

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 097**

51 Int. Cl.:
B03D 1/01 (2006.01)
B03D 101/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02748454 .2**
96 Fecha de presentación: **25.07.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1419012**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.05.2004**

54 Título: **COMPOSICIÓN DE HIDROXAMATO Y MÉTODO DE FLOTACIÓN POR ESPUMA.**

30 Prioridad:
27.07.2001 WO PCT/AU01/00920

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.01.2012

73 Titular/es:
**OCEAN HOUSE CHEMICALS LIMITED
LABOURDONAIS STREET
PORT LOUIS, MU**

72 Inventor/es:
HUGHES, Terence, Charles

74 Agente: **Pérez Barquín, Eliana**

ES 2 373 097 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

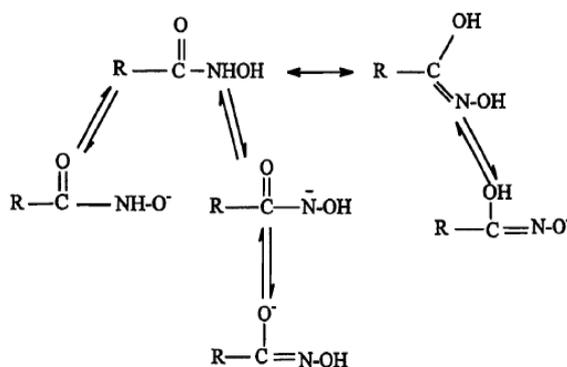
Composición de hidroxamato y método de flotación por espuma

5 La presente invención se refiere a un método para la recogida de minerales mediante flotación por espuma usando hidroxamato.

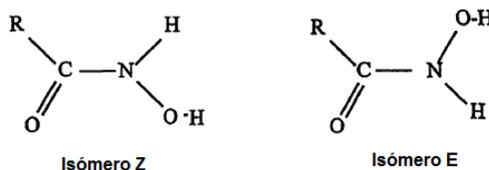
Antecedentes

10 El ácido hidroxámico y sus sales (denominados en lo sucesivo hidroxamatos) son usados en la recogida de minerales como pirocloro, moscovita, fosforita, hematita, pirolusita, rodonita, rodocrosita, crisocila, malaquita, bornita, calcita, oro y otros metales preciosos. Los hidroxamatos son particularmente útiles en la flotación por espuma de minerales de cobre, particularmente minerales de cobre oxidados.

15 Los hidroxamatos usados en la recogida de minerales comprenden generalmente un grupo hidrocarbilo como un grupo arilo, alquilarilo o alifático graso. Los hidroxamatos pueden existir en una ordenación o formas complejas debido a la conjugación por resonancia como la que sigue:



20 La presencia de estas formas y las concentraciones relativas pueden depender del disolvente, el pH y la presencia de otros compuestos como contraiones. Además de ello, si se produce una rotación restringida alrededor del enlace C-N, entonces pueden existir también isómeros Z y E.



25 La estructura del ácido hidroxámico en solución y el efecto del isomerismo sobre el rendimiento de la flotación por espuma, no son comprendidos.

30 Han sido descritos procesos para la preparación de hidroxamatos en forma ácida. Por ejemplo, la patente de EE.UU. 6145667 de Rothenberg describe la preparación de ácidos hidroxámicos en forma de una solución en un aceite o alcohol graso. La solicitud internacional PCT/AU01/00920 en trámite del mismo solicitante que la presente solicitud describe preparaciones de hidroxamatos grasos en la forma de una sal sólida como la sal de potasio o sodio.

35 El documento US 5126038 describe una flotación por espuma usando una solución en alcohol de cadena grasa de ácido alquil-hidroxámico de C₈ a C₁₀, que es añadido a la alimentación del material que tiene un pH ajustado.

40 El documento titulado "Utilization of Hydroxamates in Minerals Froth Flotation" de Minerals Engineering, vol. 9, nº 1 págs. 103-114 se refiere al uso de hidroxamatos generalmente en flotación por espuma usando un ácido hidroxámico.

45 El documento US 4324654 describe que el octil-hidroxamato de potasio, aparentemente usado como un sólido, proporciona una recuperación escasa de óxido de cobre a partir de minas de óxido de cobre y que la combinación con aril-xantato de potasio, también añadido aparentemente como un sólido, mejora la recuperación.

Se ha encontrado que el uso del hidroxamato en un disolvente orgánico o en ácido o en forma seca reduce significativamente la actividad del hidroxamato en la flotación por espuma. Se cree que esto se produce como consecuencia de que una parte sustancial del ácido o sal está presente en una forma inactiva.

Sumario de la invención

5 Se ha encontrado ahora que el hidroxamato es proporcionado en una forma en la que la actividad de la flotación por espuma mejora sustancialmente si el hidroxamato está en la forma de una mezcla acuosa con un pH de al menos 11. Consecuentemente, se proporciona un método para la recogida de minerales mediante flotación por espuma como se define en la reivindicaciones anexas. El pH de la composición de hidroxamato usada en el método de la invención está preferentemente en el intervalo de 11 a 13, más preferentemente de 11,5 a 13 y, lo más preferentemente, de 12,0 a 12,5.

10 Se ha encontrado que la composición de hidroxamato puede contener hidroxilamina libre, preferentemente no más 1%, que puede actuar para estabilizar el reactivo de flotación y mantener su rendimiento durante al menos seis meses. Consecuentemente, la invención proporciona un método como se define con anterioridad en el que la composición de hidroxamato comprende hidroxilamina libre, preferentemente en una cantidad hasta 1% en peso.

15 Descripción de realizaciones preferidas

La composición de hidroxamato usada en el método de la invención está en la forma de una mezcla acuosa alcalina y puede ser una solución acuosa, una suspensión viscosa o pasta. Preferentemente, la concentración del hidroxamato está en el intervalo de 1 a 60% en peso de la mezcla acuosa y, preferentemente, de 5 a 50% y, como máximo, preferentemente de 5 a 30%.

La composición de hidroxamato está esencialmente exenta de disolventes insolubles en agua como alcoholes grasos. Las composiciones pueden comprender una pequeña cantidad de una impureza de ácido graso, pero la cantidad es preferentemente menor que 5% en peso del hidroxamato y, preferentemente, no más de 2% en peso.

25 La composición de hidroxamato puede comprender una pequeña cantidad, preferentemente no más de 3% en peso, de un agente antiespumante como metanol o etanol. Este agente antiespumante puede ser usado para reducir la formación de espuma durante la preparación del hidroxamato, como se describe en la solicitud internacional PCT/AU01/00920.

30 El hidroxamato en la composición usada en el método de la invención es un hidroxamato graso y, normalmente, la parte grasa tiene una longitud de cadena carbonada en el intervalo de 6 a 14 átomos de carbono, preferentemente de 8 a 12 átomos de carbono y, lo más preferentemente, C₈, C₁₀ o sus mezclas.

