

**“ESTUDIO FÍSICOQUÍMICO DEL PROCESO DE FLOTACIÓN PARA EL SISTEMA
CAOLÍN/ANATASA”**

LUZ ADRIANA CAÑAS MENDOZA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FÍSICO QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2005**

**“ESTUDIO FÍSICOQUÍMICO DEL PROCESO DE FLOTACIÓN PARA EL SISTEMA
CAOLÍN/ANATASA”**

**TRABAJO DE INVESTIGACION
PARA OPTAR AL TÍTULO DE MAGISTER EN INGENIERIA METALURGICA**

LUZ ADRIANA CAÑAS MENDOZA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO QUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA METALURGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2005**

DEDICATORIA

A Dios, por regalarme tantos buenos momentos y por llenarme de bendiciones. Por rodearme de personas que hacen mi vida feliz. Por los momentos difíciles que han hecho de mí una persona fuerte... A ti Padre, dedico todos mis logros hoy, mañana y siempre.

A las personas que más amo y quienes son todo mi sol: Adolf, Claris, Ricky, Checho, Lauris, Dieguito, Magdis, Moni y Mayita. Gracias por darle sentido a cada uno de mis días... Papá y Mamá, no me alcanzará la vida para pagarles tanta entrega, este nuevo triunfo es para ustedes.

A mi familia, tesoro invaluable. A mis nonitos por sus oraciones y su fé constante. A Rosarito y los Peñarandita Araque que me han brindado en su casa un segundo hogar. A los viejos y nuevos amigos... Moni, gracias por la lealtad y la compañía, me siento orgullosa de contar con su amistad.

ADRIANA

AGRADECIMIENTOS

Como autor del actual trabajo quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a:

La Universidad Industrial de Santander por la formación recibida y el inmenso apoyo en el transcurso de esta etapa de enriquecimiento y aprendizaje. A los profesores, técnicos y demás integrantes de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, por su empeño y trabajo continuo en la construcción de un mejor país.

A los profesores del Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente: Julio Elías Pedraza, Dionisio Laverde y Humberto Escalante; por las oportunidades brindadas y por sus valiosos aportes a mi formación como persona y profesional.

A los profesores Darío Yesid Peña y Custodio Vásquez, por los conocimientos transmitidos, por su calidad humana, su don de gente y su dedicación.

A los profesores Darío Yesid Peña de la Universidad Industrial de Santander y Oswaldo Bustamante de la Universidad Nacional de Colombia, por su objetividad en la revisión y evaluación final de este trabajo. Sus aportes enriquecen la academia y la investigación.

A la ingeniera Liliana Carolina Africano por su colaboración, compañía y por hacer del sitio de trabajo un espacio más agradable. Por la confianza recibida y su valiosa e incondicional amistad.

Al profesor Gustavo Neira Arenas por su tiempo y su paciencia. Por el respaldo y la confianza incondicionales que siempre recibí de su parte y por creer en esta idea. Por permitirme el orgullo de hacer parte de su grupo de trabajo y recibir algo de su valiosa experiencia. Además de ser un director de trabajo ha sido modelo de excelencia, profesionalismo y rectitud. Gracias por enseñar con su ejemplo, esos son los verdaderos maestros.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	1
2. HIPOTESIS	4
3. MARCO TEÓRICO	5
3.1 GENERALIDADES	5
3.2 EL PROCESO DE FLOTACIÓN	8
3.2.1 Reactivos de flotación	9
3.2.1.1 Colectores y promotores	9
3.2.1.2 Modificadores	10
3.2.2 Flotación de caolines - Reactivos para la remoción de impurezas titaníferas del caolín	12
3.2.2.1 Microflotación – Ultraflotación	12
3.2.2.2 Proceso ECCI	13
3.2.2.3 Remoción de titanio y proceso de extracción TREP	14
3.2.2.4 Flotación con Hidroxamatos	14
3.3 FISICOQUÍMICA DE LA FLOTACIÓN	16
3.3.1 Energía libre superficial - Generalidades	16
3.3.2 Mojabilidad y ángulo de contacto	18
3.3.3 Medición del ángulo de contacto sobre material en polvo	20
3.3.3.1 Técnica de mojabilidad de capas delgadas	21
3.3.4 Componentes de la energía libre superficial	22
3.3.4.1 Tensión interfacial de dos superficies en contacto	23
3.3.4.2 Componentes de energía libre superficial de un sólido - Ecuación de Oss-Chaudry-Good	24
3.3.4.3 Cambio de energía libre superficial de Gibbs de interacción	26
3.3.5 Propiedades de las soluciones de surfactantes	28
3.3.5.1 Adsorción	28
3.3.5.2 Asociación	30
3.4 DOBLE CAPA ELÉCTRICA INTERFACIAL	32

3.4.1	Modelo de la doble capa eléctrica	34
3.4.2	Potencial electrocinético Zeta (ζ)	35
4.	ANTECEDENTES	38
5.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	43
5.1	CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA SUPERFICIAL	44
5.1.1	Ángulo de contacto	44
5.1.1.1	Preparación de muestras y montaje para lectura de mojabilidad	44
5.1.1.2	Tratamiento superficial de muestras	48
5.1.1.3	Determinación de tamaño o radio medio de poro r^*	50
5.1.1.4	Determinación de Ángulo de contacto	52
5.1.2	Tensión superficial	54
5.1.2.1	Determinación de los componentes de tensión superficial	54
5.1.2.2	Determinación de la tensión interfacial	55
5.1.3	Determinación del cambio de energía libre superficial de interacción de Gibbs	56
5.1.4	Potencial Zeta (ζ) y Movilidad Electroforética	57
5.2	PRUEBAS DE FLOTACIÓN Y ULTRAFLOTACIÓN	58
5.2.1.	Flotación con Hidroxamatos	59
5.2.1.1	Flotación en Tubo Hallimond	61
5.2.1.2	Flotación en Celda Denver	63
5.2.2	Ultraflotación con ácido oleico	65
5.2.2.1	Ultraflotación en Tubo Hallimond	65
5.2.2.2	Ultraflotación en Celda Denver	65
5.2.2.3	Ultraflotación en Columna de flotación	67
6.	RESULTADOS EXPERIMENTALES	69
6.1.	DESCRIPCIÓN DE MUESTRAS Y REACTIVOS	69
6.1.1	Reactivos para tratamiento superficial de muestras y flotación	71
6.1.2	Reactivos para pruebas de “Mojabilidad de capas delgadas”	74
6.2.	CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA SUPERFICIAL DE CARBONATO DE CALCIO (CaCO₃) PARA ULTRAFLOTACIÓN	75
6.2.1	Tamaño medio de poro r^*	75
6.2.1.1	Gráficas de mojabilidad de cada alcano sobre calcita (CaCO ₃)	75
6.2.1.2	Líneas de tendencia de mojabilidad para muestras de calcita (CaCO ₃)	

