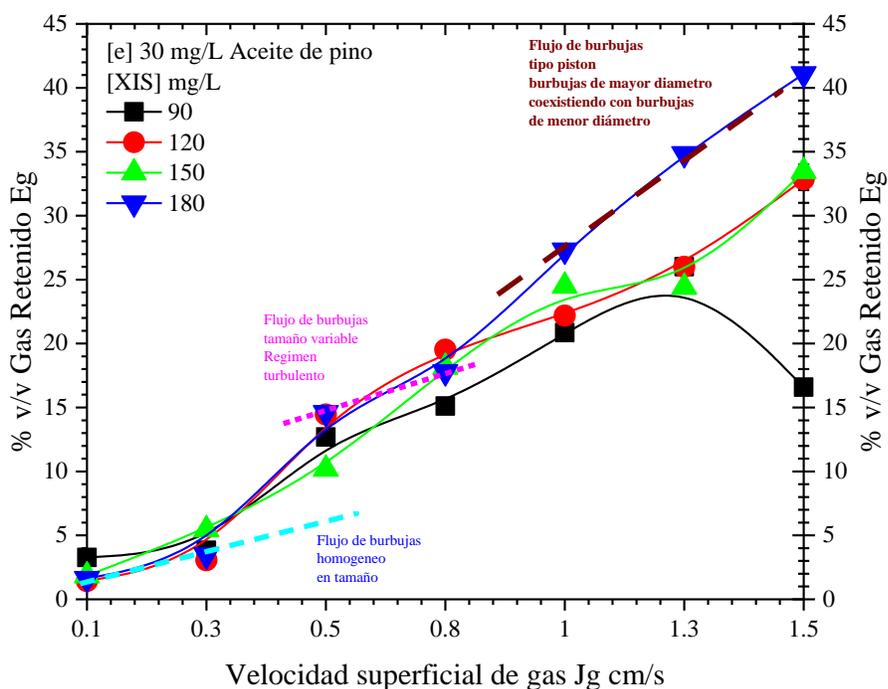


Figura IV.7 % v/v de gas retenido en función de la velocidad superficial de gas J_g cm/s en presencia de 90, 120, 150 y 180 mg/L de XIS a pH 6.0. J_L

Debido a las propiedades de la dispersión el régimen de flujo de burbujas de diámetro uniforme ascendiendo a velocidad constante y sin el incremento de las corrientes de circulación y mezclado, del gráfico ϵ_g (%) Vs J_g (cm/s) de la figura IV.7 indica que este se pierde a J_g 0.3 cm/s.

Es decir, para J_g de 0.5 cm/s y valores más grandes el régimen de flujo de burbujas cambia de uno homogéneo a otro turbulento donde las BB's de diámetro pequeño coexisten con BB's de mayor tamaño esto causa el incremento de las corrientes de circulación y mezclado y por tal el comportamiento sinusoidal de recuperación reportado en la figura IV.6

Por lo que la recuperación del ion metálico por flotación iónica es sensible al cambio de régimen de flujo de burbujas causado por el J_g y las corrientes de circulación y mezclado de las fases involucradas en el sistema (líquido y burbujas de aire).

Este mezclado se genera por la mala distribución de las BB's de gas en el equipo de flotación, en el cual se generan zonas con diferencias en la densidad relativa, es decir, si predomina el líquido o agua, en zonas de la columna la densidad es mayor en cambio en donde se concentra la nube de burbujas es una zona de baja densidad.

Estas diferencias de densidad causan el incremento a las corrientes de circulación y mezclado donde debido a esto, tanto el líquido como las burbujas tienden a ser recirculadas hacia el fondo de la celda con cada incremento de J_g la distribución de tamaño de burbujas es más considerable y por tal los cambios en los regímenes de flujo de burbuja de uno homogéneo a uno turbulento y a otro del tipo pistón donde grandes burbujas ascienden en la columna desplazando las BB's de menor tamaño y generando grandes corrientes de circulación y mezclado de las fases en la columna de flotación como se observa en la figura IV.7.

La figura IV.8 representa los valores de diámetro de burbuja (mm) estimados a partir del modelo presentado en la literatura llamado Drift Flux, el cual emplea las propiedades de la dispersión, gas retenido ϵ_g en fracción, la velocidad superficial de líquido en la descarga J_L (cm/s), velocidad superficial de gas J_g (cm/s), las dimensiones de la columna, el tiempo de residencia τ (min) tal como se describió en el marco teórico, de esta figura se tiene graficado el promedio de tamaño de burbuja en función del J_g (cm/s).

El tamaño estimado es generalmente menor a 1 milímetro (mm). El diámetro de burbuja tiene un papel fundamental en el proceso de flotación, las burbujas (BB's) deben tener un tamaño óptimo el cual se establece en función de las mejores eficiencias de flotación.

En el caso donde la flotación de ion cadmio es mayor se tiene el siguiente comportamiento en el tamaño de burbuja. Un J_g de 0.1 cm/s presenta una eficiencia de flotación del 58 % w/w con este J_g y J_L el D_b es de 0.9 mm como se observa en la figura IV.8.

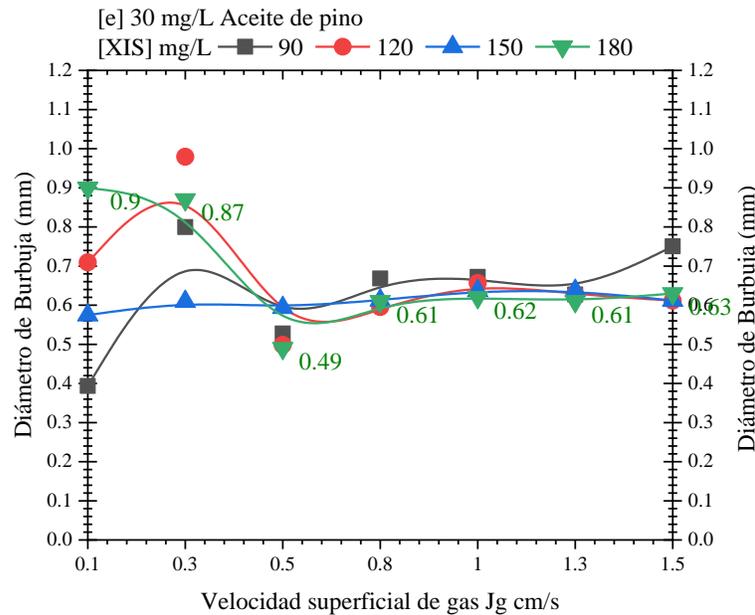


Figura IV.8 Diámetro de burbuja (mm) Vs la velocidad superficial de gas J_g cm/s en presencia de 90, 120, 150 y 180 mg/L de XIS a pH 6.0. J_L 0.875 cm/s

El análisis indica que, no obstante, si el dispersor de burbujas es rígido porque razón difiere el tamaño de burbuja, y esto es porque cuando el J_g es pequeño por ejemplo 0.1 cm/s el aire tiende a salir preferentemente por los poros más grandes del dispersor y por tal el D_b (mm) es más grande 0.9 mm.

El incremento del flujo superficial de gas J_g tiende a generar una distribución de burbujas homogéneas en tamaño y régimen de flujo, es decir, uno sin considerables corrientes de circulación y mezclado que ameriten un cambio de régimen de flujo de BB's. A J_g 0.3 cm/s se tiene un D_b de 0.87 mm y una recuperación por flotación del 84.7 % w/w de ion cadmio

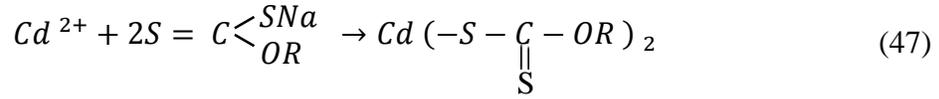
estas condiciones son las óptimas de separación J_L de 0.875 cm/s un % v/v de gas retenido del 3.45 %.

Con el incremento de la cantidad de gas inyectado a la columna a través del dispersor es esperar que la cantidad de gas retenido incremente y esto resulta, así como muestra la figura IV.7, es decir, a J_g 0.5 cm/s el ϵ_g es de 14.6 % v/v este cambio indica también la transición del régimen de flujo de burbuja de uniforme a turbulento.