35 Se ha encontrado, que la cadena carbonada grasa de C₈ proporciona el mejor rendimiento de flotación en la composición de la invención. El reactivo basado en C₆ tiene una buena solubilidad en agua, pero es menos eficaz. El reactivo basado en C₁₂ es también menos eficaz en la flotación por espuma, pero puede ser útil en algunas circunstancias.

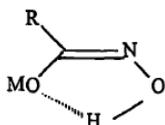
40 Los ácidos grasos de C₈/C₁₀ adecuados o sus derivados para uso en la preparación de la parte alquílica grasa preferida del hidroxamato pueden proceder de aceite de coco y de palmiste fraccionado.

Los ácidos mono-carboxílicos alifáticos de cadena corta pueden proceder también de la industria del petróleo, por ejemplo, el ácido 3,5,5-trimetil-hexanoico.

45 La composición de hidroxamato graso usada en el método de la invención, preferentemente tiene un pH de 11 a 13, preferentemente 11,5 a 13 y, lo más preferentemente, 12,0 a 12,5. A este pH, el hidroxamato estará presente como una sal. El contraión presente en la sal es un metal alcalino seleccionado entre sodio, potasio o una mezcla de sodio y potasio. El potasio es el contraión más preferido.

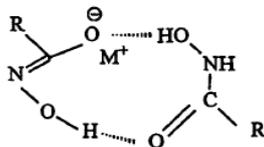
50 Preferentemente, el contraión está presente en exceso. Puede ser proporcionado, por ejemplo, mediante la adición de una base de metal alcalino seleccionada entre hidróxido de potasio, hidróxido de sodio o una mezcla de los mismos.

55 Se cree que el pH elevado (particularmente cuando el hidroxamato es la sal de potasio de un alquil C₆-C₁₂-hidroxamato graso, facilita la formación de una forma más activa del hidroxamato. Se cree que la forma más activa es la forma cis-enol del anión hidroxamato que puede ser representado mediante la fórmula:



60 en la que M es el ión metálico como sodio o potasio y R es hidrocarbilo, particularmente alquilo graso de C₆ a C₁₄. La suspensión acuosa del hidroxamato graso de metal alcalino de pH 11,5 a 13 es más activa que el hidroxamato graso sólido. Cuando el hidroxamato de metal alcalino es evaporado hasta una sequedad incipiente parece que

forma un agregado entre el ácido hidroxámico que da lugar a un contenido de metal alcalino de casi la mitad del valor esperado. Puede ser que el producto seco o de pasta concentrada forme un agregado de fórmula



5 La actividad de flotación por espuma de esta sal sólida puede ser reestablecida mediante la adición de un hidróxido de metal alcalino para proporcionar un pH de 11,5 y, preferentemente, 12-12,5.

10 El método de la invención puede ser usado en la flotación por espuma de óxidos o carbonatos metálicos como casiderita, cuprita, crisocola, cerusita, smithsonita, atacamita, malaquita, wolframita y scheelita.

15 El método de la invención puede ser usado con otros colectores de minerales como xantatos, organotiofosfatos o tionocarbamatos. El método de la invención puede ser usado en la recuperación de cobre metálico, plata, oro y metales del grupo del platino mediante flotación por espuma. Cuando se usa conjuntamente en la flotación con un colector de sulfuros como interacción sinérgica, se da lugar a una recuperación rápida mejorada debido a la colección de minerales de sulfuros y óxidos simultáneamente.

20 La composición del método de la invención puede comprender o ser usada también con un dialquilditiocarbamato. Como se describe la solicitud de patente provisional australiana en trámite, del mismo solicitante que la presente solicitud, presentada el 27 de mayo de 2002, se ha encontrado que los dialquilditiocarbamatos mejoran la eficacia de la recuperación de minerales en menas altamente oxidadas.

25 La composición usada en el método de la invención puede ser formulada en forma de una suspensión concentrada como una pasta para el transporte. Esta pasta puede comprender 30 a 50% en peso de hidroxamato de metal alcalino y 50 a 70% de aguay, opcionalmente, otros componente. Este concentrado puede ser usado en una flotación por espuma, pero puede ser diluido antes de ser usado mediante la adición, por ejemplo, de un álcali diluido como un hidróxido de metal alcalino (por ejemplo, KOH al 0,5%). Es preferido que la suspensión de hidroxamato se diluya para disolver esencialmente el hidroxamato, opcionalmente con un calentamiento suave (por ejemplo, hasta 30 a 50°C). La composición diluida para la adición a la celda de flotación puede comprender 1 a 30%, preferentemente 1 a 15% en peso de hidroxamato de metal alcalino. El hidroxamato es diluido preferentemente con hidróxidos de metales alcalinos y mezclado preferentemente durante 25 a 30 minutos antes de ser añadido a la celda de flotación. El hidroxamato, en solución alcalina debe ser preparado preferentemente cada día de nuevo si va a ser transportado en forma de pasta acuosa o sólida.

35 En una realización preferida, la invención proporciona un método para la flotación en espuma de minerales a partir de una mena, que comprende:

(i) formar una suspensión acuosa de la mena;

40 (ii) opcionalmente, ajustar el pH de la suspensión;

(iii) añadir a la suspensión una composición acuosa de hidroxamato graso de pH de al menos 11, como se describió con anterioridad;

45 (iv) preferentemente, agitar la suspensión para mezclar y acondicionar el hidroxamato graso y la suspensión de la mena (puede ser añadido un reactivo de flotación de sulfuro si los sulfuros van a ser separados conjuntamente con los minerales oxidados);

(v) añadir un agente de espumación a la suspensión;

50 (vi) agitar la suspensión para formar una espuma que contiene minerales flotados; y

(vii) separar la espuma y recoger los minerales flotados en presencia del hidroxamato.

55 La concentración de hidroxamato estimada mediante el método de UV-visible está normalmente en el intervalo de 10-1000 mg por litro, dependiendo de la calidad y la cantidad de la mena y de los metales de interés. En términos de la cantidad de mena, la cantidad de reactivo de hidroxamato está generalmente en el intervalo de 0,1 a 500 g/tonelada.

60 Se ha encontrado que la eficacia del reactivo de hidroxamato en la recuperación de metales en forma de partículas mediante el método de flotación depende del pH. La recuperación de cobre y muchos otros metales es mejorada cuando el pH del líquido de flotación está en las proximidades de aproximadamente el pKa del ácido de Bronstead

que es el ácido hidroxámico graso. El pH de trabajo puede ser mayor que el pKa (aproximadamente 9). La recuperación de cobre usando hidroxamato es significativamente mejorada cuando el pH de la suspensión de la mena es de al menos aproximadamente 8,5 y, más preferentemente, de 8,5 a 13, lo más preferentemente 10 a 13.