con líquidos apolares	76
6.2.2 Determinación del ángulo de contacto	79
6.2.2.1 Gráficas de mojabilidad de cada líquido polar sobre calcita (CaCO ₃)	80
6.2.2.2 Líneas de tendencia de mojabilidad para muestras de calcita (CaCO ₃)	
con líquidos polares	81
6.2.3 Tensión superficial	83
6.2.3.1 Componentes de tensión superficial del sólido	83
6.2.3.2 Tensión interfacial	85
6.2.4 Cambio de energía libre superficial de interacción de Gibbs ΔG_{131}	85
6.2.5 Potencial Zeta (ζ) y Movilidad Electroforética	86
6.3. CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA SUPERFICIAL DE ANATASA (TiO₂) PARA ULTRAFLOTACIÓN	88
6.3.1 Tamaño medio de poro r^*	88
6.3.1.1 Gráficas de mojabilidad de cada alcano sobre anatasa (TiO ₂) sin tratamiento con colector y con tratamiento para ultraflotación	88
6.3.1.2 Líneas de tendencia de mojabilidad para muestras de anatasa (TiO ₂) sin tratamiento con colector y con tratamiento para ultraflotación con líquidos apolares	89
6.3.2 Determinación de Ángulo de contacto	92
6.3.2.1 Gráficas de mojabilidad de cada líquido polar sobre anatasa (TiO ₂) sin colector y con colector para ultraflotación	93
6.3.2.2 Líneas de tendencia de mojabilidad con líquidos polares para muestras de anatasa (TiO ₂) sin colector y con colector de ultraflotación	94
6.3.3 Tensión superficial	96
6.3.3.1 Componentes de tensión superficial del sólido	96
6.3.3.2 Tensión interfacial	98
6.3.4 Cambio de energía libre superficial de interacción de Gibbs (ΔG_{131})	98
6.3.5 Potencial Zeta (ζ) y Movilidad Electroforética	99
6.4 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA SUPERFICIAL DE ANATASA (TiO₂) PARA FLOTACIÓN CON HIDROXAMATO (AERO 6494)	100
6.4.1 Tamaño medio de poro r^*	101
6.4.1.1 Gráficas de mojabilidad de cada alcano sobre anatasa (TiO ₂) sin tratamiento	

con colector y con tratamiento para flotación con hidroxamatos	101
6.4.1.2 Líneas de tendencia de mojabilidad con líquidos apolares para muestras de anatasa (TiO ₂) sin tratamiento con colector y con tratamiento para flotación con hidroxamatos	102
6.4.2 Determinación de ángulo de contacto	105
6.4.3 Tensión superficial	108
6.4.3.1 Componentes de tensión superficial del sólido	108
6.4.3.2 Tensión interfacial	110
6.4.4 Cambio de energía libre superficial de interacción de Gibbs (ΔG_{131})	110
6.4.5 Potencial Zeta (ζ) y Movilidad Electroforética	111
6.5 RESULTADOS DE PRUEBAS DE FLOTACIÓN Y ULTRAFLOTACIÓN DE CAOLÍN	112
6.5.1 Ultraflotación con ácido oleico en microcelda Tubo Hallimond	112
6.5.2 Ultraflotación con ácido oleico en celda Denver	114
6.5.3 Ultraflotación con ácido oleico en columna de Flotación	115
6.5.4 Flotación con hidroxamatos en microcelda Tubo Hallimond	116
6.5.5 Flotación con hidroxamatos en celda Denver	117
7. ANÁLISIS DE RESULTADOS	120
7.1 ANÁLISIS DEL PROCESO DE ULTRAFLOTACIÓN	120
7.1.1 Pruebas de Ultraflotación con ácido oleico	120
7.1.2 Variación de propiedades superficiales de carbonato de calcio (CaCO ₃) y anatasa (TiO ₂) en la ultraflotación	121
7.2 ANÁLISIS DEL PROCESO DE FLOTACIÓN CON HIDROXAMATOS	133
7.2.1 Pruebas de flotación con AERO 6494	133
7.2.2 Variación de propiedades superficiales de la anatasa (TiO ₂) en la flotación con hidroxamatos	134
7.3 CURVAS DE POTENCIAL ELECTROKINÉTICO ZETA (ζ)	143
8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	147
BIBLIOGRAFIA	152

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Valores de los componentes de tensión superficial (mJ/m^2) y de viscosidades (poises) de líquidos apolares y polares utilizados para medidas de ángulo de contacto.	25
Tabla 2. Características de la adsorción física y la química.	28
Tabla 3. Condiciones de tratamiento superficial de muestras de anatasa y calcita.	48
Tabla 4. Valores de tensión superficial (mJ/m^2) y viscosidades (poises) de líquidos polares utilizados para medidas de ángulo de contacto.	52
Tabla 5. Valores de los componentes de tensión superficial (mJ/m^2) de líquidos polares utilizados para determinar componentes de tensión superficial de un sólido.	55
Tabla 6. Condiciones de operación del proceso de disgregación.	58
Tabla 7. Condiciones de operación del proceso de sedimentación.	59
Tabla 8. Condiciones de operación del proceso de flotación inversa con AERO 6494 en Tubo Hallimond.	62
Tabla 9. Condiciones de operación del proceso de flotación inversa con AERO 6494 en celda Denver.	64
Tabla 10. Condiciones de operación del proceso de ultraflotación con ácido oleico en Tubo Hallimond.	66
Tabla 11. Condiciones de operación del proceso de ultraflotación con ácido oleico en celda Denver.	67
Tabla 12. Condiciones de operación del proceso de ultraflotación con ácido oleico en columna de flotación	68
Tabla 13. Caracterización de carbonato de calcio (CaCO_3)	70
Tabla 14. Características del colector hidroxamato AERO® 6494 Promoter.	72
Tabla 15. Características del colector Ácido Oleico.	73
Tabla 16. Características de reactivos para flotación	73
Tabla 17. Valores de los componentes de tensión superficial (mJ/m^2) y de	

	viscosidades (poises) de los líquidos apolares y polares utilizados para medidas de mojabilidad.	74
Tabla 18.	Valores de L^2/t obtenidos para la calcita a partir de gráficas de mojabilidad con alcanos.	78
Tabla 19.	Datos obtenidos con muestras de calcita para la construcción de gráficas de r^* .	78
Tabla 20.	Ángulo de contacto de líquidos polares sobre muestras de calcita sin tratamiento con colector y con tratamiento a diferentes concentraciones de ácido oleico.	83
Tabla 21.	Ecuaciones formuladas y valores obtenidos para los componentes γ_S^{LW} , γ_S^+ y γ_S^- de muestras de calcita. (B=1-bromonaftaleno, F=formamida, A=agua)	84
Tabla 22.	Tensión superficial de muestras de calcita con y sin tratamiento superficial usando ácido oleico como colector.	85
Tabla 23.	Tensión interfacial en la interface calcita/agua (mJ/m^2) para muestras de mineral ($CaCO_3$) con diferente tratamiento superficial de ácido oleico.	85
Tabla 24.	Cambio de energía libre superficial de interacción de Gibbs ΔG_{131} (mJ/m^2) para partículas de calcita ($CaCO_3$) con diferente tratamiento superficial. Colector: ácido oleico.	86
Tabla 25.	Valores de L^2/t obtenidos para la anatasa sin colector y con colector para ultraflotación a partir de gráficas de mojabilidad con alcanos.	91
Tabla 26.	Datos obtenidos para la construcción de gráficas de r^* (TiO_2 sin colector y con colector para ultraflotación).	91
Tabla 27.	Ángulo de contacto de líquidos polares sobre muestras de anatasa sin tratamiento con colector y con tratamiento a diferentes concentraciones de ácido oleico.	96
Tabla 28.	Ecuaciones formuladas y valores obtenidos para los componentes γ_S^{LW} , γ_S^+ y γ_S^- de muestras de anatasa sin colector y con colector para ultraflotación. (B=1-bromonaftaleno, F=formamida, A=agua)	97

