

Comportamiento del complejo amilxantato de cobre (II) en función del pH: estudio cinético de su formación

Beatriz Ramírez Serrano¹ bramirez@ismm.edu.cu
Francisco J. Tavera Miranda² jtavera@zeus.umich.mx
Ramiro Escudero García² regarcia@zeus.umich.mx

Resumen

Se establece mediante espectrofotometría ultravioleta de luz visible el comportamiento del complejo amilxantato de cobre (II) en el rango de pH de 2 a 13 unidades, así como su cinética de formación. La especie amilxantato de cobre (II) muestra un incremento de su concentración a pH entre 7 y 10. Para valores de pH inferiores a 7 y superiores a 10 unidades se registra en los espectros ultravioleta visible la formación del disulfuro de carbono como evidencia de la descomposición del ión amilxantato, y por tanto una disminución de la concentración del complejo de cobre (II). El resultado del estudio cinético de la formación del complejo amilxantato de cobre (II) en el rango de temperatura de 298 a 333 K, sugiere que el mecanismo cinético del proceso está controlado por la reacción química. Se obtuvieron, además, los modelos matemático-estadísticos de la cinética de formación del complejo amilxantato de cobre (II) que reflejan el comportamiento de las variables estudiadas, las cuales influyen significativamente en el proceso.

Palabras clave

Amilxantato, cobre, cinética, UV-Visible, pH

Recibido: enero 2008 / Aceptado: marzo 2008

¹ Instituto Superior Minero Metalúrgico, Las Coloradas s/n, Moa, Holguín, Cuba.

² Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, México.

Behavior of the copper amyloxanthate complex with pH: a kinetic study of its formation

Abstract

In this paper we report a study about the behaviour of the copper amyloxanthate complex by means of UV-Visible spectrophotometric technique in the pH range of 2-13 as well as a kinetic study of its formation showing the type of this process. A higher concentration of cupric amyloxanthate was found in the range of pH 7 to 10. The formation of carbon disulphide, in the pH values lower than 7 and higher than 10, shows decompositions of the amyloxanthate ion diminishing the complex concentration. Kinetic study of the copper amyloxanthate formation in the temperature range of 298-333 K shows that this process is controlled by a chemical reaction. It was also obtained the mathematical model for the kinetic process during the formation of cupric amyloxanthate. Models reflect the behaviour of the studied parameters and their statistical significance.

Keywords

Amyloxanthate, copper, kinetic, UV-Visible, pH

INTRODUCCIÓN

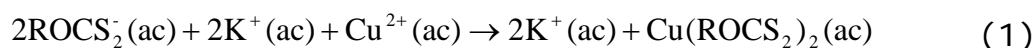
Los procesos de flotación son aplicados al beneficio de minerales. A finales de la década del 50 del pasado siglo, Sebba (1959) introduce el concepto de flotación iónica; esta técnica se basa en las diferencias de las propiedades específicas que caracterizan la interfase y posibilita la concentración de iones u otras especies cargadas en estado coloidal. La adición del reactivo colector de flotación apropiado para la recuperación de las especies contenidas en la solución da lugar a la formación de productos acuosos, los cuales contienen sitios hidrofóbicos que se adhieren a las burbujas y ascienden hasta la superficie siendo colectadas en el concentrado, de igual forma puede dar como resultado la formación de precipitados que contienen el ión de interés. La separación en la espuma de estas partículas finas toma el nombre de flotación de precipitados.

La selección del reactivo colector de flotación y el estudio de su comportamiento en el medio acuoso frente a los iones contenidos en la solución revisten gran importancia, es por ello que se realiza un estudio detallado del comportamiento del amilxantato de potasio como reactivo colector de flotación frente a los iones de cobre (II). Para su selección se tuvo en cuenta que este reactivo pertenece a la familia de los compuestos xantatos, los que tradicionalmente se han utilizado para concentrar, mediante flotación, minerales sulfurosos de cobre.

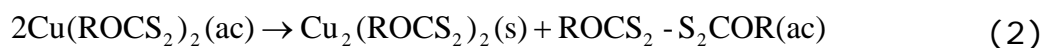
La formación de complejos cobre-xantato, en sistemas de flotación de minerales sulfurosos de cobre ha sido objeto de estudio de varios investigadores (Gaudin y Schuhmann, 1936;

Mielczarski et al., 1995; Mielczarski et al., 1996 a; Mielczarski, et al., 1996 b; Souto, et al., 1997; Joly et al., 2004; Rao, 1971; Mustafa et al., 2004;). El proceso de quimisorción en estos sistemas constituye un elemento significativo en la formación de la capa adsorbida de xantato, acompañada de la reacción que da lugar al complejo de xantato de cobre (I) (Gaudin y Schuhmann, 1936, Mielczarski et al., 1996 a y b). La absorción del xantato tiene lugar por mecanismos electroquímicos (Dudenkov, et al; 1980) e incluye la formación de xantatos e hidróxidos de cobre, estos últimos como una etapa intermedia para su posterior transformación en xantato de cobre (I). Un elemento común en los trabajos de los autores referidos es que no reportan la evidencia de especies xantogenadas de cobre (II).

Rao (1971) expone el mecanismo de descomposición de los xantatos en presencia de una sal de cobre y plantea que inicialmente el cobre (II) reacciona con el ión xantato dando lugar a la formación del xantato de cobre (II), según la siguiente ecuación de reacción:



Este mismo autor plantea además que la especie R-xantato de cobre (II), formada por la reacción (1), es inestable y se descompone para formar el xantato de cobre (I) y la especie dixantato, de acuerdo con la siguiente reacción:



También se reporta por Joly et al (2004) que la especie acuosa xantato de cobre (II) se descompone en xantato de cobre (I) cristalino, en un tiempo de conversión de 6 horas, lo que sugiere la posibilidad de recuperación de las especies de cobre disuelto por medio de la flotación iónica, considerando que estos complejos son portadores de sitios hidrofóbicos.

Si bien existen evidencias del comportamiento de los xantatos en medios acuosos, algunos aspectos no han sido estudiados, por ejemplo: los rangos de estabilidad en función del pH de los complejos cobre-xantato no están bien definidos. Este trabajo tiene el objetivo de establecer, mediante técnicas espectrofotométricas, el proceso de formación y estabilidad de la especie amilxantato de cobre (II) en función del pH, así como su comportamiento cinético.