5 La composición de hidroxamato del método de la invención se encuentra también que es un colector eficaz a un pH bastante por debajo de su pKa. Por ejemplo, recupera casiterita de estaño (SnO_2) a un pH óptimo de 4 a 5. En este caso, el reactivo debe tener una solubilidad relativamente baja, sin embargo, en lo que se refiere al análisis estructural, la funcionalidad del reactivo debe ser todavía accesible en el modo quelante del reactivo. Es posible que el potencial zeta del mineral de estaño (~4,5) induzca un proceso de adsorción de hidroxamato a una velocidad mayor cuando el pH es menor. Como el reactivo de hidroxamato tiene una solubilidad limitada a pH 4-5, no es capaz de formar un agregado reactivo, ya que se produciría un pH mayor en el caso de la recuperación de cobre. Se encuentra que con una temperatura creciente de 20 a 30°C, hay una mejora significativa en el proceso de recuperación de estaño que puede ser compensada en parte aumentando el contenido de C-6 más soluble de hidroxamato. Generalmente, al aumentar la temperatura aumenta la calidad y la recuperación del proceso de flotación.

El reactivo de hidroxamato es adsorbido sobre la superficie de mineral oxidado en la celda de flotación muy rápidamente (en milisegundos) y la composición del método de la invención proporciona un excelente rendimiento de flotación presumiblemente porque el reactivo está presente en la forma activa de cis-enolato.

La presencia de éster metílico sin reaccionar o productos de ácidos grasos hidrolizados es perjudicial para el rendimiento de flotación en términos de especificidad y producción de la flotación. Se ha apreciado que el ozono o el peróxido de hidrógeno son adiciones ideales para la celda de flotación antes de la adición de la solución de hidroxamato. En la práctica, el O_3 es el más útil como agente oxidante rápido y potente para asegurar que las fases de un mineral particular son selectivamente oxidadas sin dejar cationes o aniones añadidos en la suspensión.

La composición de hidroxamato usada en el método de la invención puede ser preparada aumentando el pH de los hidroxamatos preparados mediante procesos conocidos en la técnica. Por ejemplo, en una realización, un derivado de ácido graso como un éster de alquilo inferior (por ejemplo, metilo o etilo) de un ácido graso de C6 a C14 se hace reaccionar con hidroxilamina en solución acuosa. La hidroxilamina se puede formar in situ a partir de sales de hidroxilamina en presencia de una solución acuosa alcalina que es normalmente una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino.

En una realización preferida, se prepara hidroxilamina a una concentración de 10 a 30% p/v mediante una reacción entre un hidróxido de metal alcalino y sulfato de hidroxilamonio.

Es preferido que la reacción se realice en solución acuosa y la cantidad de agua es controlada para proporcionar una concentración de producto en el intervalo de 30 a 50% p/v. La mezcla de reacción está esencialmente exenta de disolventes insolubles en agua y preferentemente está exenta de tensioactivos. El reactivo de éster de ácido graso usado para formar el hidroxamato es inmisible con agua, sin embargo, se ha encontrado que reacciona con la hidroxilamina en solución acuosa y, durante el proceso de la reacción, surgen las fases acuosa y de éster de ácido graso, debido posiblemente a las características emulsionantes del hidroxamato inicialmente formado. El pH de la composición es ajustado mediante la adición de un álcali como hidróxido de metal alcalino para proporcionar un pH preferentemente de al menos 11 y preferentemente de 12 a 12,5.

Si el hidroxamato graso de metal alcalino se prepara en forma de un sólido seco se ha encontrado, como se expuso anteriormente, que la actividad se pierde presumiblemente a través de la formación de la forma inactiva. La actividad puede ser proporcionada de acuerdo con la invención añadiendo un álcali acuoso, particularmente hidróxido de potasio o de sodio para proporcionar una mezcla acuosa del sólido de pH de al menos 11.

La invención se describirá seguidamente con referencia a los siguientes ejemplos. Debe entenderse que los ejemplos se proporcionan a modo de ilustración de la invención y que no limita de modo alguno el alcance de la invención.

55 Ejemplos

Cuando se hace referencia en los ejemplos, la medición del pH se llevó a cabo usando un electrodo de vidrio de combinación. La marca específica usada fue ORION model 42, un sistema de medición del pH que usa un electrodo de vidrio de combinación de tipo 9107. Se pueden usar análogamente otras marcas de electrodos de vidrio de combinación en la determinación del pH.

EJEMPLO 1

Parte (a)

Este ejemplo demuestra la preparación de una composición que contiene sal de potasio de (alquil C_8/C_{10}) hidroxamato graso sin aislar la sal sólida.

ES 2 373 097 T3

El sulfato de hidroxilamina se hace reaccionar con hidróxido de potasio para producir base libre de hidroxilamina a una concentración de 15-16% en peso. El sulfato de potasio formado como subproducto se separa por filtración.

5 La base libre de hidroxilamina se añade seguidamente y se mezcla continuamente con el éster metílico de ácidos grasos fraccionados de C₈/C₁₀ derivados de aceite de coco o de palma, manteniendo la temperatura por debajo de 40-45°C. Se usa un exceso de base libre de hidroxilamina (aproximadamente un exceso en moles de 1,25) para llevar la reacción hasta su compleción.

10 Se añade un pequeño exceso estequiométrico de hidróxido de potasio para formar el hidroxamato (graso C₈/C₁₀) de potasio en forma de una pasta al 45% p/v que tiene un pH de aproximadamente 12 a 12,5.

Parte (b)

15 Esta parte demuestra la preparación de una sal de potasio sólida de derivados de hidroxamato de C₈/C₁₀ a partir de aceite de coco y su uso en la preparación de composiciones de hidroxamatos usadas en el método de la invención.

20 Se generó un reactivo de hidroxilamina libre al 7-8% siguiendo un procedimiento similar al del ejemplo 1. Seguidamente se hizo reaccionar inmediatamente con triglicérido de aceite de coco (22,5 g, índice de saponificación 279, 0,112 equivalentes-moles de glicérido) a 45°C, bajo agitación. Después de un período de agitación de 12 horas, el material cremoso blanco se transfirió a un cuenco pirex y se expuso al aire para permitir que el disolvente se evaporara gradualmente hasta sequedad. El producto de pasta blanco resultante fue sometido a un lavado con metanol frío para separar glicerol y otros materiales orgánicos. El espectro de FTIR del polvo blanco (18 g) mostró una banda de absorción similar a la de la sal de potasio de derivado de hidroxamato de C₈/C₁₀ preparado en el ejemplo 1 del documento PCT AU01/00920.

25 La composición de hidroxamato graso puede ser preparada dispersando el hidroxamato sólido en solución templada de hidróxido de potasio al 1% y agitando preferentemente durante al menos 15 minutos.