Tabla 29.	Tensión superficial de muestras de anatasa sin tratamiento superficial y con colector de ácido oleico.	98
Tabla 30.	Tensión interfacial en la interface anatasa/agua (mJ/m^2) para muestras de mineral (TiO_2) sin tratamiento superficial y con colector para ultraflotación en medio acuoso.	98
Tabla 31.	Cambio de energía libre superficial de interacción de Gibbs, (mJ/m^2). (ΔG_{131} para partículas de anatasa (TiO_2) sin colector y con diferente tratamiento superficial con ácido oleico), (ΔG_{132} para partículas de anatasa (TiO_2) y calcita (CaCO_3) sin colector y con diferente tratamiento superficial con ácido oleico)	99
Tabla 32.	Valores de L^2/t obtenidos para la anatasa sin colector y con colector AERO 6494 a partir de gráficas de mojabilidad con alcanos.	104
Tabla 33.	Datos obtenidos para la construcción de gráficas de r^* (TiO_2 sin colector y con colector AERO 6494).	104
Tabla 34.	Ángulo de contacto de líquidos polares sobre muestras de anatasa sin colector y con tratamiento a diferentes concentraciones de AERO 6494.	108
Tabla 35.	Ecuaciones formuladas y valores obtenidos para los componentes γ_s^{LW} , γ_s^+ y γ_s^- de muestras de anatasa sin colector y con colector AERO 6494. (B=1-bromonaftaleno, F=formamida, A=agua)	109
Tabla 36.	Tensión superficial de muestras de anatasa sin tratamiento superficial y con colector AERO 6494.	109
Tabla 37.	Tensión interfacial en la interface anatasa/agua (mJ/m^2) para muestras de mineral (TiO_2) sin tratamiento superficial y con colector AERO 6494.	110
Tabla 38.	Cambio de energía libre superficial de interacción de Gibbs ΔG_{131} (mJ/m^2) para partículas de anatasa (TiO_2) sin colector y con tratamiento superficial con colector AERO 6494.	110
Tabla 39.	Condiciones y resultados de operación de los procesos de disgregación y sedimentación.	112

Tabla 40.	Resultados de ultraflotación en columna con 2 kg/Ton de ácido oleico como colector y calcita como mineral cargador.	115
Tabla 41.	Resultados de los procesos de disgregación y sedimentación del mineral alimentado a las etapas de flotación con hidroxamatos	116
Tabla 42.	Datos y resultados de flotación con dosificación de 1,5 kg/Ton de colector AERO 6494	118
Tabla 43.	Ángulo de contacto del agua sobre muestras de calcita y anatasa con diferente condición superficial. Colector: Ácido oleico.	122
Tabla 44.	Componentes de tensión superficial (mJ/m^2) para muestras de calcita (CaCO_3) y anatasa (TiO_2) sin tratamiento superficial y con colector para ultraflotación.	124
Tabla 45.	Cambio de energía libre superficial de interacción de Gibbs (mJ/m^2). ΔG_{131} para partículas de anatasa (TiO_2) y calcita (CaCO_3). ΔG_{132} para todo el sistema en medio acuoso.	129
Tabla 46.	Ángulo de contacto del agua sobre muestras de anatasa con diferente condición superficial para flotación con hidroxamatos.	135
Tabla 47.	Datos de caracterización fisicoquímica superficial de muestras de anatasa (mJ/m^2) con diferente condición superficial (tratamiento AERO 6494).	137

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructura cristalina de la Caolinita.	7
Figura 2. Adsorción de un surfactante en una interfase sólido-líquido.	10
Figura 3. Representación esquemática del proceso de flotación portadora (microflotación ó ultraflotación).	13
Figura 4. Mojabilidad y ángulo de contacto.	19
Figura 5. Diferentes casos de Mojabilidad.	20
Figura 6. Adsorción en una interfase sólido-líquido.	29
Figura 7. Micela: agregado de moléculas de surfactante	31
Figura 8. Ejemplo del origen de la carga eléctrica sobre un mineral en solución acuosa	32
Figura 9. Esquema de la doble capa eléctrica	35
Figura 10. Potencial electrocinético Zeta (ζ) en el plano de cizallamiento incipiente	36
Figura 11. Diagrama de flujo para pruebas de Caracterización Físicoquímica	46
Figura 12. Diagrama de flujo para pruebas de Flotación	47
Figura 13. Procedimiento para determinación de r^* por “Mojabilidad de capas delgadas”	51
Figura 14. Procedimiento para determinación del ángulo de contacto por “Mojabilidad de capas delgadas”	53
Figura 15. Fotografía del equipo Zeta-Meter 3.0+	57
Figura 16. Esquema del sistema de beneficio evaluado a nivel de laboratorio, para flotación con AERO 6494.	60
Figura 17. Esquema del Tubo Hallimond	61
Figura 18. Secuencia de etapas para la realización de pruebas de flotación con hidroxamatos.	63
Figura 19. Mojabilidad de alcanos sobre calcita.	76
Figura 20. Líneas de tendencia de mojabilidad de alcanos sobre calcita.	77
Figura 21. Gráficas de determinación de r^* para muestras de calcita.	79
Figura 22. Mojabilidad de líquidos polares sobre calcita.	80

Figura 23.	Líneas de tendencia de mojabilidad de líquidos polares sobre calcita	82
Figura 24.	Gráficas de potencial Zeta (ζ) para muestras de calcita (CaCO_3) con diferente condición superficial.	87
Figura 25.	Gráficas de movilidad electroforética para muestras de calcita (CaCO_3) con diferente condición superficial.	87
Figura 26.	Mojabilidad de alcanos sobre anatasa sin colector y con colector para ultraflotación.	89
Figura 27.	Líneas de tendencia de mojabilidad de alcanos sobre anatasa.	90
Figura 28.	Gráficas de determinación de r^* para muestras de anatasa sin colector y con ácido oleico en diferentes dosificaciones como colector	92
Figura 29.	Mojabilidad de líquidos polares sobre anatasa sin colector y con diferentes concentraciones de ácido oleico como colector.	93
Figura 30.	Líneas de tendencia de mojabilidad de líquidos polares sobre anatasa	95
Figura 31.	Gráficas de potencial Zeta (ζ) para muestras de anatasa (TiO_2) con diferente condición superficial.	100
Figura 32.	Gráficas de movilidad electroforética para muestras de anatasa (TiO_2) con diferente condición superficial.	100
Figura 33.	Mojabilidad de alcanos sobre anatasa sin colector y con colector AERO 6494.	101
Figura 34.	Líneas de tendencia de mojabilidad de alcanos sobre anatasa.	103
Figura 35.	Gráficas para determinación de r^* en muestras de anatasa sin colector y con AERO 6494 en diferentes dosificaciones como colector	105
Figura 36.	Mojabilidad de líquidos polares sobre anatasa sin colector y con diferentes concentraciones de AERO 6494 como colector	106
Figura 37.	Líneas de tendencia de mojabilidad de líquidos polares sobre anatasa	107
Figura 38.	Gráficas de potencial Zeta (ζ) para muestras de anatasa (TiO_2) con diferente condición superficial.	111
Figura 39.	Gráficas de movilidad electroforética para muestras de anatasa (TiO_2) con diferente condición superficial.	111
Figura 40.	Resultados de Ultraflotación en microcelda Tubo Hallimond.	113
Figura 41.	Resultados de Ultraflotación en celda Denver	114
Figura 42.	Resultados de flotación con hidroxamatos en celda Denver	117

Figura 43.	Variación del ángulo de contacto de muestras de calcita y anatasa con adición de ácido oleico.	122
Figura 44.	Efecto de la adición de ácido oleico sobre la tensión superficial de muestras de calcita (CaCO_3) y anatasa (TiO_2) en la ultraflotación	125
Figura 45.	Efecto de la adición de ácido oleico sobre los componentes polares y apolares de la tensión superficial de las muestras analizadas en la ultraflotación	126
Figura 46.	Efecto de la adición de ácido oleico sobre la tensión superficial de muestras de calcita (CaCO_3) y anatasa (TiO_2) en la ultraflotación	128
Figura 47.	Efecto de la adición de ácido oleico sobre el cambio de energía libre superficial de interacción de Gibbs (mJ/m^2). ΔG_{131} para partículas de anatasa (TiO_2) y calcita (CaCO_3). ΔG_{132} para todo el sistema en medio acuoso.	130
Figura 48.	Variación del ángulo de contacto de muestras de anatasa con adición de AERO 6494.	135
Figura 49.	Efecto de la adición de AERO 6494 sobre la tensión superficial de muestras de anatasa (TiO_2)	137
Figura 50.	Efecto de la adición de AERO 6494 sobre los componentes polares y apolares de la tensión superficial de muestras de anatasa (TiO_2)	138
Figura 51.	Efecto de la adición de AERO 6494 sobre los componentes de la tensión superficial de muestras de anatasa (TiO_2).	140
Figura 52.	Efecto de la adición de AERO 6494 el cambio de energía libre superficial de interacción de Gibbs ΔG_{131} (mJ/m^2) para partículas de anatasa (TiO_2)	141
Figura 53.	Efecto del ángulo de contacto sobre el cambio de energía libre superficial de interacción de Gibbs ΔG_{131} (mJ/m^2) para partículas de anatasa (TiO_2).	141

TITULO: ESTUDIO FISICOQUÍMICO DEL SISTEMA DE FLOTACIÓN CAOLÍN/ANATASA*

AUTOR: LUZ ADRIANA CAÑAS MENDOZA**

PALABRAS CLAVE: Flotación, ultraflotación, tensión superficial, energía libre, caolín, anatasa.