MATERIAL Y MÉTODO

Reactivos

- Amilxantato de potasio $KC_5H_{11}OCS_2$ ALKEMIN S.A. -México
- Sulfato de cobre ($CuSO_4$) MERCK-México
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) MERCK-México
- Hidróxido de potasio (KOH) MERCK-México

Equipamiento

- Espectrofotómetro de luz ultravioleta/visible de la firma VARIAN modelo Cary 50, con una celda de cuarzo de 1 cm^2 de área, acoplado a una computadora.
- Espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier FTIR de la firma BRUKER, modelo TENSOR 27. Para la caracterización de los sólidos se aplicó la técnica de ATR.

Procedimiento experimental

Interacciones entre el reactivo de flotación amilxantato de potasio y los iones cobre (II)

En el estudio de las interacciones entre las especies amilxantato y cobre (II) se utilizaron varias relaciones molares cobre-amilxantato. En la Tabla 1 se relacionan las concentraciones de las soluciones utilizadas. En todos los casos se abarcó el rango de pH de 2 a 13 unidades, para ello se adicionaron las cantidades necesarias de ácido sulfúrico o hidróxido de potasio diluidos.

Se utiliza un espectrofotómetro ultravioleta visible, empleando como celda de reacción la misma del equipo; se vierten simultáneamente 1,5 mL de cada solución (amilxantato de potasio y sulfato de cobre) garantizando la relación molar correspondiente en cada experimento. Transcurridos cinco minutos, tiempo en el cual no se registran cambios en la concentración de los productos de la reacción, se realizan las mediciones de barrido en el rango de longitudes de onda de 200 a 500 nm, zona en la que se registran las bandas características de las posibles especies a formarse.

Tabla 1. Concentraciones de los reactivos

$c(\text{CuSO}_4)$, mol/L	$c(\text{KC}_5\text{H}_{11}\text{OCS}_2)$, mol/L	$\text{KC}_5\text{H}_{11}\text{OCS}_2 : \text{CuSO}_4$
$0,314 \cdot 10^{-4}$	$0,629 \cdot 10^{-5}$	0,1:1
	$0,157 \cdot 10^{-4}$	0,5:1
	$0,314 \cdot 10^{-4}$	1:1
	$0,629 \cdot 10^{-4}$	2:1
	$1,259 \cdot 10^{-4}$	4:1

Las muestras obtenidas para la relación molar 2:1 en el rango de pH de 4 a 13 se analizaron por espectrofotometría infrarroja con el objetivo de determinar las fases presentes.

Estudio cinético de la formación del complejo amilxantato de cobre (II)

Se realizó el estudio cinético del proceso de formación de la especie acuosa amilxantato de cobre (II) in situ, en el espectrofotómetro ultravioleta visible. La captura de datos, en este caso la variación de la absorbancia de la especie objeto de estudio, se realizó en tiempo real, fijando la longitud de onda en el espectrofotómetro ultravioleta visible en 415 nm, la cual se corresponde con la banda característica de la especie amilxantato de cobre (II). El registro se realizó a intervalos de 0,0125 segundos durante un minuto, tiempo suficiente para que el sistema de reacción alcance el equilibrio.

La selección del valor de pH se basó en un trabajo anterior que define el rango en el que la especie amilxantato es estable. Para los experimentos se tomó el valor medio del rango de estabilidad encontrado (Ramírez et al, 2006), igual a 9 unidades de pH. Considerando además que las pérdidas de xantato son del 4,2 % a 313 K (Crozier, 1984) se hizo un estudio preliminar del comportamiento del sistema con la temperatura, variando su valor en 5 grados, desde 298 hasta 333 K. El control de la misma se realizó con un accesorio Peltier acoplado al baño de la celda del espectrofotómetro y a una computadora. Mediante el software que controla el equipo ultravioleta visible se fijaron las condiciones de operación y la captura de datos.

Comprobado el efecto de la temperatura en el sistema de reacción se seleccionaron la concentración de amilxantato y la velocidad de agitación como variables independientes. Se realizó un diseño de experimentos (Ullman, 2002; Alpizar, 1990; Cochran & Grelinde, 1965), del tipo factorial completo (2^3) para los intervalos de temperatura de 298 a 313 K y de 313 a 333 K, para evaluar integralmente el comportamiento del sistema en ese rango. El diseño de experimentos utilizado permite evaluar el sistema en dos niveles, máximo y mínimo, a partir de un total de ocho experimentos, con dos réplicas cada uno, para cada intervalo de temperatura estudiado.

Se utilizaron los mismos niveles de velocidad de agitación (516 y 900 rpm) y concentración de amilxantato ($3,14 \cdot 10^{-5}$ y $6,29 \cdot 10^{-5}$ mol/L) para ambos intervalos de temperatura. Los valores del número de Reynolds se calcularon a partir de la velocidad de agitación teniendo en cuenta las condiciones experimentales (Tabla 2).

Tabla 2. Matriz experimental para el estudio de la cinética de formación del complejo amilxantato de cobre (II)

Nº de Pruebas	Temperatura, K	N_{Re}	Concentración $c((C_5H_{11}OCS_2)^-_{(ac)}), \text{ mol/L}$
1	298	215	$3,14 \cdot 10^{-5}$
2	298	375	$3,14 \cdot 10^{-5}$
3	298	215	$6,29 \cdot 10^{-5}$
4	298	375	$6,29 \cdot 10^{-5}$
5	313	215	$3,14 \cdot 10^{-5}$
6	313	375	$3,14 \cdot 10^{-5}$
7	313	215	$6,29 \cdot 10^{-5}$
8	313	375	$6,29 \cdot 10^{-5}$
9	313	215	$3,14 \cdot 10^{-5}$
10	313	375	$3,14 \cdot 10^{-5}$
11	313	215	$6,29 \cdot 10^{-5}$
12	313	375	$6,29 \cdot 10^{-5}$
13	333	215	$3,14 \cdot 10^{-5}$
14	333	375	$3,14 \cdot 10^{-5}$
15	333	215	$6,29 \cdot 10^{-5}$
16	333	375	$6,29 \cdot 10^{-5}$

Los resultados de las pruebas experimentales se sometieron a análisis de regresión para obtener el modelo matemático-estadístico correspondiente a cada rango de temperatura, y mediante la prueba de t de Student se determinó la significación de las variables objeto de estudio en la cinética de formación del complejo amilxantato de cobre (II).