EJEMPLO 2

30 Formulación de producción

35 Se preparó una tanda de dos (2) toneladas de hidroxamato usando un reactor de 1000 l de capacidad y las siguientes etapas:

- Se colocaron 150 kg de agua en un reactor de vidrio de 1000 l.
- Se añadieron 175 kg de (NH₃OH)₂SO₄ y se comenzó a mezclar.
- 40 - Se añadieron manualmente 245 kg de KOH al 49% al reactor a una velocidad tal que la temperatura del reactor nunca sobrepase los 35°C.
- La adición caústica anterior se continuó durante un período de 6-8 horas.
- 45 - La suspensión de hidroxilamina se extrajo del reactor a través de una válvula en la parte inferior.
- La solución de hidroxilamina se separó de la suspensión de K₂SO₄ usando una bolsa de filtración bajo succión.
- 50 - Se recuperó un peso de 31,6 kg de solución de NH₂OH por filtración en la que el contenido de NH₂OH se mide que es de 15,75%.
- La solución de base libre de NH₂OH resultante de lo que antecede se volvió a llevar al reactor de 1000 l para comenzar la reacción del hidroxamato.
- 55 - Se añadieron 203 kg de éster metílico a la solución de hidroxilamina.
- Se introdujeron gradualmente 74 kg de gránulos de KOH al 92% en el reactor con el fin de controlar la temperatura del reactor.
- 60 - Cuando se introdujo potasa caústica al 50%, comenzó a formarse un producto espumoso blanco en el reactor.
- La temperatura del reactor después de la adición caústica al 50% se elevó hasta aproximadamente 42°C.
- Cuando se completaron 2/3 de la adición de KOH, la temperatura se elevó adicionalmente hasta 48°C.
- 65 - Tras la adición del KOH restante en un período de 7 horas, la temperatura del reactor permaneció constante a 50°C.

- El material de producto de hidroxamato espumoso blanco brillante ocupaba casi completamente el espacio del reactor.

EJEMPLO 2A

5 Este ejemplo demuestra la influencia de (a) el pH de una solución acuosa de alquil-hidroxamato graso de potasio y (b) el pH de la celda de flotación sobre la recuperación de materiales de cobre.

La mena de cobre

10 La mena de cobre se preparó para la celda de flotación a partir de la composición mostrada en la siguiente tabla 1:

Tabla 1

Materia prima y contenido de metal	
Mena de Cu oxidado (North Parkes, NSW)	Cu 0,8% Au 0,9 ppm

15 Se trituraron muestras de 1 kg de la materia prima mineral hasta que un 80% era menor que 75 µm y se sometieron a métodos de flotación estándar en una celda de flotación de laboratorio de 2 litros.

Hidroxamato graso

20 Se preparó hidroxamato graso según el método del ejemplo 2 después de ajustar el pH al mostrado en la tabla 1.

Se prepararon cinco muestras de hidroxamato y se disolvieron en agua templada y el pH se ajustó con la adición de KOH acuoso cuando fuera necesario.

25 La celda de flotación se preparó poniendo en suspensión la mena triturada y ajustando el pH de la celda de flotación con KOH acuoso.

Los ensayos mostrados en la tabla siguiente se llevaron a cabo usando metil-isobutil-carbinol como agente de flotación (hasta 10 g/tonelada). Se recogen también la composición del concentrado de espuma bajo las condiciones de pH y la dosificación del hidroxamato mostrada en la tabla.

30

Tabla 2 - Resultados de flotación usando mena de cobre oxidada grasa de North Parkes Mine, NSW

Nº de ensayo	pH de la celda de flotación	pH de composición de hidroxamato	Hidroxamato total (g de sal de hidroxamato por tonelada de mena)	Calidad de Cu del producto de flotación	Recuperación de Cu del producto de flotación	Calidad de Au del producto de flotación (ppm)	Recuperación de Au del producto de flotación (ppm)
1	7,5	8,5	230	9,8%	39,1%	5,5	27,5
2	8,5	8,5	230	12,5%	49,2%	7,5	33,5
3	9,5	10,2	150	17,4%	61,0%	8,5	42,5
4	10,1	11,1	100	29,2%	64,2%	10,5	55,5
5	11,5	11,1	80 g	37,5%	65,3%	12,0	60,0

35 Se observa una mejora significativa en la recuperación y el grado de flotación cuando se añade hidroxamato a la celda de flotación en forma de una solución acuosa de pH por encima de 11.

EJEMPLO 3

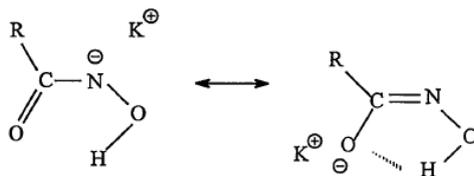
40 Este ejemplo examina la estabilidad en almacenamiento de hidroxamato graso del ejemplo 1. Se encontró que la estabilidad en almacenamiento de la composición de hidroxamato del ejemplo 1 durante un periodo de cuatro meses mejora significativamente mediante la presencia de aproximadamente 0,3 a 0,6% en peso de hidroxilamina basada en el peso de la solución acuosa.

EJEMPLO 4

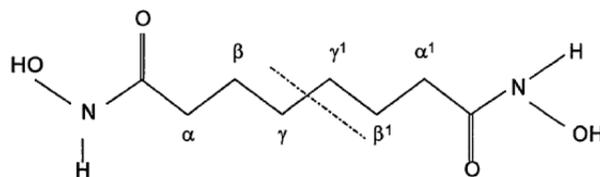
45 La composición de alquil-hidroxamato de potasio graso se cree que existe con el hidroxamato preferentemente en el tipo cis-enolato de forma isómera geométrica estabilizada mediante resonancia, mostrado con posterioridad.

Los estudios de ^{13}C RMN indican que tras la protonación del reactivo de hidroxamato graso de potasio, el átomo de carbono del grupo carbonilo del hidroxamato se desplaza 2 ppm para el campo inferior (172 ppm a 174 ppm). Aunque esto proporciona información sobre la carga negativa localizada en la funcionalidad hidroxamato, no proporciona ninguna evidencia sobre los isómeros estructurales que existen en la mezcla.

5 Para comprender el equilibrio estructural isómero, se escogió ácido subero-hidroxámico como un compuesto modelo. Es una molécula de ácido di-hidroxámico que contiene 8 átomos de carbono y, debido a la simetría de los espectros de RMN, está al mismo tiempo simplificada y mejorada para el resto hidroxamato. La RMN protónica del compuesto cuando se realiza en el disolvente DMSO- d_6 muestra claramente las dos estructuras isómeras en la mezcla. Los protones del resto -NHOH del ácido hidroxámico proporcionan una fuerte evidencia de la existencia de dos formas isómeras. Comparando con los datos de la bibliografía sobre la RMN protónica del ácido aceto-hidroxámico (CH_3CONHOH), parece evidente que las señales en los campos extremadamente bajos de 10,93 y 10,31 ppm son debidos respectivamente a protones N-H del isómero cis y trans.