CONTENIDO

Los problemas asociados con la flotación de partículas ultrafinas pueden ser abordados aplicando procesos de beneficio que se adapten a la naturaleza de las especies a separar. La remoción de anatasa ocuriente como impureza en las arcillas de caolín es necesaria para la obtención de materias primas que cumplan las especificaciones técnicas requeridas en determinados procesos industriales. Los métodos de beneficio más aplicados para este propósito son la ultraflotación con ácido oleico y el sistema de flotación sin cargador utilizando colectores de tipo hidroxamato.

El análisis de los procesos de ultraflotación utilizando calcita como mineral cargador y ácido oleico como colector, y flotación inversa con colector hidroxamato AERO 6494, se realizó a partir de resultados obtenidos en pruebas de flotación a nivel de laboratorio, confrontando los resultados de remoción de anatasa (TiO_2) con los cambios en las propiedades fisicoquímicas que experimentaron los minerales sometidos a la acción de los reactivos surfactantes.

Se determinaron los cambios en el valor del ángulo de contacto, los componentes de la energía libre superficial y el cambio en la energía libre superficial de interacción de Gibbs. Además se construyeron curvas de potencial zeta para caracterizar el tipo de interacción entre los colectores y las superficies sólidas y su naturaleza eléctrica superficial.

* Tesis de Investigación.

** Maestría en Ingeniería Metalúrgica. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Director: Ph.D Gustavo Neira Arenas

TITLE: PHISYCOCHEMICAL RESEARCH ABOUT CAOLIN/ANATASA FLOTATION SYSTEM *

AUTOR: LUZ ADRIANA CAÑAS MENDOZA**

KEYWORDS: Flotation, ultraflotation, superficial tension, superficial free energy, caolin, anatase

CONTENT

The problems associated with the flotation of ultrafines particles can be approached applying processes of benefit that adapt to the nature of the species to separate. The removal of anatasa present like impurity in the kaolin cáliz is necessary for the obtaining of matters cousins that complete the technical specifications required in certain industrial processes. The methods of benefit more applied for this purpose are the ultraflotation with oleic acid and the flotation system without carrier using collectors of type hidroxamate.

The analysis of the ultraflotación processes using calcite like mineral carrier and oleic acid like collector, and the inverse flotation with collector hidroxamate AERO 6494, was carried out starting from results obtained in flotation tests at laboratory level, confronting the results of anatasa removal (TiO_2) with the changes in the physiochemical properties that experienced the subjected minerals to the action of the reagents surfactantes.

The changes in the value of the contact angle, the components of the superficial tension and the change in the superficial free energy of interaction of Gibbs were determined,. They were also built curves of potential zeta to characterize the interaction type between the collectors and the solid surfaces and their superficial electric nature.

INTRODUCCIÓN

La minería es una de las actividades más importantes en el desarrollo económico de una región y Colombia cuenta actualmente con yacimientos minerales de diferente naturaleza, incluyendo minerales no-metálicos o industriales como el caolín. A pesar de esta gran variedad de recursos, la producción minera nacional se ha dado a muy pequeña escala, de manera rudimentaria y sin contar con un planeamiento minero, lo cual redundo en un ritmo lento de tecnificación y desarrollo, convirtiendo a este potencial sector de crecimiento económico, en una actividad de subsistencia.

La mejor manera de intensificar el aprovechamiento de los recursos minerales es implementando nuevas técnicas de procesamiento de los mismos, las cuales requieren estudios de tipo operativo y fundamental que permitan impulsar y fortalecer el desarrollo del sector.

Debido a los requerimientos para la aplicación de los caolines como materia prima en diferentes procesos de la industria, se pretende estudiar un sistema de flotación inversa con colectores selectivos, para separar el óxido de titanio “anatasa” (TiO_2), reportado como uno de los principales contaminantes de la arcilla, lo cual disminuye su calidad y limita sus aplicaciones.

En el presente trabajo se presentan dos opciones para el beneficio de los caolines de la región de Oiba, Santander, aplicando dos procesos de flotación específicos. El primero de ellos es la “Ultraflotación” utilizando calcita como mineral cargador, y el segundo es una flotación con colectores tipo hidroxamato, la cual no requiere el uso de mineral auxiliar. El estudio del proceso se complementa con un análisis de la variación de algunas propiedades fisicoquímicas superficiales, teniendo en cuenta que la flotación es un proceso gobernado por el conocimiento y manipulación de éstas.

El objetivo principal de esta investigación es fundamentar el comportamiento de los minerales flotados en cada técnica analizada, ya que los estudios señalados en la bibliografía con respecto al tema se limitan al área experimental de la flotación como

proceso de beneficio, quedando un gran vacío en cuanto al análisis fundamental de los fenómenos involucrados.

El conocimiento de las propiedades superficiales de los sólidos, y específicamente de la energía libre superficial y de sus componentes, es fundamental para analizar y entender los mecanismos de interacción entre las fases sólida y líquida que se presentan en muchas operaciones industriales tales como lubricación, espesamiento, filtración, adhesión, revestimiento, floculación y flotación. La medida del ángulo de contacto permite caracterizar las propiedades superficiales de los sólidos y determinar la energía de interacción entre un líquido y un sólido a una distancia de equilibrio mínima. Este parámetro puede medirse fácilmente sobre una superficie lisa y plana. Sin embargo, cuando los materiales se presentan finamente divididos, como en el caso de las arcillas, los métodos convencionales de determinación del ángulo de contacto tales como el de la gota adyacente, no son aplicables.

Debido a las limitaciones que presenta la naturaleza del mineral estudiado, en este trabajo se aplicó una nueva técnica denominada “mojabilidad de capas delgadas” para la determinación del ángulo de contacto sobre muestras sólidas en polvo. La técnica se ha utilizado en minerales de calcita (CaCO_3) y anatasa (TiO_2), para el estudio de los cambios fisicoquímicos experimentados por los minerales como resultado de la adición de los colectores de flotación que actúan como surfactantes. Además, las medidas de ángulo de contacto y la determinación de cambios en la tensión superficial de los sólidos se complementan con la construcción de curvas de potencial zeta (ζ), que permiten analizar los cambios en la carga superficial de los minerales como factor primordial de este tipo de procesos.

Un primer análisis se presenta estudiando la calcita como mineral cargador y la anatasa como impureza de los caolines al entrar en contacto con un colector de tipo oleico utilizado en la ultraflotación. Seguidamente se analiza la anatasa con el colector hidroxamato correspondiente al proceso de flotación sin cargador. Mediante la técnica propuesta se determinó el valor de ángulo de contacto, el cual a su vez permitió hallar parámetros de energía libre superficial mediante una aproximación termodinámica, para

analizar finalmente el comportamiento de los minerales involucrados en los procesos estudiados.