Para conocer el valor de la energía de activación que caracteriza el proceso de formación del complejo amilxantato de cobre (II) se determinó la velocidad de reacción (dc/dt) a partir de las

mediciones experimentales de la concentración de esta especie en función del tiempo de reacción para las condiciones prefijadas en el diseño experimental, la cual permite definir la constante específica de velocidad de reacción para cada temperatura ensayada.

Para el estudio cinético se consideraron los resultados de concentración del complejo, ubicados después del primer segundo de reacción entre los iones amilxantato y cobre (II) y antes de que el sistema alcance el equilibrio. Esto se debe a que en el intervalo de tiempo de cero a un segundo sólo se registra ruido; por otra parte, un cambio de pendiente en la curva define cambios en el mecanismo de control del sistema de reacción.

La implementación de la ecuación de Arrhenius (Levenspiel, 1978) a través de los valores de la constante de velocidad específica para cada valor de temperatura estudiado, permite determinar el valor de la energía de activación en los rangos de temperatura establecidos, así como su valor para todo el intervalo, lo que define, a su vez, el mecanismo que controla la formación del complejo (Levine, 2002). La ecuación de velocidad que caracteriza este proceso se obtiene a partir del estudio cinético de formación del complejo amilxantato de cobre (II).

RESULTADOS

Interacciones entre el reactivo de flotación amilxantato de potasio y los iones cobre (II)

En condiciones de pH igual a 2, los resultados de las mediciones experimentales para las diferentes relaciones molares de amilxantato de potasio:sulfato de cobre sugieren la formación de ácido amilxántico a partir del ión amilxantato, dado por la presencia de la banda característica del disulfuro de carbono a 206 nm de longitud de onda, este último se manifiesta a su vez como producto de la descomposición del ácido amilxántico; se observa además, para la relación de 4:1,

la banda característica de la especie amilxantato de cobre (II) ($\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OCS}_2)_2$)(ac) a una longitud de onda igual a 415 nm.

Los espectros característicos obtenidos para cada una de las relaciones molares a pH 2 se representan en la Figura 1, ellos sugieren que solamente para la relación 4:1 ocurre la descomposición incompleta del ácido amilxántico (V), fundamentado en la presencia simultánea de las bandas características de las especies disulfuro de carbono y amilxantato de cobre (II), lo que demuestra que no se ha alcanzado el equilibrio en estas condiciones de experimentación, de acuerdo con las siguientes reacciones:

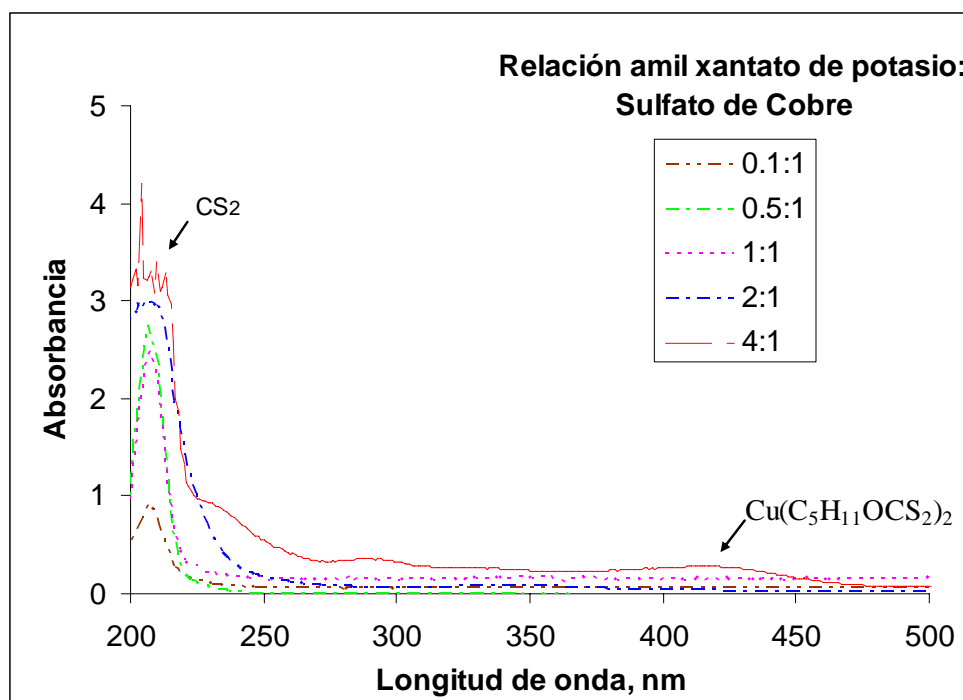
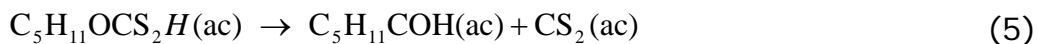
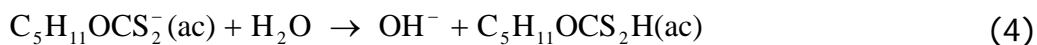


Figura 1 Espectro UV-Visible para las diferentes relaciones molares amilxantato: cobre (II) a pH 2.

Efecto del pH en el sistema de reacción

La Figura 2 presenta los espectros característicos de las muestras producto de la interacción entre las especies amilxantato-cobre (II) para relación molar de 0,1:1, en el rango de pH de 4 a 10 unidades y entre los valores de longitud de onda de 200 a 500 nm, respectivamente. Es evidente que a medida que el pH del sistema de reacción se incrementa de 4 a 10 unidades, la intensidad de la absorbancia de la especie amilxantato de cobre (II), a 415 nm, se ve incrementada, mientras que la intensidad de la absorbancia de la especie disulfuro de carbono (206 nm) disminuye hasta un pH igual a 6; valor a partir del cual la banda correspondiente a esta especie desaparece. Estas observaciones sugieren que la especie amilxantato de cobre (II) es estable cuando el valor del pH del sistema se encuentra en el rango entre 7 y 10 unidades.