15



Ácido subero-hidroxámico
(simetría de C_2)

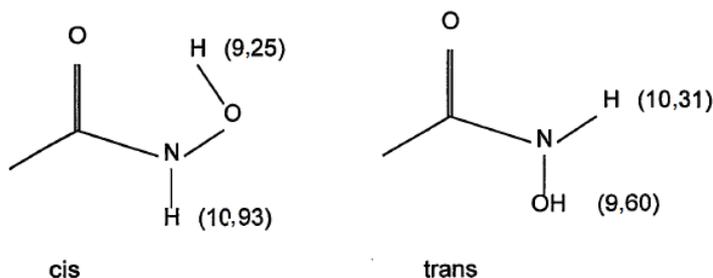
Asignación del espectro asociado

20

Protones	Desplazamiento químico (δ ppm)
$\alpha\alpha^1$	2,5 (t, $J_{\text{H,H}} = 8$ Hz)
$\beta\beta^1$	2,02 (m)
$\gamma\gamma^1$	1,78 (m)
cis N-H	10,93 (s)
trans N-H	10,31 (s)
cis O-H	9,25 (s)
trans O-H	9,60 (s)

A continuación de las señales protónicas de N-H hay dos señales a 9,60 y 9,25 ppm que se suponen debidas al protón -OH atribuido a la forma geométrica trans y cis. La medición de la intensidad protónica indica que la relación de cis:trans es 9:1.

25

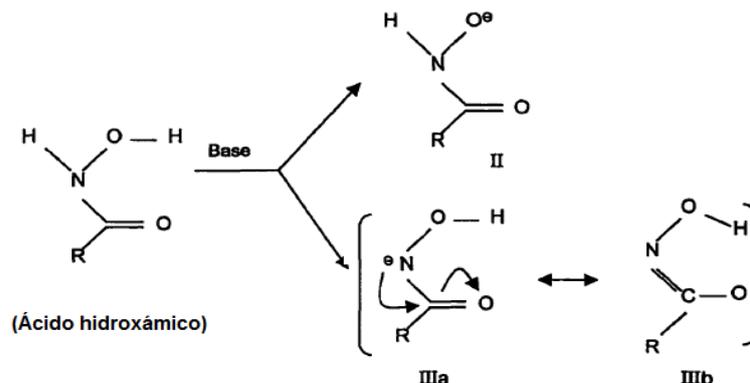


EJEMPLO 5

30 Las sales de hidroxamatos grasos se representan a menudo como sales de ácido hidroxámico que resultan de la

desprotección con una base fuerte. La estructura de la sal de hidroxamato graso nunca ha sido bien caracterizada mediante herramientas analíticas modernas distintas de alguna representación de resonancia putativa como se muestra en el esquema 1.

5 Esquema 1



La desprotonación del sitio -OH conduce a la estructura II que no puede ser estabilizada por resonancia, sin embargo, esto puede ocurrir a través de la desprotonación del sitio NH que conduce a la estructura IIIa y IIIb. La estructura II puede ser denominada hidroxamato, mientras que IIIb tiene una considerable similitud con la estructura de oxima y, por tanto, puede ser adscrita como hidroximato. Aunque las estructuras II y III son especies interconvertibles y tienen algún efecto sobre el modo de enlace con el metal que no es conocido, sin embargo, la estabilización por resonancia que se puede producir con IIIa y IIIb conduciendo a la formación del ion hidroxamato se ajusta al modelo de dímero propuesto (50% de contenido de K) mientras que no es así para esta estructura II.

Las estructuras del hidroxamato graso en la composición fueron estudiadas mediante espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (STIR), espectrómetro de masas de pulverización electrónica (ESMS), análisis térmico-gravimétrico (TGA), resonancia magnética nuclear (RMN) y análisis elemental y se correlaciona su actividad con relación a los resultados de rendimiento de flotación.

El producto del ejemplo 1 es analizado mediante ATR-FTIR para observar la existencia de grupos funcionales en el producto. La característica importante que se encuentra en el espectro es que la señal de carbonilo del éster metílico a 1740 cm^{-1} está totalmente sustituida con una señal muy intensa a 1626 cm^{-1} realizada por otras dos señales distintivas que aparecen en la zona de 1550 y 3212 cm^{-1} . Comparando con el espectro de la sal de potasio de hexil-, octil-, decil- y dodecil-hidroxamato, preparada mediante un procedimiento sintético que incluye hidrócloruro de hidroxilamina, hidróxido de potasio y éster metílico en metanol anhidro, el producto de hidroxamato muestra una considerable similitud en los datos de FTIR, como se resumen en la tabla 3.

30 Tabla 3 - Datos seleccionados de FTIR de diversos alquil-hidroxamatos y su comparación con reactivo de hidroxamato

Sal de hidroxamato en forma de potasio	Procedimiento de toma de muestras	Señales de FTIR (cm^{-1})
Hexil-hidroxamato	En KBr	3213, 1631, 1552
Octil-hidroxamato	En KBr	3213, 1626, 1555
Decil-hidroxamato	En KBr	3214, 1626, 1555
Dodecil-hidroxamato	En KBr	3212, 1626, 1563
Reactivo de hidroxamato (en forma de pasta)	Realizado en ATR-FTIR	3213, 1627, 1554
Reactivo de hidroxamato (en forma sólida)	En KBr	3215, 1623, 1557

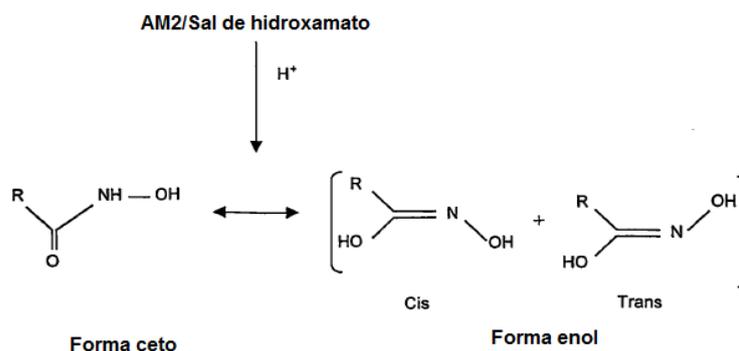
Tras una acidificación controlada, el producto de ácido hidroxámico se hace menos soluble en agua pero muy soluble en medios orgánicos como alcoholes e hidrocarburos. Muestra características de señales de FTIR (en estado sólido) en las que se encuentra una señal adicional intensa a 1660 cm^{-1} . La señal que aparece originalmente a 3213 cm^{-1} está desplazada ahora más de 40 cm^{-1} hasta la zona de frecuencias superiores. La comparación de los datos de FTIR entre la sal de hidroxamato y el correspondiente producto acidificado se resume en la tabla 4.