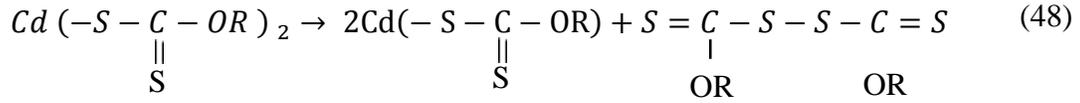
Las BB's pasan más tiempo en la columna disminuyendo por tal la flotación, es decir, no obstante, la formación del órgano metálico Cd – xantato, las condiciones hidrodinámicas causadas por el J_g y la distribución del tamaño de burbuja genera menores eficiencias de recuperación. Mayores velocidades superficiales de gas J_g (cm/s) presentan un comportamiento del D_b y w/w flotación similar, es decir, el D_b se mantiene en 0.61 mm y recuperación presenta valores de 79.7 %, 83.7 % y 79.2 % a J_g de 1.0, 1.3 y 1.5 respectivamente.

El comportamiento anteriormente descrito causa que las eficiencias de separación no mejoren con el J_g . El comportamiento del D_b (mm) para las diferentes cantidades de xantato empleadas es similar como se muestra en la figura IV.8 debido a la similitud de las propiedades de la dispersión % ϵ_g , J_g y J_L , sin embargo, la química del sistema de flotación iónica e hidrodinámica no contribuyen a mejorar la separación del ion cadmio con respecto a la prueba con 180 mg/L de XIS.

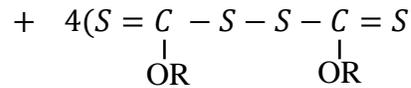
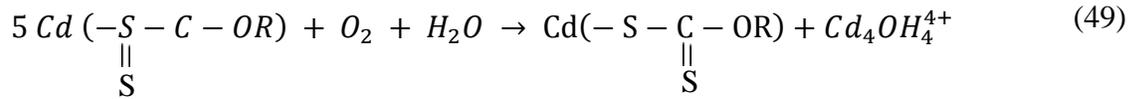
Con el D_b y el J_g se calculó el S_b (s^{-1}) de $S_b = 6 \frac{J_g}{D_b}$; ((cm/s)/cm)) La figura IV.9 presenta el comportamiento de S_b (s^{-1}) en función del J_g para las diferentes cantidades de xantato empleadas. El S_b mantiene un comportamiento similar para todas estas pruebas e incrementando con el J_g (cm/s). La reacción del ion cadmio con el xantato Isopropílico de sodio forma un xantato de cadmio, ecuación (47).



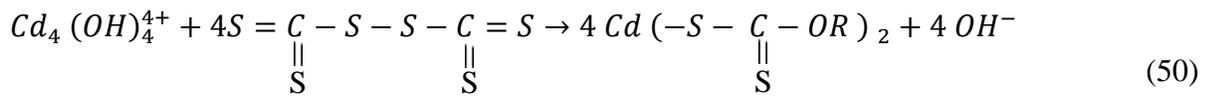
El xantato puede experimentar la formación de di-xantato reacción (48)



La reacción continúa por el aire inyectado y el oxígeno reacciona cambiando el pH y se puede formar hidróxido de cadmio $Cd_4(OH)_4^{4+}$ tetrahidróxido de cadmio más xantato (49).



El hidróxido de cadmio el cual es más soluble que el xantato de cadmio reacciona con el dixantato produciendo más xantato de cadmio.



Y de esta manera la reacción transcurre durante la flotación del ion cadmio. La figura IV.10 muestra el diagrama Eh – pH del sistema Cd – S – H₂O a 25 °C en concentración molar a 1×10^{-3} para el cadmio y el Azufre. Se observa que en las condiciones de flotación el Cd²⁺ experimenta la formación de Cd₄(OH)₄⁴⁺ con el cambio de pH el ion cadmio existe hasta pH el ion cadmio existe hasta pH alrededor de 7.0.

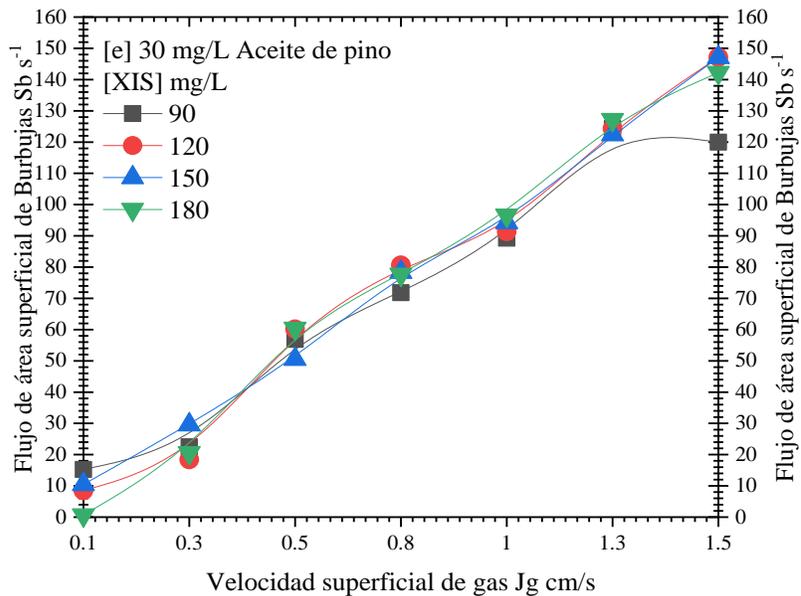


Figura IV.9 Flujo de área superficial de burbujas S_b (s^{-1}) Vs J_g (cm/s). Efecto concentración de xantato [XIS], pH 6.0. J_L 0.875 cm/s .

Esto indica que aun con la presencia de un elevado número de superficies de burbuja disponibles para efectuar el proceso de unión burbuja – especie hidrofóbica, si la reacción del Cd con el sistema experimenta el cambio a Hidróxido de cadmio $Cd_4(OH)_4^{4+}$ hidrofílico no se dará la unión burbuja – xantato de cadmio y por tal como se presenta en la figura IV.6.

La eficiencia de flotación es en promedio de alrededor del 80 % a un J_g de 1.0 a 1.5 mientras que con 0.3 cm/s la eficiencia de flotación iónica con xantato isopropílico de sodio es del 84.7 % w/w. El estudio de flotación de ion cadmio con xantato consiste en encontrar un punto de acuerdo entre la química, concentración de colector e hidrodinámica del sistema J_g (cm/s), J_L (cm/s), ϵ_g (% v/v), D_b (cm), S_b (s^{-1}).

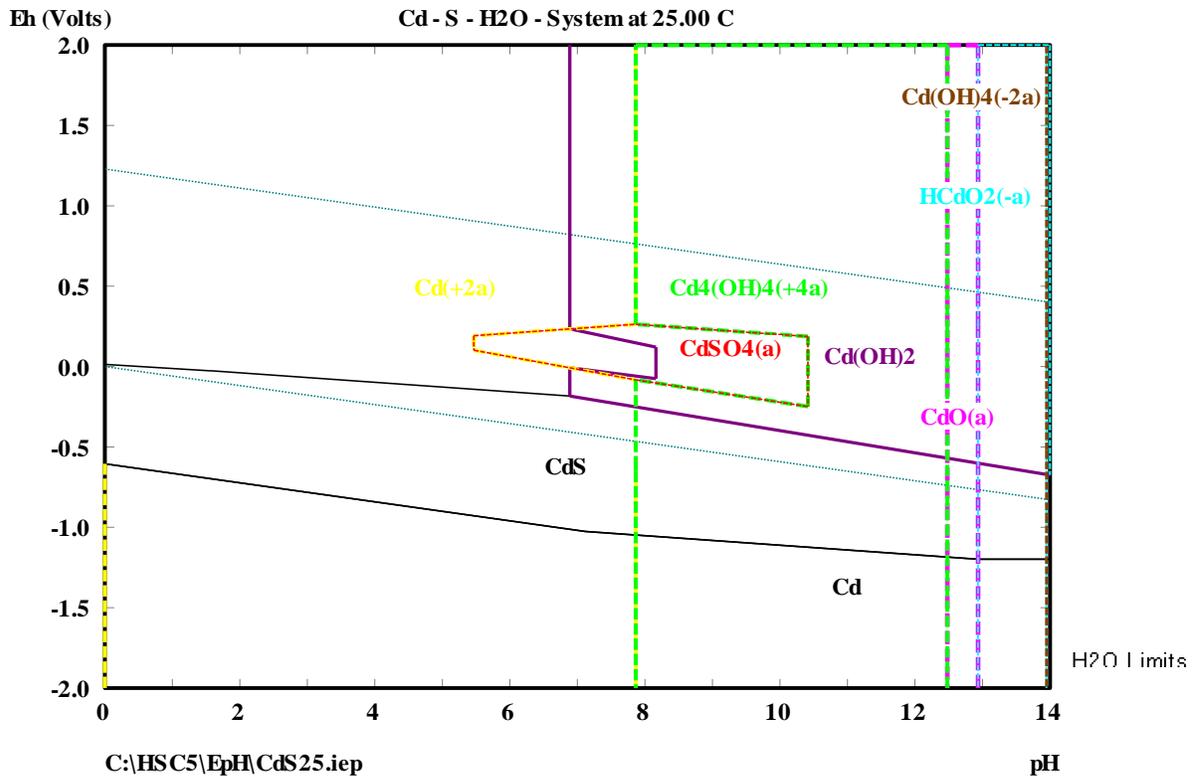


Figura IV.10 Diagrama Eh – pH del sistema termodinámico Cd -S- H₂O para una concentración de ambas especies de $1 \times 10^{-3} M$