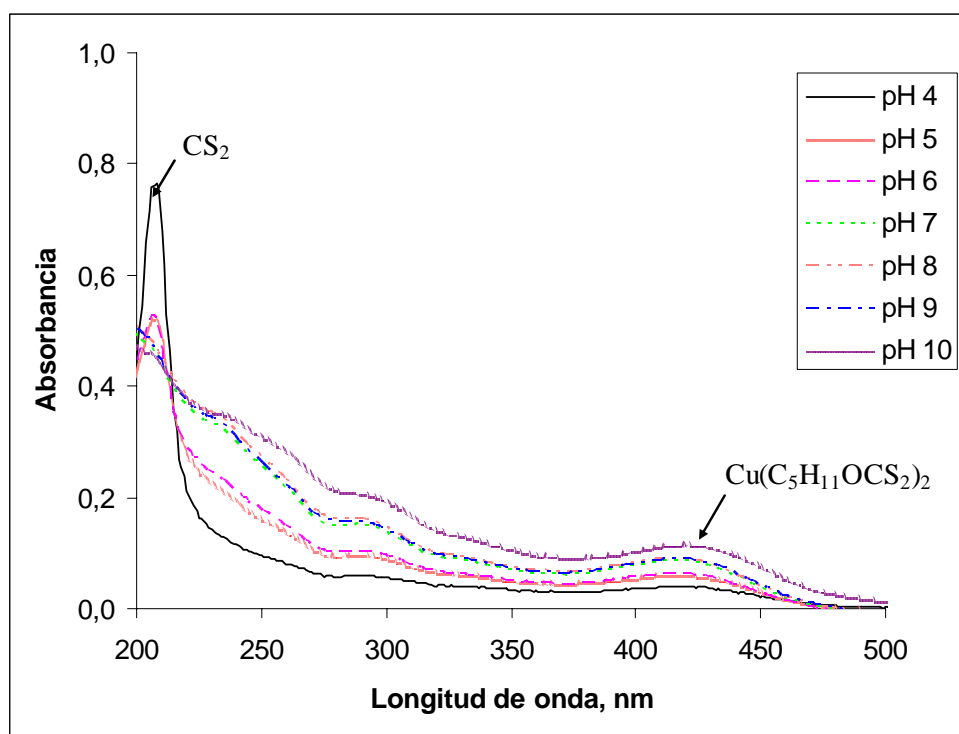
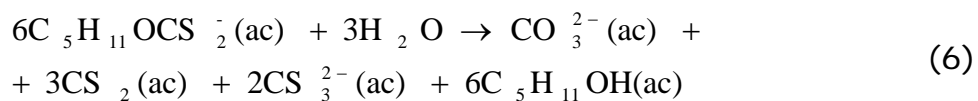


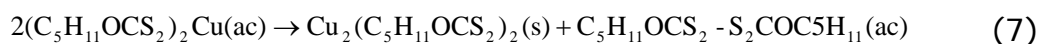
Figura 2. Espectro UV-Visible para la relación molar (0,1:1), amilxantato : cobre (II) en el rango de pH de 4 a 10 unidades

Cuando el valor del pH se encuentra por encima de 10 unidades (Figura 3), el comportamiento del sistema de reacción se modifica por un incremento del disulfuro de carbono, dado por la descomposición hidrolítica del ión amilxantato según la ecuación de reacción 6.



Debido al desarrollo de esta reacción ocurre una disminución de la especie amilxantato de cobre (II), como una consecuencia directa de la disminución de la concentración de la especie amilxantato, lo cual se muestra en la Figura 3 para los espectros característicos en el rango de pH de 11 a 13 unidades.

Para la relación de concentraciones del amilxantato de potasio y el sulfato de cobre en el sistema de reacción 2:1 se observó que en el rango de pH entre 4 y 13 se manifiesta la presencia de la banda característica (a 415 nm) de la especie acuosa amilxantato de cobre (II) y de la especie dixantato a una longitud de onda igual a 283 nm (Figura 4), esta información sugiere el desarrollo de la siguiente ecuación de reacción:



Debido a que los resultados obtenidos para las muestras analizadas por espectroscopía de infrarrojo revelan espectros característicos idénticos, en la Figura 5 se representa solamente uno de ellos. Se observan las bandas características de la especie dixantato a 1260 cm^{-1} y 1028 cm^{-1} , reportadas por Shankaranarayana y Patel, (1961) y para las bandas a 1177 cm^{-1} y 1227 cm^{-1} se identifican a las especies amilxantato de cobre (II) y amilxantato de cobre (I), respectivamente

(Mielczarski, et al, 1996 b, Mustafa, et al, 2004). Esta información confirma que en el rango de pH de 4 a 13 ocurre la formación de la especie cristalina amilxantato de cobre (I) y la especie acuosa dixantato producto de la reducción de la especie amilxantato de cobre (II). Las figuras 4 y 5 evidencian el equilibrio representado por la ecuación de reacción 7, en la cual tiene lugar la formación de la especie dixantato.

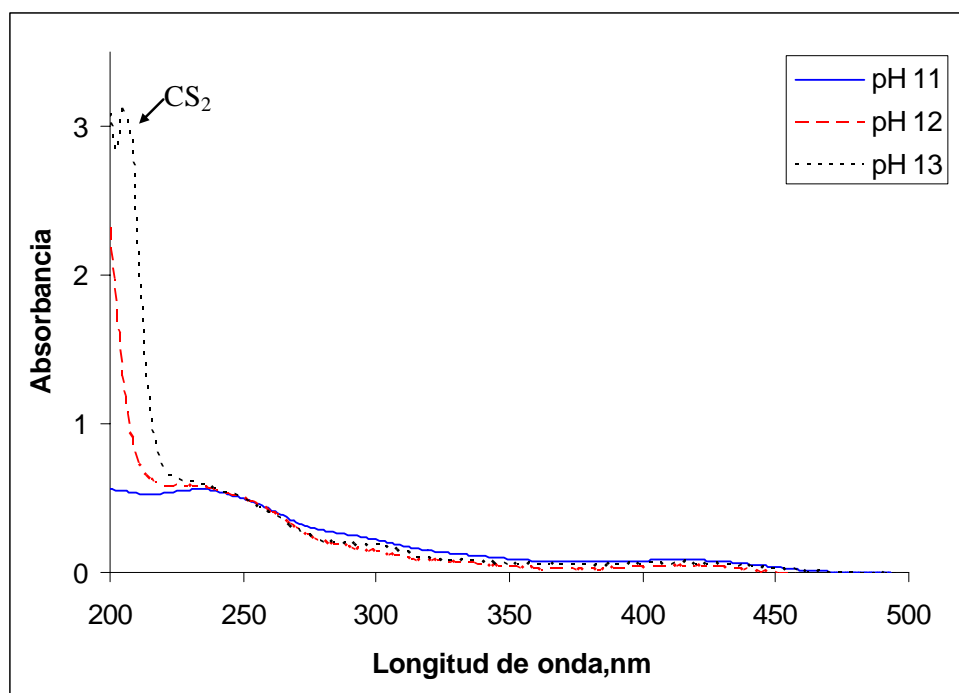


Figura 3. Espectro UV-Visible para la relación molar (0,1:1), amilxantato:cobre (II) en el rango de pH de 11 a 13 unidades.