Tabla 4 - Comparación de datos de FTIR entre sal de hidroxamato y su producto acidificado

Sal de hidroxamato y su producto acidificado	Procedimiento de toma de muestras	Señales de FTIR (cm ⁻¹)
Hexil-hidroxamato	En KBr	3213, - 1631 1552
Producto acidificado	En KBr	3258, 1665 1629 1565
Octil-hidroxamato	En KBr	3213, - 1626 1555
Producto acidificado	En KBr	3260, 1665 1626 1566
Decil-hidroxamato	En KBr	3214, - 1626 1555
Producto acidificado	En KBr	3258, 1664 1623 1567
Dodecil-hidroxamato	En KBr	3215, - 1623 1557
Producto acidificado	En KBr	3257, 1664 1623 1567
Reactivo de hidroxamato	Realizado en ATR-FTIR	3213, - 1627 1554
Producto acidificado	ATR-FTIR	3258, 1662 1620 1567

Las características espectrales de FTIR ponen de manifiesto que el producto está distribuido de hecho en dos formas isómeras, a saber, las formas ceto y enol, y su proporción puede estar considerablemente influenciada por la longitud de la cadena carbonada, el pH de los medios así como el potencial zeta de las partículas de mineral. La forma zeta está constituida principalmente por ácido hidroxámico graso no conjugado en el que el grupo carbonilo se absorbe a una frecuencia superior (1660 cm⁻¹) que el isómero enol, como se expone en el esquema 2.

Esquema 2



El ácido hidroxámico graso puede adoptar también la forma de enol conjugado mediante la deslocalización del único par de electrones de nitrógeno a través del enlace π de carbonilo que provoca un desplazamiento de la absorción del carbonilo a una energía inferior (1626 cm⁻¹). Aunque en la forma enol puede existir en ambos isómeros geométricos cis y trans. En la forma ceto del ácido hidroxámico, el grupo -OH unido al átomo de nitrógeno aparece en la zona de frecuencia superior (3258 cm⁻¹). A medida que aumenta la conjugación del sistema, desplaza la frecuencia de vibración de ion OH a una energía inferior, como se encuentra en la sal de hidroxamato o el espectro del hidroxamato (3215 cm⁻¹) debido a la probabilidad de enlace de H intramolecular a través de la formación preferencial del isómero cis. Un agrupamiento electrónico similar puede provocar que el enlace N-H se extienda a través de la zona entre 1550-1565 cm⁻¹.

En la composición del ejemplo 1, la forma de enol predomina debido a la abstracción protónica por KOH ya presente en la formulación. Por lo tanto, el FTIR apoya la evidencia de presentar la sal de hidroxamato como preferentemente existente en la forma de enol en la composición usada en el método de la invención. Dicho de otro modo, la sal de hidroxamato parece más estructuralmente un hidroximato que un hidroxamato, como se da por supuesto en el esquema 1.

Un análisis RMN del producto del ejemplo 1 pone de manifiesto una información estructural que cumple generalmente las observaciones de FTIR. El FTIR proporciona principalmente información de grupos funcionales mientras que la RMN examina la estructura molecular completa incluida la estructura de átomos de carbono. El espectro de RMN se realiza en fase líquida, preferentemente en un medio disolvente prático que estimule su uso práctico en una aplicación de flotación. Un sistema disolvente que comprenda D₂O/CD₃OD se encuentra que es una combinación estrechamente coincidente para recibir datos de RMN protónica y de átomos de carbono del hidroxamato graso de potasio.

La comparación del espectro protónico y de átomos de carbono de RMN con el modelo de espectros de octil-hidroxi-amato muestra características muy similares en términos de desplazamientos químicos protónicos y de carbono. En la RMN protónica hay 4 conjuntos distintos de señales que aparecen en la zona de 2,79, 2,33, 2,0 y 1,63 ppm como un triplete, quintete, multiplete ancho seguido de un triplete atribuido a los protones de las cadenas carbonadas grasas y lineales. La señal del triplete centrada a 2,79 ppm es asignada a la señal del protón α adyacente al resto carbonilo. Cuando el pH de la solución de RMN se rebaja hasta la zona alcalina a ácida, la señal protónica a 2,79 ppm es desplazada 0,2 ppm al campo inferior. En el espectro de átomos de carbono, este tratamiento ácido provoca que la señal del átomo de carbono de carbonilo se desplace de 172 a 174 ppm, que es un desplazamiento de 2 ppm al campo inferior. Esta característica espectral de RMN es indicativa de que el hidroxi-amato tiene una forma de carga negativa, posiblemente una forma de hidroxi-amato. Aunque se realice el espectro de RMN en medios protónicos, en condiciones ácidas o alcalinas, parece que hay siempre un isómero dominante en la mezcla. Teniendo en cuenta la información de la bibliografía basada en RMN, la estructura cristalina de rayos X y los cálculos de orbitales moleculares al inicio en un análisis de una molécula de ácido hidroxi-amico inferior, parece que el hidroxi-amato en el disolvente prótico tiene un tipo de hidroxi-amato de estructura con preferencia del isómero cis, que es energéticamente estable mediante enlaces de nitrógeno con la molécula de agua, como se muestra en la figura 1.

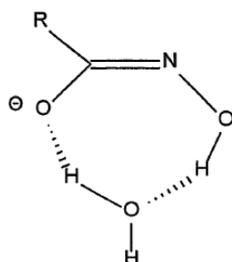


Figura 1: Hidroxi-amato en forma hidratada

El análisis de espectroscopía de masas por electropulverización del hidroxi-amato y la sal de alquil-hidroxi-amato relacionada llevado a cabo en un modo negativo muestra un pico de ion negativo intenso que se corresponde con el pico de masa (Mz) debido al ion $[RCONOH]^-$. La tabla 3 resume el pico de masa importante que apoya fuertemente el hecho de que el hidroxi-amato en forma de sal es energéticamente estable y muestra dos señales de masas intensas a 158 y 186, que se corresponden bien con las combinaciones comprendidas por las estructuras de hidroxi-amatos de C_8 y C_{10} . Los picos de masas en la muestras de hidroxi-amato se verifican adicionalmente realizando sales de hidroxi-amatos de C_8 y C_{10} puras de una manera idéntica.