Finalmente se presenta la relación entre la eficiencia de la flotación y el cambio de las propiedades fisicoquímicas de los minerales de interés, fundamentando los resultados obtenidos, y proponiendo las mejores concentraciones de colector a adicionar, con el fin de mejorar las condiciones operativas del proceso y evitar dosificaciones excesivas de reactivos.

2. HIPÓTESIS

- I. La presencia de calcita como mineral cargador en el proceso de ultraflotación mejora apreciablemente la eliminación de anatasa durante la purificación del caolín.

- II. El fenómeno de remoción por flotación de anatasa presente como impureza en el caolín, se relaciona con un cambio de energía libre superficial de Gibbs efectuado por la acción del colector empleado sobre las partículas de anatasa y de calcita como mineral cargador.

3. MARCO TEÓRICO

Los caolines se forman por alteración de silicatos aluminicos, principalmente de feldespatos, en un ambiente cálido y húmedo. Los caolines que han sido alterados “in situ”, ya sea por procesos de meteorización o de alteración hidrotermal, retienen generalmente la textura y forma de la roca madre y se les conoce como “caolines primarios”. Los caolines que han sido transportados y depositados por sedimentación en ambientes acuosos dulces o salubres se conocen como “caolines secundarios”. Ambos tipos de caolines son explotados y utilizados comercialmente⁽¹⁷⁾.

Los depósitos suelen contener otros minerales, principalmente en la fracción no arcillosa de grano más grueso, tales como cuarzo, micas, goethita, hematita, pirita, rutilo, anatasa, ilmenita y cantidades traza de turmalina, zircón y otros minerales pesados, así como otros tipos de minerales de la arcilla, tales como illita y esmectita.

La mayoría de estos minerales deben eliminarse previamente a su comercialización mediante procesos de refinamiento y lavado que refuerzan sus principales características comerciales, tales como la blancura y la refractariedad. Casi siempre su extracción implica la formación de suspensiones acuosas que se refinan por procesos de elutriación o clasificación granulométrica en hidroseparadores (tanques de sedimentación, centrífugas o hidrociclones, o bien combinando estos equipamientos). Durante el refinado las propiedades tales como el color y las de flujo o reológicas pueden ser mejoradas mediante operaciones tales como el tratamiento químico, la separación magnética de alta intensidad, la flotación con espumas, la floculación selectiva, etc.

3.1 GENERALIDADES

Los caolines son silicatos de alúmina hidratados de fórmula química $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, en los cuales la caolinita es el mineral predominante⁽³⁾. La caolinita es un aluminio-silicato que se representa por la fórmula general $(OH)_8Si_4Al_4O_{10}$.

Cuando la caolinita es pura tiene la siguiente composición, expresada como óxidos:

SiO ₂	46.54%
Al ₂ O ₃	39.50%
H ₂ O	13.96%

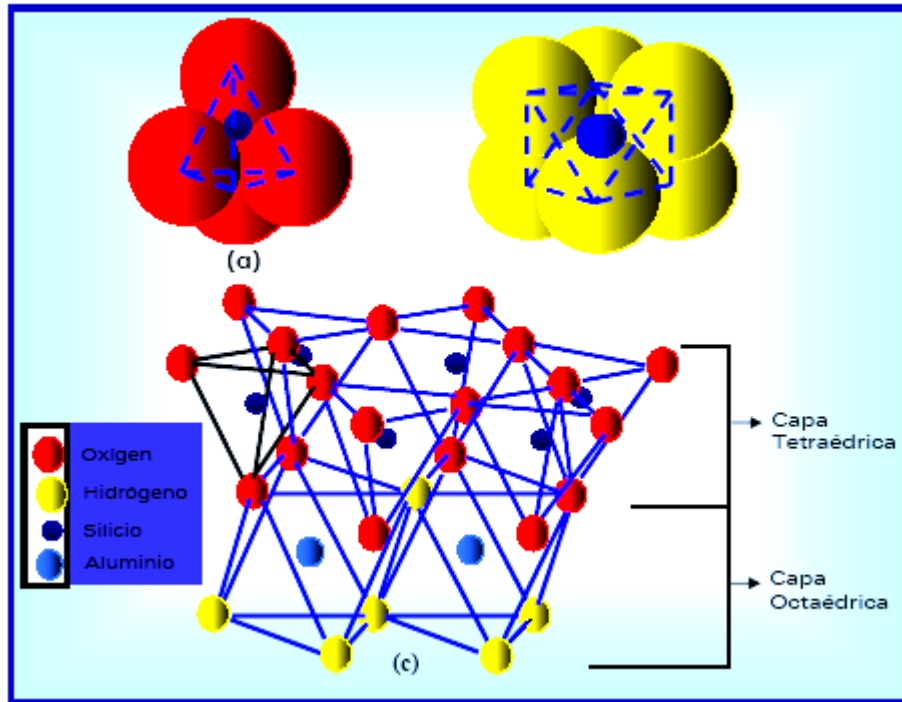
La caolinita normalmente está acompañado de cuarzo, feldespatos y micas, además de óxidos de titanio, óxidos de hierro, e hidróxidos de aluminio que disminuyen el contenido de alúmina. Por lo tanto, la composición química del caolín bruto está muy alejada de la teórica de la caolinita, y se puede resumir así:

SiO ₂	70.15%
Al ₂ O ₃	17.76%
Fe ₂ O ₃	0.84 %
TiO ₂	0.07 %
MgO	1.21 %
CaO	0.56 %
Na ₂ O	0.62 %
K ₂ O	5.40 %

A pesar de la diferencia de composiciones, en las fracciones inferiores a 2 µm estas se aproximan. Por lo tanto, es posible la implementación de sistemas de beneficio que permitan mejorar el grado del mineral para obtener un producto que cumpla diferentes especificaciones industriales, y aumentar así el valor agregado del mineral.

La caolinita pura es de color blanco, no abrasiva, químicamente inerte y de tamaño de partícula que va desde 1 hasta 40 micras de diámetro esférico equivalente. La caolinita es un silicato aluminico hidratado con un grado muy bajo de sustituciones isomórficas. La estructura de la caolinita es la de un filosilicato del tipo 1.1 dioctaédrico, es decir, sus unidades estructurales laminares están constituidas por una capa tetraédrica y una capa octaédrica ensambladas al compartir los oxígenos apicales de la primera. Los cationes Si se alojan en la capa tetraédrica coordinados con cuatro oxígenos y los cationes Al en la capa octaédrica, coordinados con los oxígenos apicales de los tetraedros y con grupos hidroxilos, como se presenta en la Figura 1.

Figura 1. Estructura cristalina de la Caolinita⁽³⁾



Entre las propiedades más importantes de la caolinita se destacan las de flujo o reológicas, que son muy buenas en suspensiones con altos porcentajes de sólidos. Su buena reología está justificada por la ausencia de déficit de carga en sus láminas estructurales, su área superficial relativamente baja, su buena morfología cristalina y su tamaño de partícula fino y con una amplia distribución de tamaños⁽¹²⁾.

Las especificaciones que rigen para los caolines, como son los límites de tolerancia en la composición mineralógica, el tamaño de las partículas y otras propiedades físicas y químicas, son determinadas por los usos finales a que van a ser destinados como materias primas⁽⁶⁾. La pureza del mineral asegura su inclusión como un material cerámico para la producción de porcelana. Los bajos contenidos de hierro y titanio le imparten la blancura y translucidez necesarias a la loza. Los caolines que han sido preparados por procesos especiales para acentuar tales características como alto brillo y fino tamaño de partícula poseen el siguiente análisis químico:

Pérdidas por ignición	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
13.8	50.4	35.5	0.25	0.05	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas

En la producción se toma en cuenta que las arcillas con las especificaciones citadas anteriormente están basadas en la naturaleza de ocurrencia del material en bruto, y de esta manera pueden ocurrir pequeñas variaciones. Cuanto más estrictos sean los requerimientos para una característica determinada de la cerámica, o más restrictivos sean los requerimientos para una combinación específica de propiedades, tamaños y formas, tanto más limitados serán los parámetros aceptables de composición, microestructura y configuración.