La eficiencia de flotación tiene amplia relación con el tiempo de residencia aparente τ (min) estimado con los datos experimentales $\tau = \left[\frac{(hzc-hce)}{J_L} \right] (1 - \varepsilon g)$. La figura IV.11 presenta el comportamiento de τ (min) en función del J_g del sistema de flotación variando la concentración de xantato.

El τ (min) del líquido decrece con el incremento de J_g y εg cuando el sistema contiene 180 mg/L de [XIS] la eficiencia de flotación del ion cadmio es del 84.7 % w/w con un tiempo de residencia alrededor de 6.0 minutos mayores velocidades de gas J_g (cm/s) causa un incremento del εg (% v/v) y un aumento del S_b (s^{-1}) es decir menor cantidad de líquido es la columna de flotación el D_b como se mostró anteriormente no presenta cambios considerables con el J_g .

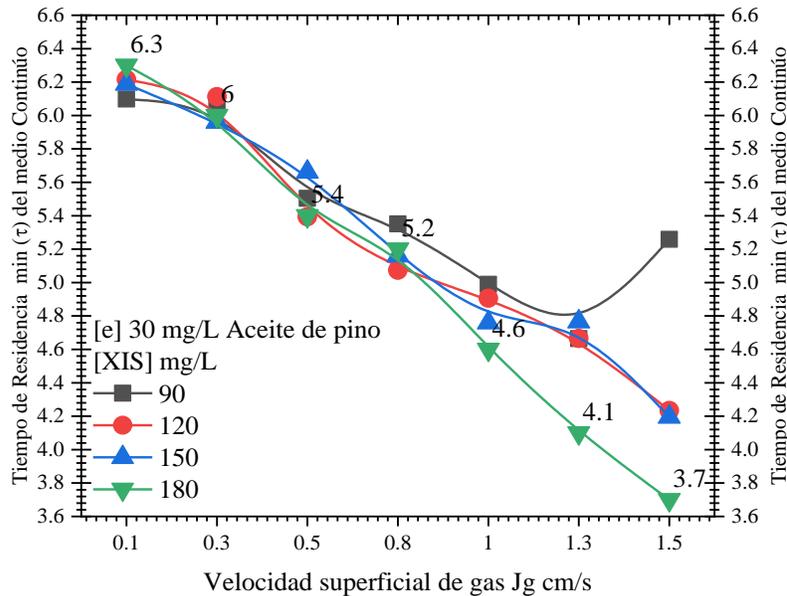


Figura IV.11 Tiempo de residencia τ (min) Vs J_g (cm/s). Efecto concentración de xantato [XIS], pH 6.0. J_L 0.875 cm/s.

Un tiempo de residencia de 4.1 minutos del medio continuo a J_g 1.3 cm/s permite obtener una recuperación de cadmio de 83.7 % w/w. La elección de las condiciones de flotación óptimas puede tomarse en consideración en función del tiempo de flotación a J_g de 1.3 cm/s el ϵ_g es del 34 % v/v con un D_b de 0.61 mm, es decir, el sistema de flotación en columna del ion cadmio en estas condiciones de dispersión le cuesta un 34 % menos de tiempo tener una recuperación aproximada a la mayor eficiencia con solo de diferencia un punto porcentual.

La figura IV.12 presenta la gráfica de la constante cinética de flotación aparente la cual aporta puntos de acuerdo con la discusión anteriormente realizada. El término K (1/min) significa la velocidad de transferencia de la especie acuosa de ion cadmio unido a la molécula de xantato hidrofóbico de la solución al concentrado.

Se observa una mayor cinética de flotación cuando es J_g es de 1.3 cm/s con una concentración de 180 mg/L de XIS. En cambio para las concentraciones de 90, 120 y 150 mg/L la cinética es lenta y pobres las recuperaciones.

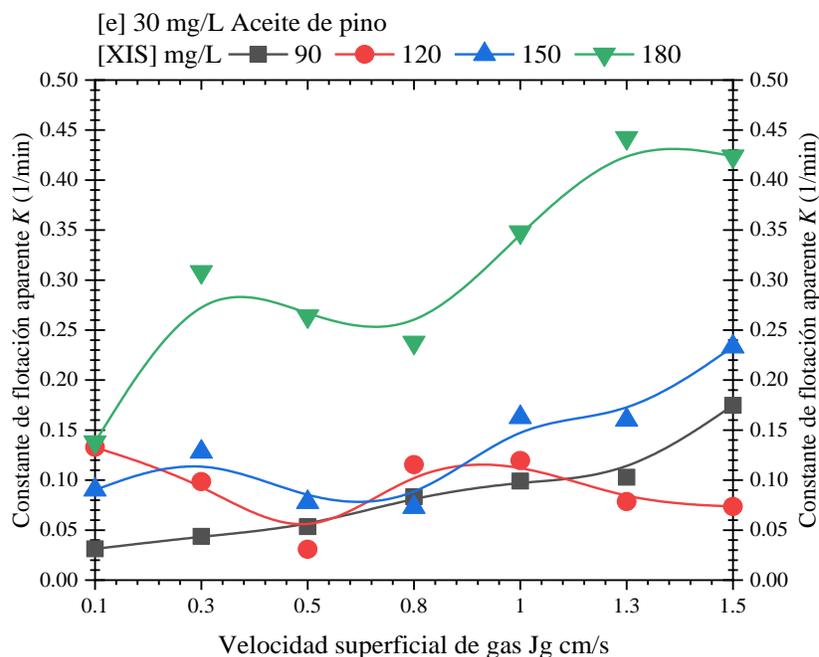


Figura IV.12 Constante cinética de flotación aparente (l/min) Vs J_g (cm/s). Efecto concentración de xantato [XIS], pH 6.0. J_L 0.875 cm/s.

IV.2.2. El papel del tipo de xantato en la flotación de cadmio.

El tipo de colector tiene un papel fundamental en la recuperación de iones metálicos tal como los xantatos, estos son reactivos orgánicos, biodegradables en baja concentración ellos atraen por interacción electrostática o bien por la diferencia de cargas, mientras el xantato es negativo el ion cadmio es positivo, o bien se da la adsorción química entre el ion y el colector.

La unión metal – xantato (X) produce un compuesto órgano metálico conformado por una parte hidrofóbica y la otra el metal cadmio. La estructura del xantato consiste en dos grupos funcionales uno iónico el cual absorbe al ion metálico ya sea por reacción química (quimisorción) o por atracción de cargas.

La otra parte es la cadena hidrocarbonada la cual le da el carácter hidrofóbico, el ion absorbido de modo que su equilibrio promueve su adhesión a la burbuja de aire. Los xantatos son los colectores más comúnmente usados en la industria minera, para la flotación de

sulfuros u óxidos. En esta investigación se usan para separar iones metálicos de un efluente preparado en el laboratorio con agua corriente.

Los xantatos empleados son el amílico de potasio (XAP), isobutilico de sodio (XIBS), isopropílico de sodio (XIS) y etílico de sodio (XES), con cinco, cuatro, tres y dos cadenas hidrocarbonadas respectivamente como muestra la figura IV.13.



Figura IV.13 Moléculas de xantato a) Etílico de sodio, b) Isopropílico de sodio y c) Amílico de potasio.