Tabla 5 - Caracterización espectral de masas por electropulverización de sales de hidroxi-amato y reactivo de hidroxi-amato realizada en un modo de ion negativo



Hidroxi-amato / sal de hidroxi-amato	Pico abundante (m/z)	Correspondiente a una masa
Hidroxi-amato de C_8 / C_{10}	158 186	$[C_7H_{15}CONOH]^-$ (C_8) $[C_9H_{19}CONOH]^-$ (C_{10})
Octil-hidroxi-amato	158	$[C_7H_{15}CONOH]^-$
Decil-hidroxi-amato	186	$[C_9H_{19}CONOH]^-$

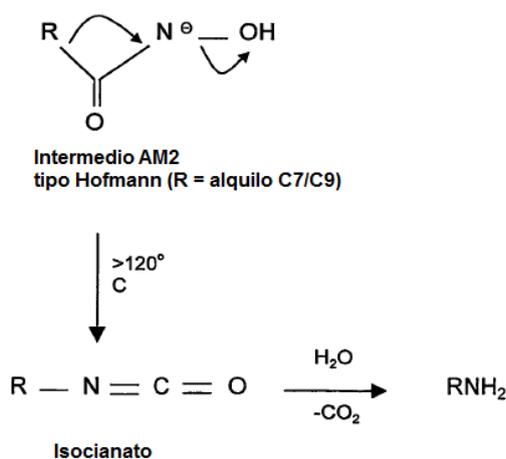
A la luz de la evidencia espectroscópica descrita, el hidroxi-amato en la composición existe parcialmente en la forma de estructura de enolato o hidroxi-amato y se parece al intermedio propuesto en la reacción de reagrupación de Hofmann. La reagrupación de Hofmann convierte una amida en una amina con un número de átomos de carbono menor en una unidad a través de la formación de isocianato y su posterior hidrólisis. Cuando se calienta por encima de 120°C el producto de hidroxi-amato experimenta una descomposición rápida. Esto ha sido mostrado mediante técnicas de análisis gravimétrico térmico (TGA) y calorimetría de exploración diferencial (DSC). El análisis del producto de descomposición mediante espectroscopía de masas indica que es una mezcla de aminas, principalmente de composición de heptilo y nonilo. Se muestra también una fragmentación térmica similar mediante la sal de octil- y decil-hidroxi-amato y estos resultados son fuertemente indicativos de que el hidroxi-amato, en alguna medida, tiene una analogía estructural con el intermedio de Hofmann, como se ilustra en el esquema 3.

Cuando el producto de hidroxi-amato se solidifica mediante evaporación lenta de la humedad, muestra una gran afinidad por formar un agregado entre el ácido hidroxi-amico y la correspondiente sal de potasio. El contenido de potasio se ensaya en la sal de hexil-, octil- y dodecil-hidroxi-amato (como se muestra mediante el ensayo de ICP

presentado en la tabla 6) y muestra que el nivel de potasio en todas estas sales es casi un 50% menor que el valor esperado. Este ensayo analítico elemental indica que en el estado sólido o forma de pasta, existe lo más probablemente en forma de un agregado entre la sal y el ácido, ayudado por enlaces de hidrógeno intermoleculares, como se muestra por el emparejamiento de tipo cíclico de la estructura de la figura 2.

5 La agregación entre las formas de sal y ácido del hidroxamato se pone de manifiesto adicionalmente a partir de un análisis del contenido de C, H y N llevado a cabo sobre el compuesto de octil-hidroxamato de potasio. El valor del porcentaje teórico de C, H y N basado en la composición de $C_7H_{15}CONOHK$ se espera que sea de 48,13%, 8,18% y 7,1%, respectivamente. Sin embargo, el resultado observado basado en un análisis de la combustión proporciona un valor de 55,15%, 10,43% y 7,83% para C, H y N, lo que concuerda con la composición que comprende las formas de sal y ácido de 50:50 conjuntamente.

Esquema 3



15

Tabla 6 - Nivel de potasio en sales de hidroxamatos ensayadas mediante el método ICP-OES

Sal de hidroxamato	Contenido de K (%)	
	Medido	Esperado
Hexil-hidroxamato de potasio	11,2	23,1
Octil-hidroxamato de potasio	10,2	19,8
Decil-hidroxamato de potasio	8,3	17,4
Dodecil-hidroxamato de potasio	8,6	15,4
Reactivo de hidroxamato (forma sólida)	9,2	19,0

El agregado puede ser de naturaleza polímera mediante un retículo de enlaces de H extensivo.

20

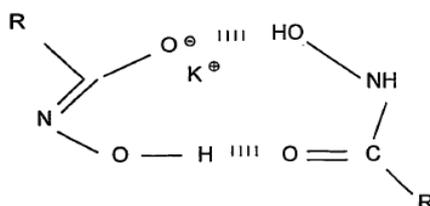


Figura 2: Emparejamiento de la estructura cíclica entre la forma de ácido y sal

A la luz de los datos de caracterización anteriores, parece que el hidroxamato tiene una identidad estructural como sigue:

25

- Se forma como una sal de potasio de ácido hidroxámico graso que comprende una cadena grasa de átomos de carbono, principalmente de composición C_8 y C_{10} .

30

- La sal es térmicamente estable en aire hasta aproximadamente $120^\circ C$ y muestra un modelo de descomposición como un intermedio de Hofmann.

- La sal muestra formas que se adaptan preferentemente a un tipo enolato de estructura y como tal se parece a una oxima.

- La sal, tras una acidificación o dilución, retorna a un ácido hidroxámico graso.

5

- El ácido hidroxámico graso tiene una parte de estructura (resonancia) similar a la forma enólica de la sal.

- La sal, dependiendo de la concentración y el pH puede estar en equilibrio con su ácido conjugado.

10 - Tras una solidificación, la sal muestra tendencia a formar agregados mediante emparejamiento con el ácido conjugado.

Tras investigar la cadena grasa de átomos de carbono de C_6 a C_{18} , se encontró experimentalmente que cuando el reactivo está preparado exclusivamente a partir de C_8 , proporciona el mejor rendimiento de flotación debido a un equilibrio óptimo entre factores estructurales como la isomerización ceto-enol y el factor de hidrofobicidad. El reactivo basado en C_6 tiene una buena solubilidad pero es menos eficaz debido a la longitud de cadena más corta. El reactivo basado en C_{12} y por encima, muestra poca solubilidad, como consecuencia, aunque está abundantemente disponible a partir de fuentes naturales, tiene un uso limitado en la flotación de minerales.

15

20 En la formación del hidroxamato, que está basado en una composición natural de C_8/C_{10} , cuando procede de aceite fraccionado de coco y palmiste, existe un equilibrio óptimo entre factores estructurales como la isomerización ceto-enol y la hidrofobicidad.

25 El reactivo de hidroxamato, cuando se prepara en forma de una pasta que contiene KOH, está listo para ser usado directamente en el circuito de flotación dispersándolo simplemente en agua templada.

Su parte hidrófoba ayuda a la flotación, mientras que su parte de hidroxamato ayuda a una unión selectiva de la superficie metálica mediante un modo de quelación.