3.2 EL PROCESO DE FLOTACIÓN

El proceso de flotación es uno de los métodos más ampliamente usados para la separación de partículas minerales en medio acuoso. Esta técnica utiliza las diferencias entre las propiedades superficiales de hidrofobicidad de los minerales involucrados; por lo tanto, en las operaciones de flotación las propiedades de la interface sólido/líquido constituyen el parámetro más importante. Un mineral hidrofílico sólo puede ser flotado después de que su superficie sea tratada con un reactivo surfactante, el cual disminuye la energía libre superficial del sólido, lo cual es necesario para que ocurra la adhesión burbuja/partícula. Por lo anterior, las partículas mezcladas y liberadas se pueden separar entre sí, si existe una diferencia suficiente en su humectabilidad⁽⁴⁾.

El proceso de flotación opera mediante la preparación de una suspensión en agua de una mezcla de sólidos con diámetros relativamente finos. Por lo general, ésto se realiza en una cámara abierta en la parte superior y provista de agitación; posteriormente, se dispersan burbujas finas de aire a través de la suspensión agitada a la cual previamente se le ha adicionado espumante para formar una espuma que se eleva a la parte superior de la cámara (celda). Las partículas que se humectan fácilmente con agua (hidrofílicas) tienden a permanecer en la suspensión de agua, y las que no lo hacen (hidrofóbicas) tienden a recolectarse en la interface burbuja aire-agua y se elevan a la superficie, unidas a las

burbujas de aire. Por consiguiente, las diferencias en las propiedades químicas de superficie de los sólidos son la base para la separación. Las superficies que no disponen de uniones químicas de superficie relativamente fuertes tienden a ser no polares y no se pueden humedecer fácilmente.

3.2.1 REACTIVOS DE FLOTACIÓN⁽⁴⁾

Para hacer posible la flotación diferencial de una mezcla de partículas es necesario agregar a la misma pequeñas cantidades de reactivos de flotación cuya función es la regulación de las condiciones generales de la interface mineral/agua (eliminación de iones, ajuste de pH, etc.), agregando seguidamente un reactivo denominado COLECTOR que se adsorbe selectivamente a la superficie de las especies minerales deseadas e induce a la hidrofobicidad.

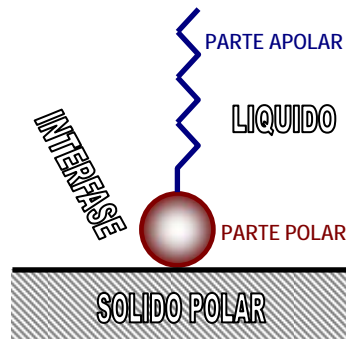
En la selección de reactivos para cada caso particular, se deben tener en cuenta: su eficacia, especificidad, estabilidad, facilidad de manejo y adición y costo por unidad de masa. Los reactivos de flotación se clasifican de acuerdo con su función en los siguientes tipos⁽¹⁵⁾:

3.2.1.1 Colectores y promotores: Son los reactivos que siendo adsorbidos física o químicamente por la superficie de las partículas inducen la flotabilidad (ángulo de contacto) de las mismas, debido a que aumentan su hidrofobicidad y su adherencia al aire de modo que puedan adherirse a las burbujas y ascender con ellas hacia la superficie de la celda de flotación. (Ver Figura 2). La adsorción física, la cual es generalmente poco específica, puede formar varias capas de colector adsorbido, mientras que la quimisorción (adsorción química) tiende a ser muy selectiva y a formar una única capa adsorbida.

Sin embargo, se tiene evidencia de la teoría de formación de hemimicelas ⁽¹¹⁾ y más precisamente Castro y Laskowsky detallan la formación de moléculas neutras en la interface controladas por la concentración micelar crítica (CMC) lo cual independientemente de adsorción física o quimisorción puede ocurrir y formarse así varias capas (ADSORCIÓN EN MULTICAPAS).

El éxito de la flotación se debe al perfeccionamiento o descubrimiento de colectores y promotores específicos para ciertas clases de minerales. Estos reactivos son en general compuestos orgánicos hidrosolubles cuya molécula está formada por una parte polar y por una parte no polar, que debido a la adsorción (con o sin reacción química) sobre la superficie de las partículas de uno de los tipos de materiales en suspensión de preferencia a los demás, forman sobre dichas partículas un revestimiento hidrorrepelente.

Figura 2. Adsorción de un surfactante en una interfase sólido-líquido⁽²⁵⁾.



Las moléculas de colectores y promotores, o sus iones activos, son adsorbidas sobre las partículas de forma que los extremos polares se orientan hacia la superficie del material, y los extremos no polares se disponen formando el revestimiento exterior de las partículas, esta reacción superficial puede ser reversible (adsorción física) o irreversible (quimisorción).

3.2.1.2 Modificadores: Son varios los tipos de productos químicos que adsorbidos sobre la superficie del mineral modifican la naturaleza de ésta y con ello su afinidad natural para la fijación del colector o promotor, e incluyen a los siguientes tipos:

- *Activadores:* Se usan para formar soluciones sólidas superficiales que interactúan fácilmente con los colectores; en general se adsorben con reacción química.

- *Depresores:* Se usan para modificar la superficie de algunos de los materiales de modo que se dificulte la adsorción del colector o promotor sobre su superficie.

Estos reactivos ayudan a dar selectividad (agudeza de la separación) a la flotación, pues retienen en la pulpa a los materiales no deseados. En general se quimiadsorben

al igual que los activadores

- *Reguladores de pH:* El pH de la pulpa es un factor de gran importancia pues regula la facilidad de formación de las películas e influye en el potencial superficial del mineral. En muchos casos la flotación sólo es posible en una estrecha zona de valores de pH, de modo que una variación grande de pH puede dar lugar a la inversión completa de la flotación. Por esta razón los reguladores de pH pueden actuar tanto como activadores o como depresores según las condiciones establecidas⁽²¹⁾.
- *Dispersantes o defloculantes:* Son importantes cuando es necesario romper los aglomerados de partículas minerales que hacen inflotable al mineral por estar revestido del lodo (de silicatos en general); la presencia de lodos interfiere con la selectividad e incrementa el consumo de reactivos (“slime coating”). Los limos operan como tensoactivos y reducen la tensión superficial del sólido, γ_s .

Las cantidades requeridas de agentes modificadores varían ampliamente desde valores tan bajos como 25 g/t hasta valores tan altos como 3-5 Kg/t, dependiendo del reactivo utilizado y del problema particular que se trate. Así como se requieren muchos ensayos para determinar el grado óptimo de liberación del mineral, la densidad de la pulpa, etc, también se necesitan gran cantidad de ensayos para determinar el pH óptimo, el grado en que debe dispersarse el lodo, los reactivos modificadores, etc.

- *Espumantes:* Controlan la tensión interfacial solución acuosa/aire, evitando la coalescencia de las burbujas de aire cuando llegan a la superficie del agua (lo que implicaría la destrucción de la espuma) manteniendo una espuma persistente que luego permite la separación del mineral flotado. Deben ser sustancias poco solubles y no ionizables que al concentrarse en las interfases aire-agua reduzcan la tensión superficial del agua.

3.2.2 Flotación de caolines - Reactivos para la remoción de impurezas titaníferas del caolín⁽¹⁶⁾

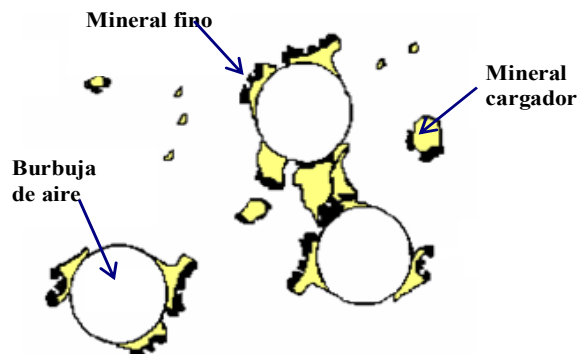
Debido a que la flotación es el principal proceso de concentración basado en la química interfacial de las partículas minerales en solución, en los últimos años se ha buscado mejorar la respuesta del mineral fino al mismo.