La Figura 6 presenta los valores de las mediciones experimentales cuando el sistema de reacción contiene amilxantato de potasio y sulfato de cobre en una relación molar de 4:1 y bajo las condiciones de pH entre 4 y 13 unidades. Estos resultados muestran la presencia (a 415 nm) de la especie acuosa amilxantato de cobre (II), así como el ión amilxantato con una banda característica a 301 nm de longitud de onda. La presencia de este último se explica por el exceso de amilxantato de potasio en el sistema de reacción con respecto al contenido de sulfato de cobre.

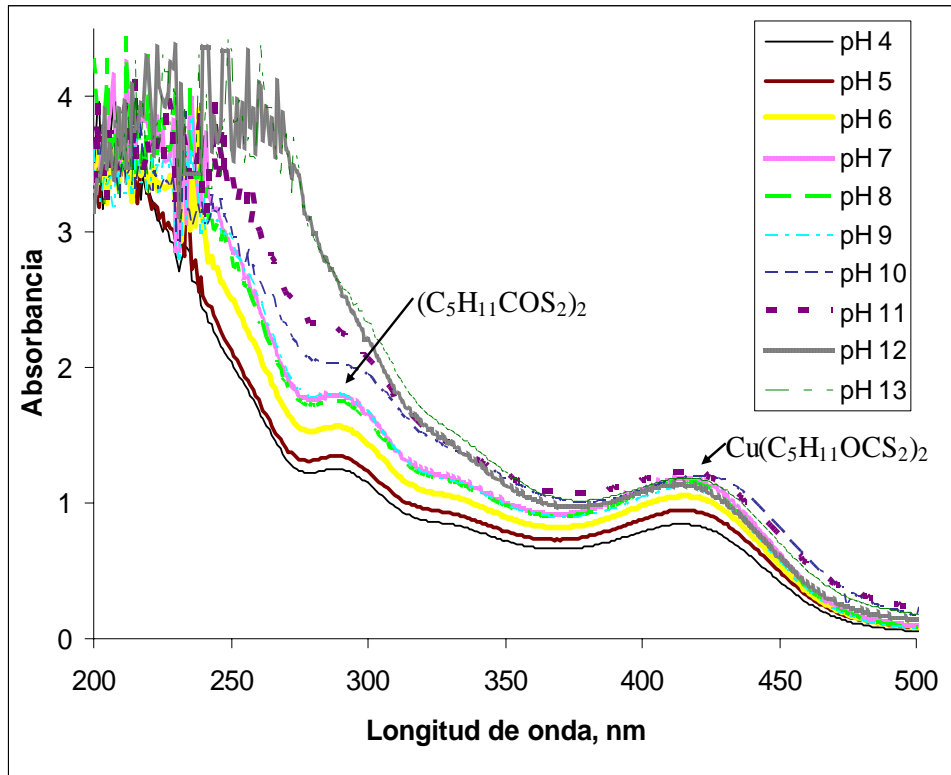


Figura 4. Espectro UV-Visible para la relación molar (2:1), amilxantato : cobre (II) en el rango de pH de 4 a 13 unidades.

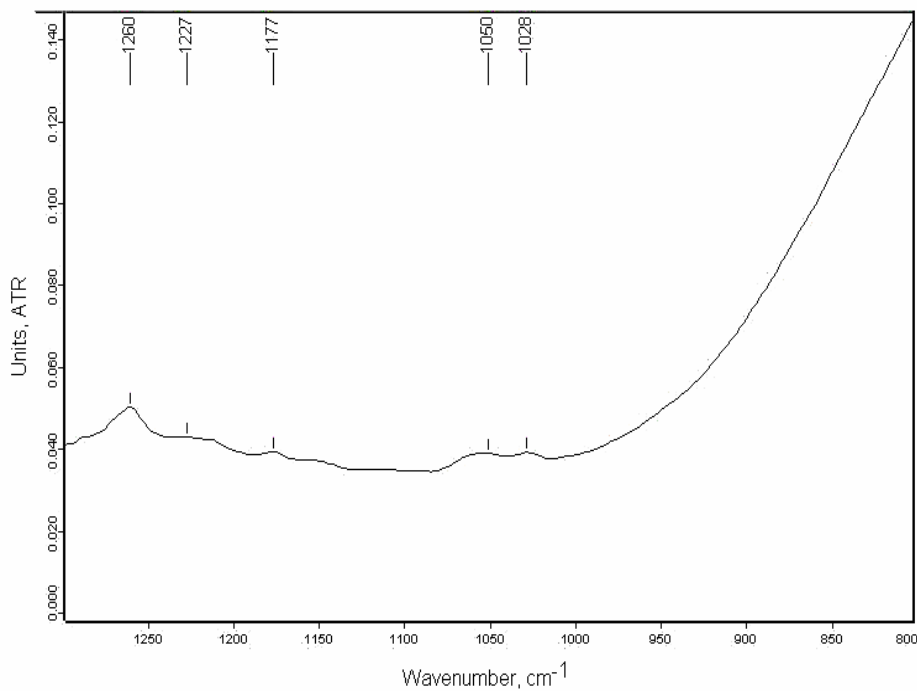


Figura 5. Espectro IR. Evidencia de desarrollo de la ecuación de reacción 7.