El número de cadenas hidrocarbonadas indica mayor poder de colección así el XAP es el colector aniónico con mayor capacidad para recuperar la especie deseada, sin embargo, es menos selectivo y puede absorber otras especies metálicas que puedan estar en solución.

La figura IV.14 presenta el % w/w de flotación iónica en presencia de 180 mg/L de XAP, XIBS, XES y XIS con 30 mg/L de espumante, aceite de pino a J_L de colas de 0.875 cm/s y en función del J_g (0.1, 0.3, 0.5, 0.8, 1, y 1.3 cm/s).

El XAP es el colector aniónico de mayor poder de colección y estabilidad química en todo el rango de J_g estudiado el órgano metálico formado entre el metal y el xantato es muy hidrofóbico y flota el ion cadmio en alrededor de un 96% w/w en el rango de J_g de 0.1 a 1.3 cm/s. Estas condiciones químicas y a pesar de la hidrodinámica del sistema de flotación no provocan la disminución y se obtiene la máxima flotación, esto indica que la hidrofobicidad es crucial para la separación y los esfuerzos deben dirigirse a promoverla.

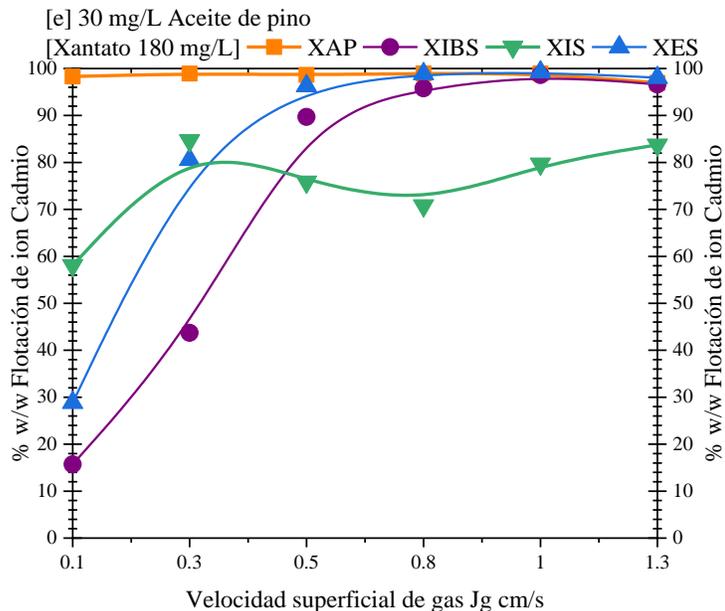


Figura IV.14. % w/w de flotación de ion cadmio en función de la velocidad superficial de gas Jg cm/s, 180 mg/L de, XAP, XIBS, XES y XIS individualmente. pH 6.0.

El uso de 180 mg/L de XES y XIBS presentan un comportamiento de la flotación similar entre ellos el % W/W de recuperación de Cd^{2+} incrementa con el J_g (cm/s) a partir de 0.8 cm/s se obtiene la máxima separación del 98% es decir el XES y el XIBS tienen una cinética más lenta de absorción del metal al xantato y del organometálico a las burbujas de aire.

Estos xantatos XIBS y XES son excelentes agentes para la separación de iones de metales en este caso el cadmio. El XES presenta un menor % w/w de flotación de Cd esto es debido a la longitud de la cadena hidrocarbonada lo cual decrece su hidrofobicidad y por tal su capacidad de absorción a las burbujas de aire y por tal concentrarse respecto al medio original.

Durante cada una de las pruebas de flotación iónica en presencia y evaluando el efecto de la longitud de cadena hidrocarbonada o xantato se midió la presión hidrostática con los manómetros de presión de agua ubicados en una pared de la columna y así estimar el % v/v de gas retenido en la columna en función del tipo de xantato.

De la figura IV.15. Se observa que el % ϵ_g incrementa con el J_g cm/s con 0.1 y 0.3 cm/s, el gas retenido es muy similar para los cuatro sistemas evaluados a mayor cantidad de gas inyectado a la columna el % v/v ϵ_g incrementa. Esto se atribuye a las corrientes de circulación y mezclado de las fases dispersas (D), (burbujas de aire) y continua (C), (líquido) donde las BB's ascienden en un flujo homogéneo a la superficie efectuando el proceso de flotación o concentración del ion de forma eficiente.

La presencia de las corrientes de circulación y mezclado no solo recircula las fases D y C sino que al enviar continuamente las BB's de menor tamaño hacia la parte inferior de la columna el gas retenido incrementa con el J_g como se ve en la figura IV.15 donde por el ejemplo a J_g 0.8 cm/s el % ϵ_g para el sistema XAP, XIBS, XIS y XES es 3.8, 8.3, 7.0 y 17.8 % v/v respectivamente.

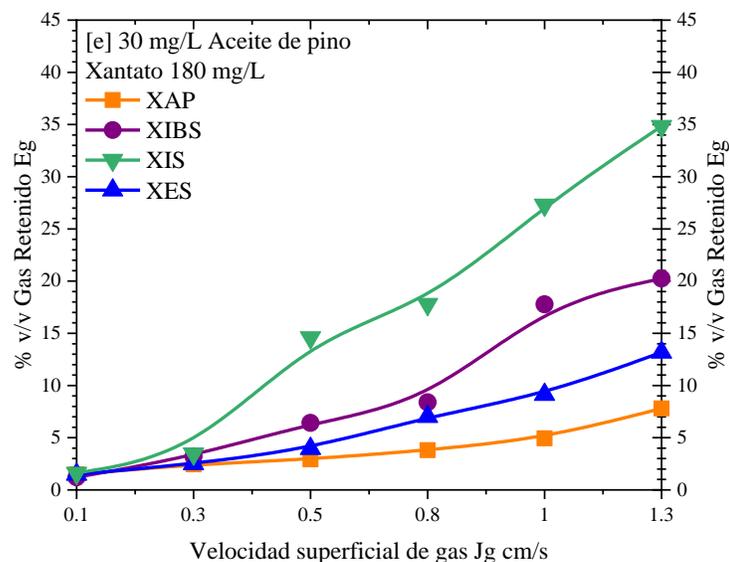


Figura IV.15. % v/v de gas retenido ϵ_g Vs J_g (cm/s). Efecto tipo de xantato [180 mg/L], pH 6.0. J_L 0.875 cm/s.

Por lo que la pregunta es debido a que el % v/v de ϵ_g es diferente para los sistemas con distinto tipo xantato, si es la misma cantidad de aire inyectado J_g 0.8 cm/s (53.176 cm³/s Q_g , 3.19 LPM). Esto se atribuye a la química del sistema de flotación generada por la longitud

de la cadena hidrocarbonada del xantato incidiendo en el comportamiento hidrodinámico del sistema de flotación.

La misma cantidad de gas inyectado por ejemplo J_g 0.5 cm/s genera diferentes % v/v de gas retenido y por tal diferentes eficiencias de separación por ejemplo para el XAP, XIBS, XIS y XES los % w/w de F son 98.6, 89.7, 75.8 y 96.2 respectivamente con un % v/v de ϵ_g de 2.9, 6.4, 14.59 y 3.9 respectivamente. Esto indica que no obstante la cantidad de gas retenido elevada para el XIS (14.59 % ϵ_g) la recuperación es significativamente menor 75.8% w/w.

La experimentación realizada en este trabajo permitió conocer estos hallazgos para este generador de burbujas. Por lo que un elevado % v/v de ϵ_g es influenciado por las corrientes de mezclado y circulación y a su vez impactado por la química del sistema del tipo de xantato, cabe citar que tanto el xantato, como el espumante son agentes tensoactivos, esto es, inciden en la tensión superficial del agua (72.8 dinas/cm) disminuyéndola.

Esta modificación química de estos agentes, la cinética de absorción, el grado de atracción electrostática influyen en la química del sistema. Esto a su vez en la hidrodinámica de las fases continua y dispersa generando que, a mayor cantidad (% v/v ϵ_g) de gas retenido en el sistema se tenga menor recuperación donde las burbujas cargadas, es decir, BB's con órgano metálicos adheridos son recirculadas por las corrientes de circulación y mezclado incrementando su tiempo de residencia en la columna causando además el despegue de los órgano metálicos adheridos y la coalescencia de BB's y por tal la recuperación decrece o es en menor grado.