Todos los depósitos de caolín no responden de la misma manera a los procesos de flotación. La presencia de trazas de impurezas, la distribución del tamaño de partícula del caolín y la anatasa, y el grado de liberación de la misma son los factores claves que gobiernan la selectividad y el rendimiento de los procesos de flotación. La recuperación de los minerales por flotación es más eficaz en el intervalo de tamaños de 10 a 100 μm . Sin embargo, hay disponibles diversas técnicas que tratan la flotación por debajo de este intervalo de tamaños. En la industria del caolín se emplean los siguientes procesos de flotación, en los cuales las interacciones químicas superficiales entre la molécula del colector y los minerales determinan la selectividad como se explica a continuación.

3.2.2.1 Microflotación – Ultraflotación

La flotación portadora, microflotación o ultraflotación es un concepto de separación de minerales que extiende el principio de flotación al intervalo de submicrones más allá de los límites presentes^[10, 11]. La clave de la ultraflotación es la disponibilidad de una mayor superficie disponible para la flotación de partículas finas por la adición de un mineral cargador adecuado, usualmente en el intervalo de malla de -325 . En la flotación convencional, las burbujas de aire logran solas el reporte selectivo de las especies en la espuma del proceso. En microflotación, las partículas de lamas activadas para ser flotadas se adhieren al mineral cargador y son flotadas como producto en la espuma. Un esquema de este proceso se muestra en la Figura 3.

Figura 3. Representación esquemática del proceso de flotación portadora (microflotación ó ultraflotación)⁽¹⁶⁾.



En este proceso, el acondicionamiento del caolín es realizado normalmente con dos reactivos principales, tall oil y carbonato de calcio. Los iones de calcio disueltos actúan como *activadores* para que sobre la superficie del mineral se adsorba el aceite, el cual a su vez permite perfeccionar el beneficio de la alimentación muy fina. El tall oil captura las partículas de *cargador* de carbonato de calcio que va recubierto con partículas ultrafinas de anatasa. Debido a que el mineral cargador posee mayor tamaño de partícula en comparación con la anatasa, la flotación es realizada a través de celdas regulares de sub-aireación.

3.2.2.2 Proceso ECCI⁽¹⁶⁾

Arcilla Inglesa China Internacional (ECCI) desarrolló el primer proceso de flotación sin cargador para la remoción de impurezas de titanio⁽¹⁶⁾. Las características principales de este proceso son la alta energía de agitación de la pulpa de caolín al 40-60% de sólidos, y la presencia de iones activadores tales como el calcio. La agitación se realiza a alta velocidad y altos porcentajes de sólidos, con el fin de lograr la eliminación de las impurezas de los minerales. Las partículas de anatasa recubiertas con colector pueden ser coaguladas selectivamente bajo agitación de alta velocidad, lo cual incrementa efectivamente el tamaño de partícula y permite la flotación. En el proceso ECCI, el caolín en bruto es acondicionado con ácido oleico y sales de calcio bajo condiciones alcalinas. El porcentaje de sólidos de flotación es reducido a 15-20% y se utilizan celdas de flotación convencionales con sub-aireación para remover las impurezas del mineral.

3.2.2.3 Remoción de titanio y proceso de extracción TREP⁽¹⁶⁾

El TREP también es un proceso de flotación con cargador, que utiliza ácido oléico como reactivo acondicionador en presencia de un activador de calcio bajo condiciones ácidas⁽¹⁶⁾.

Una ventaja del TREP sobre los anteriores procesos de flotación de caolín es la flotación al mismo porcentaje de sólidos utilizado durante el acondicionamiento, es decir, con un 25% de exceso. Esto conlleva un mayor rendimiento durante el beneficio y menores costos de espesamiento. Otras características propias del TREP son el desarrollo de un acondicionador de alta intensidad⁽⁶⁾, y una columna de flotación. En el acondicionador TREP la temperatura alcanzada para el acondicionamiento de la pulpa está sobre los 200°F. El producto acondicionado es tratado posteriormente con un defloculante antes de ser flotado.

La temperatura de acondicionamiento permite mayor solubilidad del ácido oleico y también disminuye el pK_a del mismo. Por esto, aún cuando el pH de alimentación al acondicionador está en el rango de 6.1 a 6.3, la adhesión del ácido oléico ocurre hacia las partículas de anatasa a través de puentes con los iones Ca. El acondicionamiento bajo pH ácidos distingue el proceso TREP del ECCI.

El TREP es sensible al dispersante adicionado previo al acondicionamiento y la flotación. Young⁽³⁵⁾ mostró que la durante el acondicionamiento la adición de dispersantes orgánicos tales como poliacrilatos o inorgánicos como el polifosfato de sodio, inhiben la flotación.

3.2.2.4 Flotación con Hidroxamatos

Los procesos de flotación mencionados anteriormente están basados en el uso de colectores del tipo ácido graso o "tall oil", los cuales requieren el uso de cationes activadores divalentes o trivalentes, cuya presencia hace que el proceso sea difícil de controlar algunas veces, debido a la necesidad de mantener un balance apropiado entre las cantidades de colector y activador adicionadas⁽¹⁶⁾.

Por ejemplo, un uso excesivo de activadores puede inducir la coagulación de partículas de arcilla y hacer más difícil la separación. Adicionalmente, los activadores también

pueden causar la flotación de partículas de arcilla en vez de las impurezas a eliminar, dando como resultado una baja eficiencia de separación y una disminución en la recuperación de la arcilla. Por esto, se contempla la posibilidad de trabajar con un colector para las impurezas que no requiera el uso de activadores.

Los **hidroxamatos** son un tipo de quelatos químicos cuya fórmula química es $(R-C(O)-NH-OM)$, donde R es un grupo alquil, aril o alquil-aril, y M representa un álcali, un metal alcalino o hidrógeno. Estos reactivos se adsorben por quimisorción, y existen indicios de que este es un mecanismo exitoso para mejorar la flotación de partículas finas debido a dos razones principales: la presencia de interacciones químicas específicas entre el ion o molécula del colector y los sitios catiónicos metálicos sobre la superficie; y en segundo lugar debido a que la concentración residual de colector en sistemas quimiadsorbentes es baja, lo cual evita el consumo excesivo de colector.

Los colectores de tipo Hidroxamato pueden ser utilizados eficientemente a valores de pH por encima de 6, en los cuales se alcanza totalmente la dispersión de la arcilla. Las cantidades de estos reactivos de flotación son mucho menores que las utilizados en los procesos de flotación convencional con "tall oil". Además, los colectores hidroxamato poseen propiedades espumantes, evitando que estos sean necesarios para llevar a cabo la flotación. El colector se suministra como una microemulsión agua-aceite, y el porcentaje de sólidos durante el acondicionamiento puede ser de hasta un 70% en peso, mientras que los sólidos de flotación oscilan entre un 15 y 45%.

Se han llevado a cabo ensayos de flotación con uso del hidroxamato ensayando algunos ajustes al proceso, y con los resultados arrojados por estas pruebas se observó que el sistema combinado con tall oil sirve para reducir la dosis de hidroxamato significativamente manteniendo un nivel similar de remoción de TiO_2 y de arcilla producida. A nivel industrial esto redundaría en una disminución en el costo del colector (puesto que los hidroxamatos son más costosos que el ácido oleico perteneciente al grupo de los ácidos grasos).