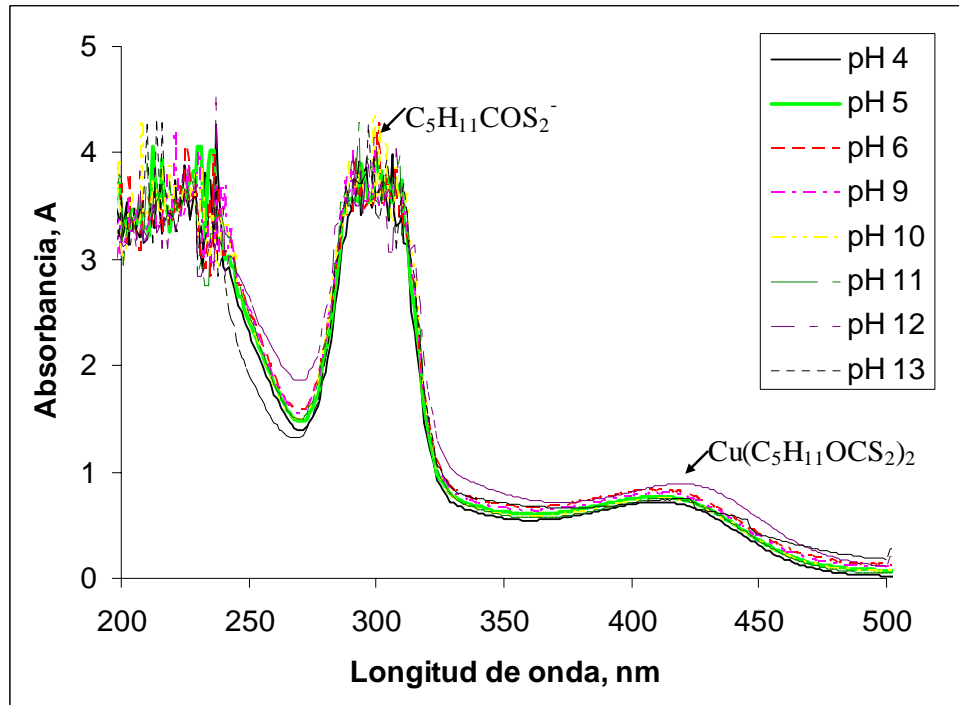


Figura 6. Espectro UV-Visible para la relación molar (4:1), amilxantato:cobre (II) en el rango de pH de 4 a 13 unidades.

Estudio cinético de la formación del complejo amilxantato de cobre (II)

El tiempo de acercamiento del sistema al estado de equilibrio disminuye en la medida que la temperatura se incrementa, es del orden de 14 segundos a 298 K y alrededor de 2 segundos a 333 K. Este comportamiento indica que la interacción entre las especies amilxantato y cobre (II) es activada térmicamente (Figura 7). Es notorio además un incremento de la concentración para la especie amilxantato de cobre (II) cuando el sistema de reacción se acerca al equilibrio, con el aumento de la temperatura hasta los 313 K la reacción directa representada por la ecuación de reacción (III) es favorecida.

Cuando la temperatura llega los 318 K, a pesar de que disminuye el tiempo en el cual se alcanza el equilibrio de la reacción, disminuye ligeramente la concentración del complejo amilxantato de cobre (II), lo que se corresponde con lo

reportado en la literatura (Crozier, 1984); este fenómeno sugiere que con el incremento de la temperatura ocurre una descomposición parcial del ión amilxantato y al disminuir la concentración este ión en la solución disminuye la concentración del complejo de cobre (II).

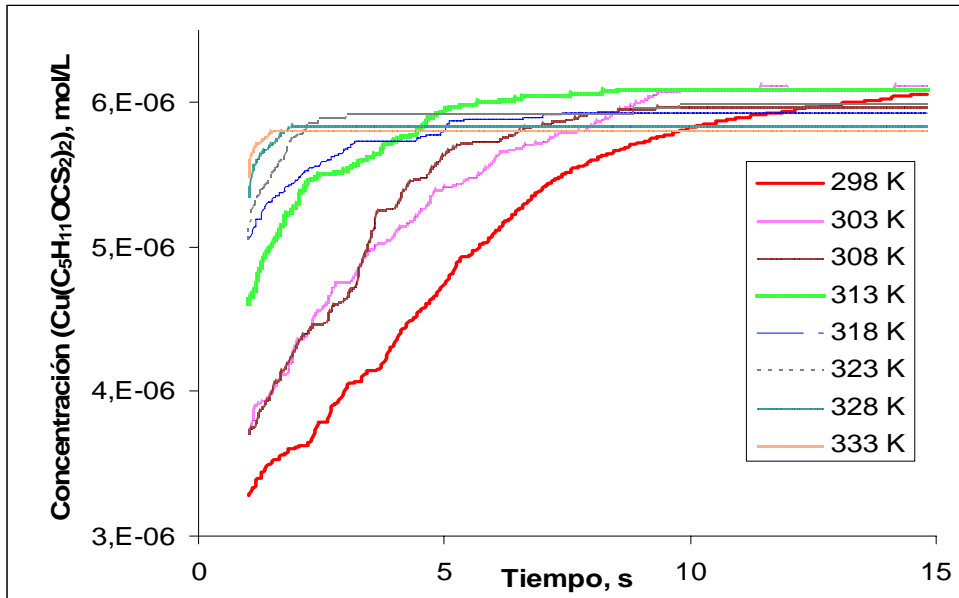


Figura 7. Variación de concentración de Cu(C₅H₁₁OCS₂)₂(ac) con el tiempo para diferentes temperaturas.

Otra evidencia de la descomposición del amilxantato es el incremento de la absorbancia de la especie disulfuro de carbono (CS₂) con el incremento de la temperatura, cuya banda característica se registra a los 206 nm de longitud de onda (Figura 8). En correspondencia con los intervalos de temperatura establecidos, se obtuvieron los siguientes modelos:

$$\begin{aligned} \xi_{298-313} &= 1,2008 \times 10^{-5} + 2,5729 \times 10^{-7} T + \\ &+ 5,5940 \times 10^{-8} c - 9,8122 \times 10^{-8} Re - \\ &- 2,8912 \times 10^{-7} T * c + 4,2993 \times 10^{-08} T * Re \end{aligned} \tag{I}$$

$$\begin{aligned} \xi_{313-333} &= 1,2087 \times 10^{-5} - 1,7953 \times 10^{-7} T + \\ &+ 3,8639 \times 10^{-7} c - 1,806 \times 10^{-7} Re + \\ &+ 1,0538 \times 10^{-7} T * c - 4,7811 \times 10^{-8} T * Re \end{aligned} \tag{II}$$