En otras palabras, la mayor cantidad de gas retenido en el sistema de flotación no está estrictamente relacionada con la mayor eficiencia del proceso de flotación, las mejores condiciones están influenciadas por la química del sistema y el comportamiento hidrodinámico de las fases continua y dispersa. La figura IV.16 presenta el % w/w de flotación de ion cadmio en función del % v/v de ϵ_g para los diferentes J_g cm/s evaluados 0.1 (0.39 LPM), 0.3 (1.19 LPM), 0.5 (1.99 LPM), 0.8 (3.19 LPM), 1.0 (3.98 LPM) y 1.3 (5.18 LPM). Esta figura detalla el comportamiento de la flotación en función del % v/v ϵ_g .

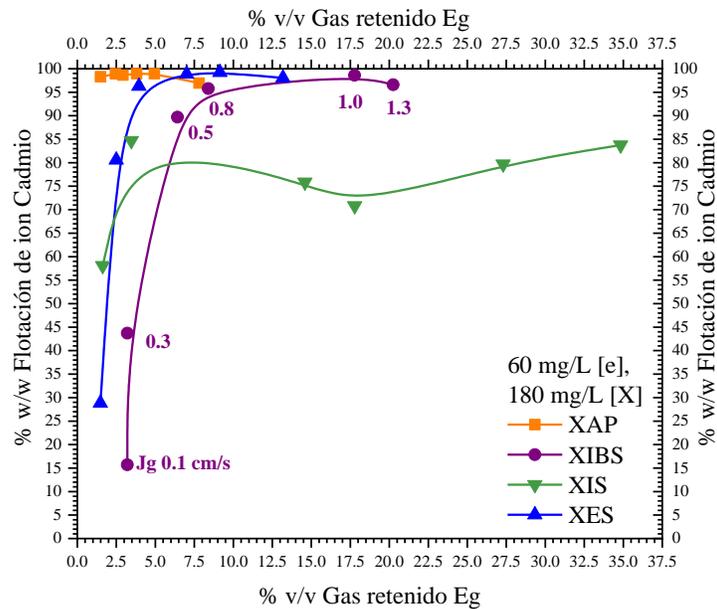


Figura IV.16. % w/w de flotación de ion cadmio en función del % v/v de gas retenido Eg, 180 mg/L de, XAP, XIBS, XES y XIS individualmente. pH 6.0.

Se observa que con un Jg 0.1 cm/s las ligeras diferencias en el gas retenido generan amplias variaciones del % w/w de separación, con estas velocidades de gas se espera que las corrientes de circulación y mezclado en un mínimo grado por lo que el ascenso de las BB's desde que son generadas en el dispersor y hasta que alcanzan el tope de la columna es de una manera homogénea y sin recirculación.

Sin estas corrientes de circulación y mezclado la recuperación del ion cadmio depende solamente de la formación del complejo metal – xantato y de la absorción de éste, a las burbujas de aire.

El incremento del gas retenido mejora el % w/w de separación del ion cadmio con los xantatos XAP, XIBS, XES y XIS. Solo para el XAP la recuperación no cambia con el incremento del % v/v de eg. la recuperación incrementa gradualmente con él % v/v de eg esto hasta que el Jg es de 1.0 cm/s.

Con los datos del gas retenido, las velocidades superficiales y el modelo de arrastre Drift Flux se estimó el diámetro de burbuja, la figura IV.17 muestra el comportamiento del Db

(mm) en función del J_g y para los sistemas de flotación con los xantatos amílico, isobutílico, isopropílico y etílico de Sodio.

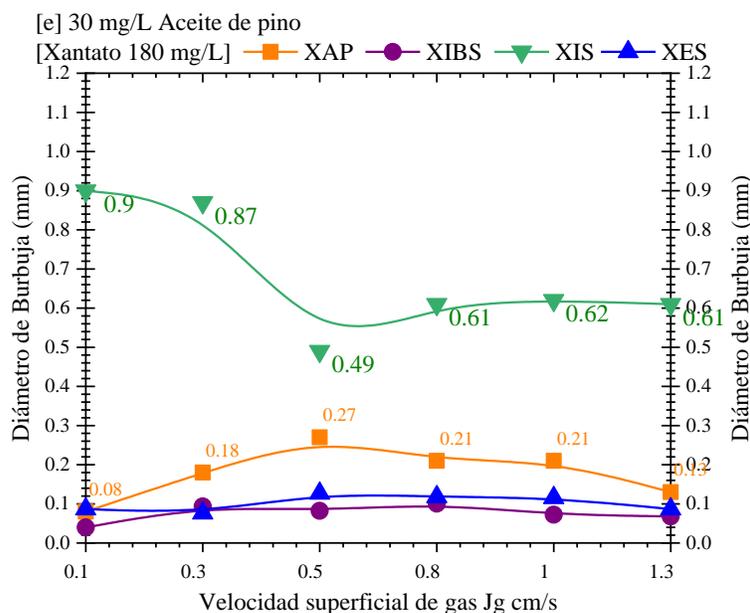


Figura IV.17. Diámetro de burbuja (mm) Vs J_g (cm/s). Efecto tipo de xantato [180 mg/L], pH 6.0. J_L 0.875 cm/s.

Se observa que el tamaño óptimo de burbuja en el sistema que se da la mejor recuperación es de 0.08, 0.18, 0.27, 0.21 mm para los J_g de 0.1, 0.3, 0.5, 0.8 respectivamente. Estos tamaños son burbujas mucho menores a 1.0 mm en la columna es una nube de microburbujas ascendiendo en el equipo colectando las especies M – X acumulándose en la cama de espuma y derramándose en la corriente de concentrado.

Las burbujas ascendiendo a una velocidad constante y reduciendo o anulando las corrientes de circulación y mezclado suceden cuando se emplean 180 mg/L de XAP y 30 mg/L de aceite de pino y en todo el rango de J_g evaluado de 0.1 a 1.3 cm/s.

Las pruebas con XIBS y XES presentan tamaños de burbujas aún más pequeños menores a 0.1 mm la recuperación con estos diámetros de burbuja es progresiva con el incremento de J_g como se presentó en la figura IV.14 alcanzando la máxima recuperación a J_g 1.0 cm/s.

Con la disminución del tamaño de burbuja también decrece la velocidad de ascenso de las BB's en la columna de flotación y por tal la eficiencia de flotación, es decir, se busca un tamaño óptimo de burbujas. Como sucede para los sistemas de flotación con XIBS y XES. Donde el % w/w de flotación acumulada incrementa con el Jg hasta un valor de 1.0 cm/s donde se alcanza la máxima flotación.

Esto es atribuido al tamaño de burbuja, a menor diámetro las velocidades de ascenso disminuyen y al sistema de flotación le cuesta más obtener mejores recuperaciones, esto se revierte cuando el Jg es 1.0 cm/s donde a mayor cantidad de gas retenido menor tamaño de burbuja permitiendo obtener máximas recuperaciones.

Esto es, se busca tener un diámetro de burbuja pequeño pero también se quiere que esta ascienda y derrame en la corriente en el menor tiempo posible, sin embargo menores tamaños de Db (mm) conducen a aumentar su tiempo de residencia en la columna y afectando directamente a la eficiencia del proceso y por tal esto puede explicar porque con el XAP la recuperación es mayor y es debido al tamaño de las BB's generados en estas condiciones.

En el caso de la prueba usando XIS sistema de flotación para el cual se obtuvo el menor % w/w de flotación acumulativa del ion cadmio se debe al diámetro de burbuja el cual es significativamente mayor respecto al de las pruebas con XAP, XIBS y XES. La química de este sistema con XIS causa que el gas retenido sea mayor y por tal el Db (mm) también, el tamaño en promedio es alrededor de 0.68 mm y a esto se atribuye a la menor flotación acumulativa obtenida en estas pruebas.

La figura IV.18 presenta una gráfica comparativa del Db (mm) y el % W/W de flotación iónica de cadmio se observa que a mayor tamaño de burbuja a Jg 0.1 cm/s menor recuperación; para el sistema con XIS. Para las pruebas con XIBS y XES prácticamente el Db (mm) no cambia sin embargo el % w/w F incrementa paulatinamente con el Jg, esto es debido a la mayor cantidad de burbujas generada con el incremento de Jg, a 0.8 cm/s la flotación de ion cadmio alcanza su máximo valor.