30 Cuando el reactivo de hidroxamato se pone en suspensión en agua, su cola hidrófoba de átomos de carbono, debido a la fuerza de atracción de Van der Waal, es probable que forme un tipo de agregado de hemimicelas, en el que el grupo terminal polar de hidroxamato probablemente tiende a orientarse en un tipo circular de agrupamiento. Estos agregados se pueden formar a través de la combinación de una interacción de ion-ion y/o ion-molécula grandemente ayudada por enlaces de H intermoleculares. La reactividad del hidroxamato como un reactivo de flotación depende probablemente, en alguna medida, de esta naturaleza de los agregados. El aumento del pH sobre el pKa del ácido hidroxámico (~ 9) da lugar a una solubilidad mejorada del hidroxamato debido al agregado de tipo ion-ion, mientras que la disminución del pH favorece agregados de tipo ion-molécula.

35

40 El reactivo de hidroxamato se prepara con el fin de conseguir un producto completo como la forma de sal de potasio del ácido hidroxámico con una solubilidad mejorada en agua. Cuando se prepara en una forma de pasta de aproximadamente 50%, el reactivo de hidroxamato se encuentra que es bastante soluble en agua templada o preferentemente KOH diluido (0,5%-1%) y es fácilmente dispersado en los medios de flotación. Cuando el reactivo es transformado a partir de la pasta en una forma de polvo seco, su solubilidad disminuye significativamente, lo que se estima que es debido a que una parte de la sal (forma iónica) es nuevamente convertida en un ácido (forma molecular), lo que da lugar al agregado menos soluble de tipo ion-molécula. Cuando el reactivo de hidroxamato sólido es cuidadosamente acondicionado con una solución de KOH al 1%, su solubilidad es grandemente aumentada y exhibe una propiedad activa superficial característica tan buena como la forma de pasta.

45

REIVINDICACIONES

1. Un método para recoger minerales valiosos a partir de una suspensión de mena acuosa mediante flotación por espuma, comprendiendo el método la etapa de añadir una composición acuosa de hidroxamato graso a la suspensión acuosa de la mena, caracterizado porque el pH de dicha composición acuosa de hidroxamato graso es al menos 11 y dicho hidroxamato graso acuoso comprende un contraión que es un metal alcalino seleccionado entre sodio, potasio y sus mezclas y en que la composición está esencialmente exenta de disolventes insolubles en agua.
2. Un método según la reivindicación 1, en el que el pH de la composición está en el intervalo de 11 a 13.
3. Un método según la reivindicación 1, en el que el pH de la composición está en el intervalo de 11,5 a 13.
4. Un método según la reivindicación 1, en el que el pH de la composición está en el intervalo de 12,0 a 12,5.
5. Un método según la reivindicación 1, en el que la parte grasa del hidroxamato graso tiene una longitud de la cadena carbonada en el intervalo de 6 a 14 átomos de carbono.
6. Un método según la reivindicación 5, en el que la parte grasa tiene una longitud de la cadena carbonada en el intervalo de 8 a 12 átomos de carbono.
7. Un método según la reivindicación 6, en el que la parte grasa tiene una longitud de la cadena carbonada de 8 a 10 átomos de carbono, o una mezcla de los mismos.
8. Un método según la reivindicación 6, en el que la parte grasa del hidroxamato graso procede de aceite fraccionado de coco y de palmiste.
9. Un método según la reivindicación 1, en el que la composición acuosa de hidroxamato graso contiene menos de 5% p/p de impureza de ácidos grasos.
10. Un método según la reivindicación 1, en el que el contraión está presente en exceso.
11. Un método según la reivindicación 1, en el que el hidroxamato es un hidroxamato de metal alcalino y la concentración del hidroxamato de metal alcalino en dicha composición acuosa de hidroxamato graso está en el intervalo de 1 a 60% en peso de la mezcla acuosa.
12. Un método según la reivindicación 11, en el que la concentración del hidroxamato de metal alcalino en dicha composición acuosa de hidroxamato graso está en el intervalo de 5 a 50% en peso de la mezcla acuosa.
13. Un método según la reivindicación 1, en el que la composición acuosa de hidroxamato graso es formulada como una pasta que comprende 30 a 50% de partes en peso de hidroxamato de metal alcalino y 50 a 70% de partes en peso de agua y, opcionalmente otros componentes.
14. Un método según la reivindicación 1, que comprende adicionalmente proporcionar hidroxilamina en el hidroxamato graso acuoso en una cantidad hasta 1% en peso de la composición acuosa total de hidroxamato graso.
15. Un método para recoger minerales valiosos según la reivindicación 1, en el que la cantidad de reactivo de hidroxamato está en el intervalo de 0,1 a 500 g por tonelada de mena.
16. Un método para recoger minerales valiosos según la reivindicación 1, en el que la composición de hidroxamato es añadida a la suspensión en forma de una solución diluida con una concentración en el intervalo de 1 a 30% de la sal de hidroxamato por peso de la composición acuosa total de hidroxamato y se mezcla durante al menos 30 minutos antes de ser usada.
17. Un método según la reivindicación 16, en el que la solución diluida de hidroxamato se prepara diluyendo una composición de hidroxamato con un hidróxido de metal alcalino acuoso.
18. Un método según la reivindicación 17, en el que el hidroxamato es diluido con solución de KOH al 1%.
19. Un método según la reivindicación 17, que comprende: (i) formar una suspensión acuosa de la mena; (ii) opcionalmente, ajustar el pH de la suspensión; (iii) llevar a cabo dicha etapa de añadir una composición acuosa de hidroxamato graso a la suspensión de la mena acuosa, en que el pH de dicha composición acuosa de hidroxamato graso es al menos 11 y dicha composición acuosa de hidroxamato graso está esencialmente exenta de disolventes insolubles en agua; (iv) agitar la suspensión para mezclar y acondicionar el hidroxamato graso y la suspensión de la mena; (v) añadir un agente de espumación a la suspensión; (vi) agitar la suspensión para formar una espuma que contiene minerales flotados; y (vii) separar la espuma y recoger los minerales flotados en presencia del hidroxamato.
20. Un método según la reivindicación 1, que comprende adicionalmente: formar una composición acuosa de

hidroxamato graso proporcionando una base libre acuosa de hidroxilamina y combinando la base libre de hidroxilamina con un éster de ácido graso en presencia de una solución alcalina de hidróxido de metal alcalino para formar un hidroxamato graso; añadir álcali adicional al hidroxamato graso para proporcionar una mezcla acuosa de hidroxamato graso con un pH de al menos 11.

5 21. Un método según la reivindicación 20, en el que la base libre de hidroxilamina tiene una concentración en el intervalo de 10 a 30% en peso.

10 22. Un método según la reivindicación 21, en el que la base libre de hidroxilamina de concentración en el intervalo de 10 a 30% en peso se prepara mediante reacción de hidróxido de metal alcalino y sulfato de hidroxil-amonio antes de combinar la base libre de hidroxilamina y el éster de ácido graso.