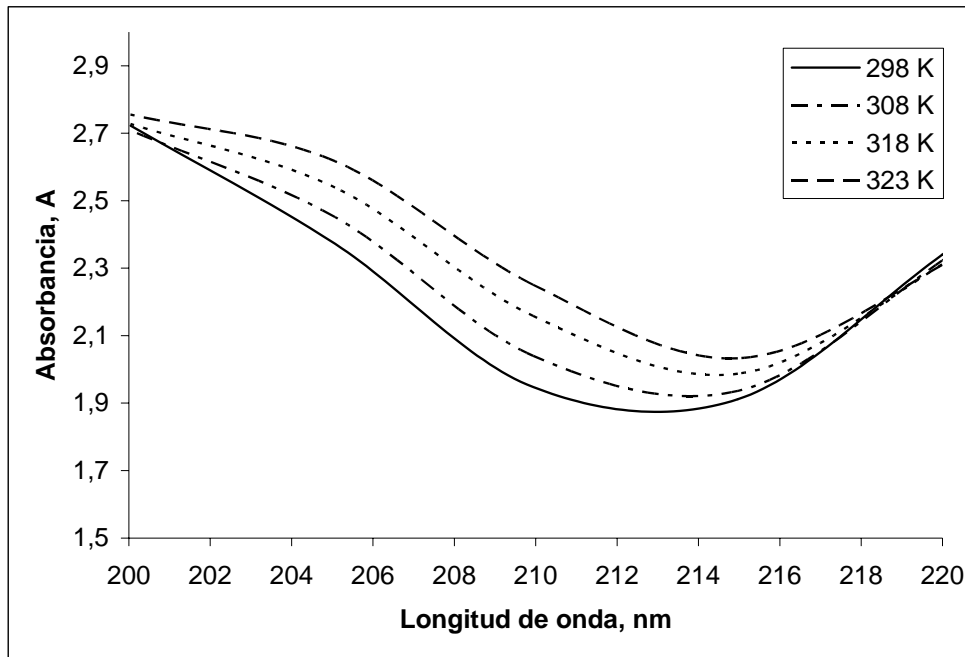


Figura 8. Comportamiento de la concentración de CS_2 en una solución de amilxantato a diferentes temperaturas.

Si bien pudo comprobarse estadísticamente que las variables temperatura, concentración de amilxantato de potasio y velocidad de agitación, son significativas a partir del control estadístico de los coeficientes de regresión, también es notable que la significación de la temperatura es positiva en el rango de 298 K a 313 K y negativa para el rango de 313 a 333 K, lo cual se debe al desarrollo de las reacciones (4) y (5) que provocan la disminución de la concentración del ión amilxantato y, como consecuencia, la concentración del complejo amilxantato de cobre (II).

En cuanto a la concentración de la especie amilxantato, la significación de esta variable en ambos modelos es positiva, es decir, se favorece la formación del complejo de cobre (II); por el contrario, la velocidad de agitación a pesar de ser una variable significativa en el modelo ejerce una influencia negativa en la recuperación de la especie amilxantato de cobre (II). Es preciso tener en cuenta que si bien se limita la recuperación de cobre en función de la formación de la especie amilxantato de cobre (II), un incremento de la velocidad de agitación trae como consecuencia un incremento de la fase amilxantato de

cobre (I), especie cristalina que se ha comprobado, a través de los espectros infrarrojos, coexiste con la anterior en el rango de pH de 4 a 13 unidades.

Respecto a las mediciones experimentales de la concentración de la especie amilxantato de cobre (II), en función del tiempo de reacción se determina la velocidad de reacción (dc/dt), y consecuentemente la constante específica de velocidad de reacción a cada temperatura de experimentación. En los rangos de tiempos considerados, para cada una de las condiciones de temperatura objeto de estudio, los valores de la constante (aparente) de velocidad de reacción, fueron determinados con coeficientes de correlación superiores al 95 %.

Las estimaciones de los valores de constante (aparente) de velocidad de reacción del sistema para cada valor de temperatura experimental, se presentan en la Tabla 3. En ella se incluyen además valores intermedios en los rangos de temperatura fijados en el diseño experimental con el objetivo de obtener un comportamiento detallado del efecto de la temperatura en el sistema.

Los valores de la constante de velocidad específica (k) demuestran que es notable el efecto que ejerce la temperatura en el desarrollo de la reacción, al verificarse el incremento del valor de la primera con el incremento de la segunda. La Tabla 3 representa en términos la relación de Arrhenius:

$$\left(\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A_0 \right) \quad (III)$$

Donde:

k , constante de velocidad específica.

E_a , energía de activación, kJ

T , temperatura, K

A , constante o factor de frecuencia

Tabla 3. Valores estimados para la constante de velocidad específica (k)

T, K	1/T	k	ln k
298	0,00336	1,91E-15	-33,933
303	0,00330	2,22E-15	-33,546
308	0,00325	5,66E-15	-32,804
313	0,00319	1,37E-14	-31,918
318	0,00314	3,35E-14	-31,027
323	0,00309	7,94E-14	-30,163
328	0,00304	1,47E-13	-29,544
333	0,00300	2,07E-13	-29,200

Para determinar el valor de la energía de activación del sistema de reacción estudiado, se grafica $1/T$ vs $\ln k$ como se observa en la Figura 9. Los resultados indican que al incluir todos los valores de temperatura estudiados en el intervalo de 298 a 333 K, el valor estimado de la energía de activación es de 121,69 kJ definiendo que es característico de un proceso cuyo mecanismo revela que la reacción química es el factor que controla la velocidad del proceso, no obstante también se determina este valor para los rangos de temperatura propuestos en el diseño experimental de 298 a 313 K y 313 a 333 K, siendo de 103,06 y 107,06 kJ, respectivamente, los cuales a pesar de que difieren ligeramente como consecuencia del efecto de la temperatura sobre el sistema, se encuentran en correspondencia con un sistema donde el mecanismo es controlado por el desarrollo de la reacción química.