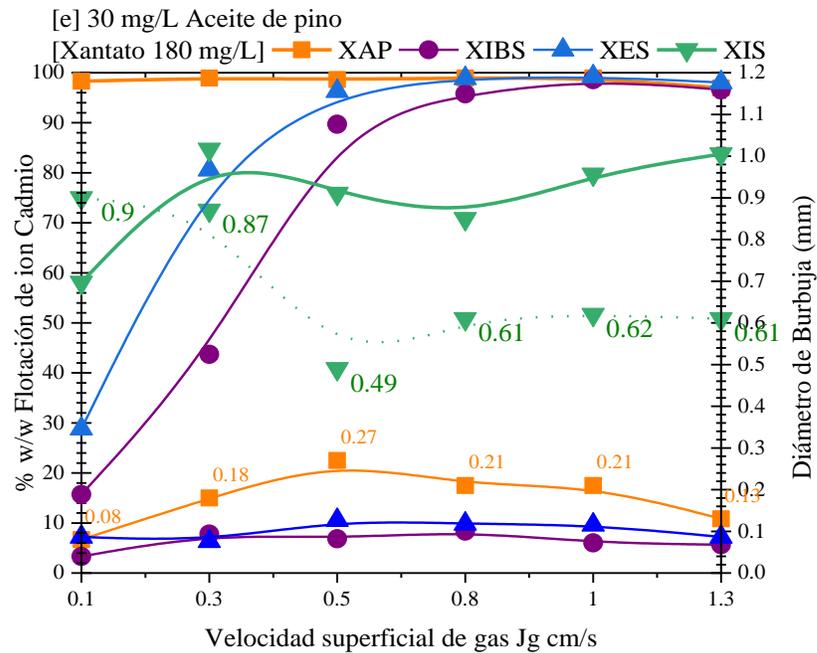


Figura IV.18. % w/w flotación de ion cadmio y diámetro de burbuja (mm) Vs Jg (cm/s).
Efecto tipo de xantato [180 mg/L], pH 6.0. J_L 0.875 cm/s.

La flotación iónica de cadmio es un proceso que depende de la química del sistema generado por el tipo de xantato y la formación del complejo órgano metálico $M - X$, estos xantatos influyen directamente también en el comportamiento de la dispersión de burbujas en el medio líquido, la FI es un proceso que está en congruencia con el tipo de xantato, el J_g , Db y ϵ_g .

Con el Db (mm) y el J_g se obtiene el S_b (s^{-1}) la figura IV.19 muestra los valores de S_b (s^{-1}) obtenidos para los diferentes sistemas de xantato XAP, XIBS, XIS y XES, el $S_b = 6 J_g/Db$ para la prueba usando 180 mg/L de XAP se tiene el menor valor de S_b siendo de 60 (cm/s)/cm a J_g 1.3,.

Con este tipo de xantato aun con un J_g de 0.1 cm/s y un S_b de 6.9 (cm/s)/cm, la recuperación es elevada, con mayores valores de J_g (cm/s) y ϵ_g (% v/v) y S_b (cm/s)/cm, mantiene una recuperación similar debido a la naturaleza del compuesto formado metal – xantato (XAP) el cual es altamente hidrofóbico y capturado por las burbujas aun cuando se tienen bajas

cantidades de gas retenido eg 1.62 % v/v. mayores % v/v de eg mantienen la recuperación en tanto el S_b (s^{-1}) incrementa gradualmente con el J_g (cm/s).

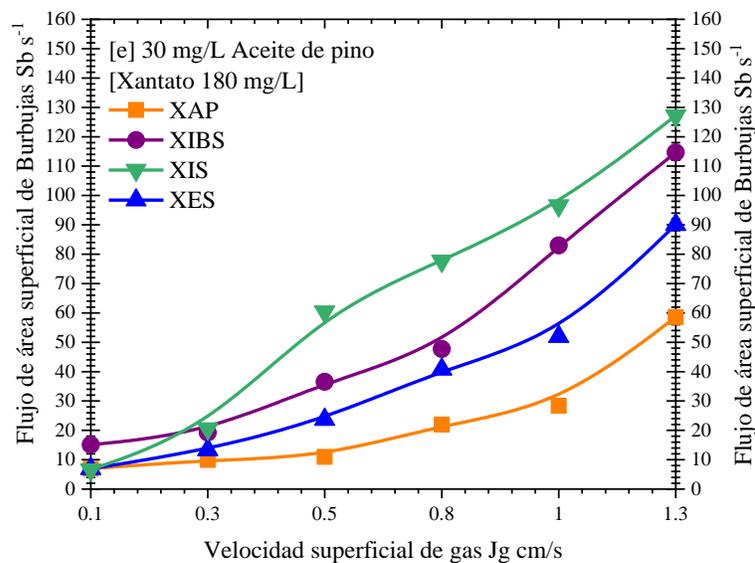


Figura IV.19. Flujo de área superficial de burbujas S_b (s^{-1}) Vs J_g (cm/s). Efecto tipo de xantato [180 mg/L], pH 6.0. J_L 0.875 cm/s .

En tanto para las pruebas usando XIBS y XES como se presentó en la figura IV.14 el % w/w de flotación acumulativa incrementa con el J_g tal como sucede con el flujo de área superficial de burbujas S_b (s^{-1}). El sistema con XIBS presenta valores de S_b de 114 (cm/s)/ cm y elevadas recuperaciones de alrededor de 96 % w/w.

De la figura IV.18 se tiene que el sistema con XIS presentó los mayores valores de S_b (s^{-1}) respecto a las pruebas con XAP, XIBS y XES preferentemente a J_g mayor a 0.5 cm/s no obstante estos S_b 's significativamente mayores, la recuperación de cadmio con XIS es menor, lo que significa que no obstante se cuente con un diámetro de burbuja pequeño (para estas pruebas a J_g 0.5 a 1.3 fue promedio de 0.58 mm).

Si el colector no ha formado complejos estables metal – xantato la recuperación no se puede llevar a cabo eficientemente, es decir, aun teniendo los vehículos (burbujas) suficientes para transportar las especies deseadas de la pulpa al concentrado si la atracción o reacción entre

el metal y el colector no es lo suficientemente acorde la flotación iónica de cadmio es considerablemente menor, como se presenta en las figuras IV.14 y IV.19.

El tiempo es un factor determinante en el proceso de flotación iónica de cadmio con xantatos (XAP, XIBS, XES y XIS) en una columna de flotación con dispersores porosos fabricados con arena de moldeado shell sintetizado a 200 °C por un periodo de 2 horas. La figura IV.20 presenta los valores calculados del tiempo de residencia:

La figura IV.20 muestra que el mayor tiempo de residencia del medio continuo favorece la recuperación, cuando la prueba contiene XAP el tiempo de residencia a J_g 0.1 cm/s es de alrededor de 6.5 minutos, lo que permite generar recuperaciones de cadmio del 98 % w/w F de cd. En cambio, cuando los tiempos de residencia son menores con las mismas condiciones de J_g pero diferente tipo de xantato, (XIS) el τ (min) es menor y por tal recuperación también crece.

De la figura IV.20 se aprecia que el τ (min) tiende a disminuir con el J_g pero aun con estas características siempre es mayor el τ (min) para la prueba con XAP el cual decrece de 6.75 minutos a J_g de 0.1 a 6.25 minutos a J_g de 1.3. La flotación de ion cadmio con xantatos es un proceso eficiente que depende de factores químicos, físicos y del dispersor de burbujas.

De estas referencias se establece por lo tanto que la cinética de flotación iónica de cadmio, esta se refiere a la velocidad a la que los organometálicos (complejos metal – xantato) en el proceso de flotación se adhieren y desprenden de las burbujas que como se ha discutido previamente está influenciado por varios factores como el tipo de xantato el J_g , J_L , ϵ_g , tipo de equipo, dispersor de burbujas entre otras.

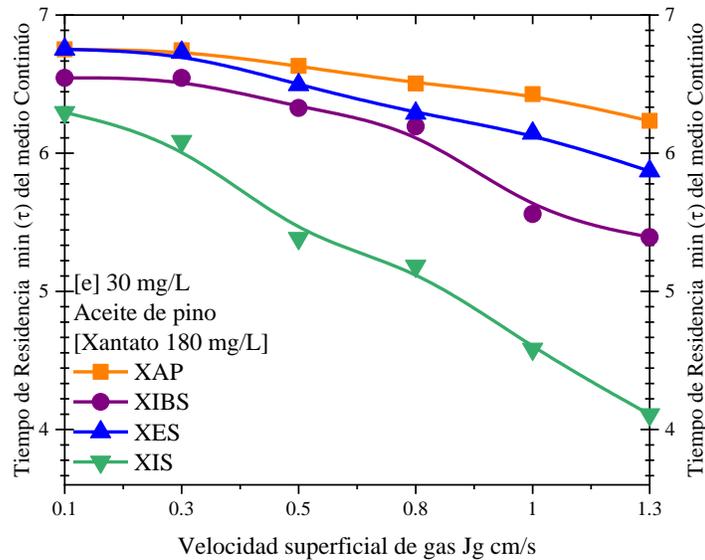


Figura IV.20. Tiempo de residencia τ (min) Vs J_g (cm/s). Efecto tipo de xantato [180 mg/L], pH 6.0. J_L 0.875 cm/s.

La figura IV.21 presenta los valores de la constante de flotación aparente K (1/min) para las pruebas empleando un diferente tipo de xantato ya sea XAO, XIBS, XIS y XES, es decir, xantato amílico, isobutílico, isopropílico y etílico respectivamente K (1/min) o la cinética de flotación se puede definir como la cantidad de mineral transportado por las burbujas de la zona de colección en la columna de flotación es desde la base de la columna hasta la zona de la cama de espuma hasta su salida como concentrado, esto por unidad de tiempo [37].

De este concepto se busca un modelo matemático que describa el proceso de flotación, bajo condiciones teóricas y resultados obtenidos derivados del mecanismo de la flotación. El proceso de flotación es de manera analógica al proceso químico de primer orden por lo que K (constante de flotación aparente (1/min) es $= (-\ln(1 - R))/\tau$ donde R es la fracción de recuperación y τ es el tiempo de residencia [38].

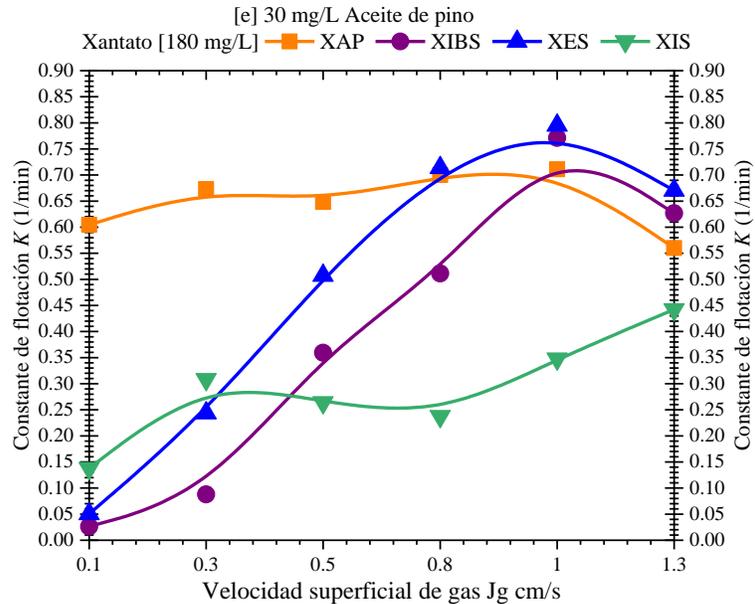


Figura IV.21. Constante cinética de flotación (1/min) Vs J_g (cm/s). Efecto tipo de xantato [180 mg/L], pH 6.0. J_L 0.875 cm/s.

La figura IV.21 muestra que la cinética de flotación (1/min) es mayor ligeramente para la prueba con XES a J_g 1.0 más grande que inclusive para el sistema de flotación con XAP y XIBS esto indica que las condiciones que pueden conducir a las mejores recuperaciones de cadmio en medios acuosos considerando factores químicos, fisicoquímicos y de los parámetros de operación, diseño de la columna y del generador de burbujas son las que se generan cuando se emplea XES a J_g 1.0 cm/s.

Para los sistemas con XIBS y XES K (1/min) incrementa gradualmente con el J_g hasta alcanzar un máximo y decrecer posteriormente en cambio para el sistema con XAP la K (1/min) se mantiene prácticamente sin cambios (J_g 0.1 a 1.0 cm/s) para J_g 1.3 la K (1/min) decrece.

Para el sistema con XIS la K (1/min) presenta los valores más pequeños e incrementa con J_g se presentó que las eficiencias de flotación son notablemente menores para este sistema por menores por tal razón la transferencia cinética de las especies deseadas de la zona de colección a la cama de espuma es considerablemente menor.

Conclusiones

Las pruebas realizadas en una columna de flotación en presencia de solamente espumante indican que la mejor concentración de espumante empleada es de 30 mg/L. la dispersión de burbujas generadas por el dispersor rígido fabricado en cerámica con arena de moldeo pierde el comportamiento lineal de ϵ_g VS J_g en un valor de 0.5 cm/s mayores J_g causan el cambio de régimen de flujo de burbujas de uno homogéneo a otro turbulento.

Lo que causa que incrementen las corrientes de circulación y mezclado, presentando además zonas de diferentes densidades relativas donde la menor densidad se ve reflejada por una abundante nube de burbujas en tanto la zona de mayor densidad no se observan burbujas de aire. El tamaño óptimo de burbujas para 30 mg/L de espumante de aceite de pino fue un D_b de alrededor de 0.03 (cm). El flujo de superficie de burbuja S_b (s^{-1}) es mayor para la [e] de 30 mg/L.

Las condiciones óptimas de flotación iónica de cadmio empleado en una columna de flotación con dispersor cilíndrico rígido fabricado con arena Shell de moldeo son J_g 0.3 cm/s con una flotación de 84.7 % w/w, J_L 0.875 cm/s, D_b de 0.87 mm, gas retenido de 3.45 % v/v, un flujo de superficie de burbujas de 20.6 s^{-1} , con un tiempo de residencia idóneo de 6.0 minutos de flotación, una constante cinética de flotación K (1/min) de 0.30 o bien 3.24 min^{-1} .

El uso de colectores tipo xantato XAP, XIBS, XIS y XES (amílico, isobutílico, isopropílico y etílico) con cinco, cuatro, tres y dos cadenas de carbonos se pueden usar para coleccionar ion cadmio, sin embargo el sistema con XAP presentó las mejores eficiencias de separación de cadmio de la zona de colección al concentrado esto inclusive en todo el rango de J_g (cm/s) evaluado presentando % w/w de flotación acumulada del 98 %, este xantato le provee la mayor hidrofobicidad al complejo metal xantato siendo su colección excelente.

Los sistemas con XIBS y XES presentan una recuperación similar a la encontrada en el proceso con XAP, siendo la diferencia que las recuperaciones óptimas son con mayor

cantidad de aire alimentado a la columna por ejemplo con 0.8 cm/s se alcanza el máximo a recuperación atribuido a la naturaleza del enlace metal – xantato y a las diferencias de hidrofobicidad que cambian con el tipo de xantato y con la longitud de la cadena hidrocarbonada.

De los resultados se pudo demostrar que la naturaleza del enlace metal – xantato y su poder de colección o longitud de la cadena hidrofóbica influye decisivamente en la flotación del ion cadmio esto por encima de las propiedades de la dispersión como el ϵ_g % v/v, el D_b (mm), el S_b (s^{-1}).

Para el sistema con XAP se halló que el % v/v de gas retenido es menor que para los sistemas con XIBS y XES, no obstante la recuperación es mayor, similarmente con el Isobutílico y el Etílico, el diámetro de burbuja es menor sin embargo su influencia en la recuperación en función del J_g es menor esto indica que decrece el tamaño de las burbujas o de los medios de transporte a las especies a separar se debe encontrar el tamaño óptimo del D_b para la flotación iónica de cadmio con dispersores porosos de cerámica construido con arena Shell.

Y este D_b óptimo fue en promedio 0.18 mm menores tamaños perjudican a la flotación aumentando el tiempo de movimiento y recirculando en la columna de flotación y afectando la eficiencia del proceso. Por lo tanto no solo es tener un tamaño pequeño de burbujas sino además tener un tamaño idóneo para la separación.