Teniendo en cuenta la magnitud de la energía de activación en la formación del complejo amilxantato de cobre (II) (ecuación de reacción 3), la ecuación de velocidad que lo caracteriza se expresa de la siguiente forma:

$$\frac{dc_{\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OCS}_2)_2}}{dt} = kc_{(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OCS}_2)}^2 * e^{-\frac{121,69}{RT}} \quad (\text{IV})$$

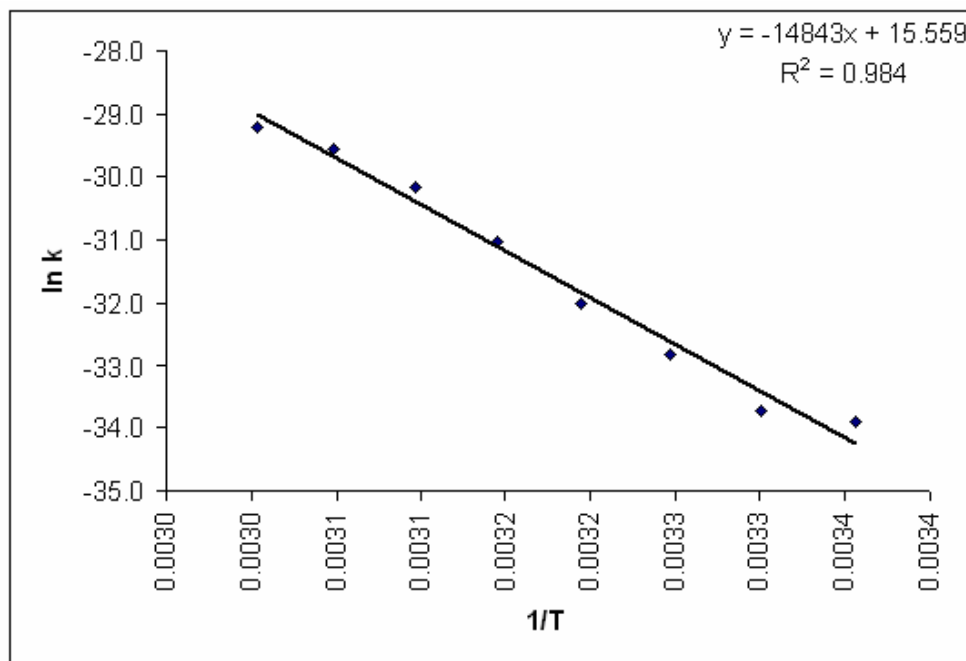


Figura 9. Gráfico de la dependencia de k con la temperatura para determinar la energía de activación del sistema de reacción.

CONCLUSIONES

- Se establece que durante la interacción de los iones cobre (II) y el reactivo de flotación amilxantato de potasio, en el rango de pH de 4 a 13 unidades coexisten las especies $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OCS}_2)_2(\text{ac})$ y $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OCS}_2)(\text{s})$ y la relación $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OCS}_2)_2(\text{ac})/\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OCS}_2)(\text{s})$ disminuye con el incremento del pH en el sistema.
- Los modelos matemáticos-estadísticos que describen el comportamiento cinético de la formación del complejo de cobre (II) son los mostrados en las ecuaciones 1 y 2.
- El incremento de la temperatura por encima de 313 K influye negativamente en la formación del complejo amilxantato de cobre (II) por la descomposición del ión amilxantato.
- El valor estimado de la energía de activación para el rango de temperatura de 298 a 333 K en el proceso de formación del complejo amilxantato de cobre (II) establece que la reacción química es el factor que controla el mecanismo de reacción. Su ecuación de velocidad se encuentra representado por la expresión IV.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALPÍZAR, J. 1990. *Introducción a la elaboración matemática de los resultados experimentales*. Pueblo y Educación, La Habana, 150 p
- COCHRAN, W & GRELINDE, M. 1965. *Diseño experimental*. Editorial. M. SA, Mexico, 348p.
- CROZIER, R. 1984. Plant reagents. Part I. Changing patterns in the supply of flotation reagents. *Mining Magazine*. 151 :202-213
- DUDENKOV, S.; L. SHUBOV & L. GLAZUNOV.1980. *Fundamentos de la teoría y la práctica de empleo de reactivos de flotación*. Mir, Moscú. 437 p.
- GAUDIN, A.M & SCHUHMANN, R. 1936. The action of potassium n-amyl xanthate on chalcocite. *Journal of physical chemistry*. 40 (2) :257-274.
- JOLY, H.; R. MAJERUS & K. WESTAWAY. 2004. The effect of diethylenetriamine on the formation of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Fe^{3+} - amyl xanthate ion complexes. *Minerals Engineering*. 17 :1023-1036.
- LEVENSPIEL O. 1978. *Ingeniería de las reacciones químicas*. Reverte. S.A, Madrid, 539p.
- LEVINE, I. 2002. *Physical chemistry*. Edit McGraw-Hill, USA, 856 p.
- MIELCZARSKI, J., E. MIELCZARSKI & J. CASES. 1996 b. Interaction of amyl xanthate with chalcopyrite, tetrahedrite, and tennantite, at controlled potentials. Simulation and spectroelectrochemical results for two- component adsorption layers. *Langmuir*. 12 (26) :6521- 6529.
- MIELCZARSKI, J., E. MIELCZARSKI, J. ZACHWIEJA & J. CASES. 1995. In situ and ex infrared studies of nature and structure of thiol monolayers adsorbed on cuprous sulfide at controlled potential. Simulation and experimental results. *Langmuir*. 11 (7) :2787-2799.
- MIELCZARSKI, J., J. CASES, M. ALNOT & J. EHRHARDT. 1996 a. XPS characterization of chalcopyrite, tetrahedrite, and tennantite surface products after different conditioning. 2. Amyl xanthate solution at pH 10. *Langmuir* 12 (10) :2531-2543.
- MUSTAFA, S., A. HAMID & A. NAEEM. 2004. Temperature effect on xanthate sorption by chalcopyrite. *Journal of colloid and interface science*, 275 :368-375.
- RAMIREZ, B. R ESCUDERO, F.J. TAVERA & G RUIZ. 2006. Decomposition and characterization of Xanthate. *Advanced Processing of Metals and Materials. Volume 3: Thermo and Physicochemical Principles: Special Materials; Aqueous and Electrochemical Processing*. Edit F. Kongoli and R.G Reddy, TMS. EE.UU, pp 547-554.
- RAO, S. 1971. *Xanthate and related compounds*. Marcel Dekker, New York, 95 p.
- SEBBA, F . 1959. Concentration by ion flotation. *Nature*, 184: 1062 – 1063.
- SHANKARANARAYANA, M. & PATEL, C. 1961. The electronic absorption spectra of dixanthogens. *Canadian Journal of Chemistry*. 39 (12) :2590-2592
- ULLMANN, F. 2002. Ullman´s Enciclopedia of Industrial Chemistry, Complete Article list. WILEY-VCH. (CD-ROM).