Similar situación sucede con el S_b (s^{-1}). A pesar de tener mayores superficies de burbuja disponibles para la separación si la adsorción metal – colector e hidrofobicidad no son suficientemente idóneas la flotación iónica de cadmio no es eficiente, el S_b (s^{-1}) presente el siguiente comportamiento para el $XIS > XIBS > XES > XAP$ mientras que la recuperación es para el $XAS > XES > XIBS > XIS$ en un rango de J_g de 0.1 a 1.0 cm/s.

Bibliografía

- [1] Sebba, F. (1959). Concentration by ion flotation. *Nature*, 184(4692), 1062-1063.
- [2] Palazuelos, L. P. Á., Guerrero, M. U. F., Labra, M. P., Domínguez, I. A. R., García, R. E., Cardona, F. P., ... & Pérez, M. R. (2023). Silver (I) Recovery by Ion Flotation Process from Aqueous Solutions in Cells with Spargers. *Minerals*, 13(4), 572.
- [3] Hu, J., Ju, R., Zhao, J., Zhang, H., Sun, X., & Li, J. (2024). Ion flotation for heavy metal removal with biosurfactant sodium lauroyl methyl isethionate: Operational parameters and removal mechanism. *Separation and Purification Technology*, 340, 126667.
- [4] Wang, X., Chen, M., Ma, L., Juholin, P., & Sapsford, D. J. (2024). Degradation of residual xanthates in mineral processing wastewater-A review. *Minerals Engineering*, 212, 108717.
- [5] Wu, W. J., Zheng, Q. J., Liang, J. W., Zhao, H. M., Liu, B. L., Li, Y. W., ... & Li, Q. X. (2024). Mining flotation reagents: Quantitative and robust analysis of metal-xanthate complexes in water. *Journal of Hazardous Materials*, 134873.
- [6] Shen, Y., Nagaraj, D. R., Farinato, R., & Somasundaran, P. (2016). Study of xanthate decomposition in aqueous solutions. *Minerals Engineering*, 93, 10-15.
- [7] Liu, Z., & Doyle, F. M. (2009). Ion flotation of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cu^{2+} using dodecyldiethylenetriamine (DDIEN). *Langmuir*, 25(16), 8927-8934.
- [8] Güven, G., Tunç, B., Aydın, Ş. B., & Bulut, G. (2024). Effects of frothers on bubbles size and flotation performance of hydrophobic minerals. *Journal of Central South University*, 31(7), 2280-2299.
- [9] Rubio, J., Souza, M. L., & Smith, R. W. (2002). Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals engineering*, 15(3), 139-155.
- [10] Mahmood, Q., Asif, M., Shaheen, S., Hayat, M. T., & Ali, S. (2019). Cadmium contamination in water and soil. In *Cadmium toxicity and tolerance in plants* (pp. 141-161). Academic Press.

- [11] Baby, J., Raj, J. S., Biby, E. T., Sankarganesh, P., Jeevitha, M. V., Ajisha, S. U., & Rajan, S. S. (2010). Toxic effect of heavy metals on aquatic environment. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 4(4).
- [12] NOM, N. O. M., de la Federación, D. O., NMX-AA, N. M., & NXM-AA, N. M. (1997). NORMA Oficial Mexicana NOM-002-ECOL-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. *Diario Oficial de la Federación*.
- [13] Reyes, M., Patiño, F., Tavera, F. J., Escudero, R., Rivera, I., & Pérez, M. (2009). Kinetics and recovery of xanthate-copper compounds by ion flotation techniques. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 53(1), 15-22.
- [14] Reyes, M., Patiño, F., Escudero, R., Pérez, M., Flores, M. U., & Reyes, I. A. (2012). Kinetics and hydrodynamics of silver ion flotation. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 56(4), 408-416.
- [15] Palazuelos, L. P. Á., Guerrero, M. U. F., Labra, M. P., Domínguez, I. A. R., García, R. E., Cardona, F. P., ... & Pérez, M. R. (2023). Silver (I) Recovery by Ion Flotation Process from Aqueous Solutions in Cells with Spargers. *Minerals*, 13(4), 572.
- [16] Finch, J. A., & Dobby, G. S. (1990). Column flotation. *Flotation Science and Engineering*, 291-329.
- [17] Rajendran, S., Priya, T. A. K., Khoo, K. S., Hoang, T. K., Ng, H. S., Munawaroh, H. S. H., ... & Show, P. L. (2022). A critical review on various remediation approaches for heavy metal contaminants removal from contaminated soils. *Chemosphere*, 287, 132369.
- [18] Crozier, R. D. (1992). Flotation: theory, reagents and ore testing.
- [19] Doyle, F. M. (2003). Ion flotation—its potential for hydrometallurgical operations. *International Journal of Mineral Processing*, 72(1-4), 387-399.

- [20] Nafi, A. W., & Taseidifar, M. (2022). Removal of hazardous ions from aqueous solutions: Current methods, with a focus on green ion flotation. *Journal of Environmental Management*, 319, 115666.
- [21] Reyes, M., Tavera, F. J., Escudero, R., Patiño, F., Salinas, E., & Rivera, I. (2010). Cinética de separación de Cu (II) por técnicas de flotación iónica, en celdas con dispersores flexibles. *revista de metalurgia*, 46(2), 109-120.
- [22] Chang, L., Cao, Y., Peng, W., Miao, Y., Su, S., Fan, G., ... & Song, X. (2021). Highly efficient and selective recovery of Cu (II) from wastewater via ion flotation with amidoxime functionalized graphene oxide as nano collector. *Separation and Purification Technology*, 279, 119674.
- [23] Khatir, M. Z., Abdollahy, M., Khalesi, M. R., & Rezai, B. (2022). The selective separation of neodymium from aluminum using ion flotation. *Minerals Engineering*, 180, 107480.
- [24] Jia, K., Yi, Y., Ma, W., Cao, Y., Li, G., Liu, S., ... & An, N. (2022). Ion flotation of heavy metal ions by using biodegradable biosurfactant as collector: Application and removal mechanism. *Minerals Engineering*, 176, 107338.
- [25] Xanthopoulos, P., & Binnemans, K. (2022). Recovery of metal ions from dilute aqueous solutions by ion flotation. *Proceedings of the (Re) Mining Extractive Waste, a New Business*.
- [26] Thanh, L. H., & Liu, J. C. (2021). Ion flotation of palladium by using cationic surfactants—Effects of chloride ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 616, 126326.
- [27] Hogan, D. E., Stolley, R. M., Boxley, C., Amistadi, M. K., & Maier, R. M. (2022). Removal of uranium from contaminated groundwater using monorhamnolipids and ion flotation. *Journal of environmental management*, 301, 113835.
- [28] Wills, B. A., & Finch, J. (2015). *Wills' mineral processing technology: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery*. Butterworth-heinemann.

- [29] Rubinstein, J. B. (1995). *Column flotation* (Vol. 2). CRC Press.
- [30] Dobby, G. S., & Finch, J. A. (1985). Mixing characteristics of industrial flotation columns. *Chemical Engineering Science*, 40(7), 1061-1068.
- [31] Jameson, G. J., & Emer, C. (2024). Effect of bubble loading on the recovery of coarse mineral particles by flotation. *Minerals Engineering*, 215, 108788.
- [32] Uesawa, S., & Yoshida, H. (2024). Deep learning-based bubble detection with swin transformer. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 1-15.
- [33] Stevenson, P., Fennell, P. S., & Galvin, K. P. (2008). On the drift- flux analysis of flotation and foam fractionation processes. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 86(4), 635-642.
- [34] Yuan, J., Ding, Z., Li, J., Yu, A., Wen, S., & Bai, S. (2024). An innovative method to degrade xanthate from flotation tailings wastewater in acid mine drainage (AMD) system: Performance, degradation mechanism and pathways. *Journal of Environmental Management*, 349, 119395.
- [35] Leonard, C., Ferrasse, J. H., Boutin, O., Lefevre, S., & Viand, A. (2015). Bubble column reactors for high pressures and high temperatures operation. *Chemical Engineering Research and Design*, 100, 391-421.
- [36] Khoshdast, H., & Sam, A. (2011). Flotation frothers: review of their classifications, properties and preparation. *The Open Mineral Processing Journal*, 4(1), 25-44.
- [37] Yianatos, J., & Vallejos, P. (2024). Challenges in flotation scale-up: The impact of flotation kinetics and froth transport. *Minerals Engineering*, 207, 108541.
- [38] Walkowiak, W., & Ulewicz, M. (1999). Kinetics studies of ion flotation. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 33, 201-214.