3.3 FISISQUÍMICA DE LA FLOTACIÓN

El tratamiento fisicoquímico del proceso de flotación, está íntimamente ligado a los fenómenos interfaciales, los cuales se producen en el límite de dos fases inmiscibles. Al dispersar una fase en otra, se obtienen las dispersiones, y para el caso de la flotación de minerales, estos sistemas se denominan suspensiones (dispersión de sólido en líquido).

Además de los componentes de la suspensión, mineral, aire y solución, en la mayoría de los sistemas de flotación forma parte del sistema un cuarto componente o sustancia llamada surfactante, la cual se dispone en la interface sólido/líquido con el fin de controlar las propiedades fisicoquímicas del sistema y favorecer la selectividad del proceso. La mayoría de los reactivos de flotación (sección 5.2.2) forman parte de este cuarto componente del sistema. El surfactante juega un papel primordial en los sistemas que poseen una fase continua líquida en la cual este puede migrar por convección o difusión: las espumas, las emulsiones y las suspensiones, además controla la interface.

Debido a que la flotación utiliza las diferencias entre las hidrofobicidades de los minerales involucrados, debe recalcarse la interfase sólido/líquido como el parámetro más relevante durante el proceso. Cuanto más dividida la dispersión de una fase (discontinua, interna, o dispersa) en la otra fase (continua o externa), mayor es el área interfacial o superficial, y por tanto mayor la importancia de los fenómenos interfaciales.

3.3.1 Energía libre superficial – Generalidades⁽²⁾

La energía libre superficial de un sistema compuesto de dos fases y una interfase es:

$$G = G^{\alpha} + G^{\beta} + G^S \quad [3.1]$$

donde los índices “ α ” y “ β ” denominan a las fases y “s” a la superficie interfacial. Las energías libres del seno de las fases se calculan suponiendo que ambas permanecen homogéneas hasta el plano superficial⁽²⁾.

Suponiendo que ocurre en el sistema un pequeño cambio reversible, entonces el cambio de energía libre dG queda expresado por:

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta + dG^S \quad [3.2]$$

Para el seno de las fases homogéneas los cambios de energía libre están dados por:

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dP^\alpha + \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad [3.3]$$

$$dG^\beta = -S^\beta dT + V^\beta dP^\beta + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

donde, S , T , V y P son las notaciones usuales para referirse a entropía, temperatura, volumen y presión. El término n representa el número de moles de un componente i cuyo potencial químico es μ .

El cambio de energía libre superficial debe incluir un término que represente el trabajo requerido para aumentar el área de la superficie en una cantidad infinitesimal dA , a temperatura, presión y composición constantes. El trabajo de expansión de la superficie se hace contra una tensión γ , referida como la tensión superficial. Este trabajo reversible es igual a γdA . Puesto que la contribución de la superficie al volumen es despreciable, podemos omitir el término VdP . Entonces,

$$dG^S = -S^S dT + \gamma dA + \sum \mu_i^S dn_i^S \quad [3.4]$$

Sumando dG^α , dG^β y dG^S , se obtiene el cambio de energía total para el sistema:

$$dG = (-S^\alpha dT - S^\beta dT - S^S dT) + V^\alpha dP^\alpha + V^\beta dP^\beta + \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta + \sum \mu_i^S dn_i^S + \gamma dA \quad [3.5]$$

Como la entropía total es igual a:

$$S = S^\alpha + S^\beta + S^S \quad [3.6]$$

Entonces,

$$dG = -SdT + V^\alpha dP^\alpha + V^\beta dP^\beta + \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta + \sum \mu_i^s dn_i^s + \gamma dA \quad [3.7]$$

Así, para un sistema a temperatura, presión y composición constante, queda:

$$dG = \gamma dA \quad [3.8]$$

$$\gamma = (dG/dA)_{T,P,n}$$

[3.9]

Esta ecuación constituye una ecuación fundamental de la química de superficies. La tensión superficial es entonces una medida del trabajo requerido para aumentar la superficie en 1 cm², a P , T y n constantes.

A partir de la ecuación anterior se define la tensión superficial como la variación de energía libre superficial por unidad de área. Consecuentemente, la tensión interfacial corresponderá a la variación de energía libre superficial en el límite de dos fases condensadas. La tensión superficial se expresa en unidades de dinas/cm² y la energía libre superficial en erg/cm.

3.3.2 Mojabilidad y ángulo de contacto

En el caso de un sistema que contiene tres fases distintas se deben considerar las interacciones binarias (dos a dos). Con tal fin, se usan las energías interfaciales por unidad de área (ó tensión interfacial) para comparar las fuerzas relativas de adhesión. Según se favorece o no la adhesión de una de las fases sobre las otras se dice que existe una mayor o menor mojabilidad (con una fase sólida) o una mayor tendencia a expandirse (tres fases fluidas) ⁽⁹⁾.

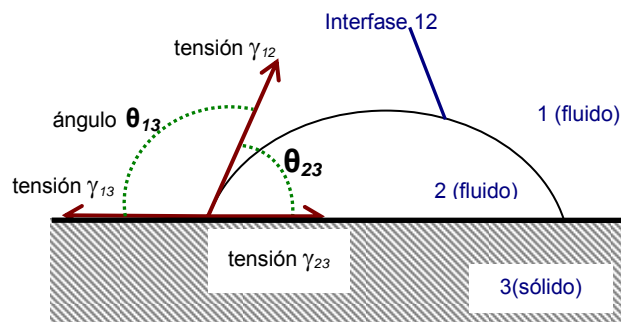
La mojabilidad es una propiedad que define la afinidad entre un líquido y un sólido, y el ángulo de contacto es la traducción cuantitativa de este concepto. La Figura 4 indica una situación típica en la cual una gota de un fluido 2 está en contacto con un sólido 3, todo

bañado en un fluido 1. En la línea de contacto trifásico existe un equilibrio vectorial de fuerzas (por unidad de longitud):

$$\vec{\gamma}_{12} + \vec{\gamma}_{23} + \vec{\gamma}_{13} = 0 \quad [3.10]$$

donde γ indica la tensión interfacial, superficial o energía libre por unidad de área.

Figura 4. Mojabilidad y ángulo de contacto.



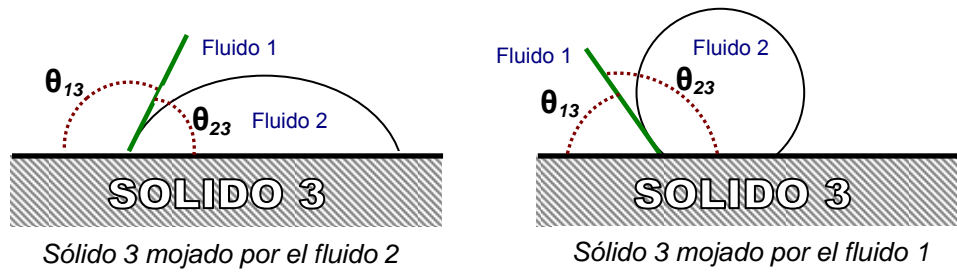
En el caso de la Figura 4, el sólido es plano, lo que simplifica la traducción en proyección del equilibrio vectorial, el cual se puede escribir:

$$\gamma_{13} = \gamma_{23} + \gamma_{12} \cdot \cos \theta_{23} \quad [3.11]$$

donde θ_{23} es el ángulo de contacto del fluido 2 con el sólido 3⁽²⁴⁾.

Si este ángulo es muy pequeño (cerca de cero) la gota se extiende sobre el sólido y se dice que el fluido 2 moja el sólido 3. Si al contrario este ángulo es netamente superior a los 90° , entonces es el fluido 1 que moja el sólido 3 y se dice que el fluido 2 no moja el sólido 3. Los dos casos están ilustrados en la Figura 5.

Figura 5. Diferentes casos de mojabilidad⁽²⁴⁾



Dependiendo de si el fluido 1 ó el fluido 2 que mojan al sólido 3, se favorecerán los fenómenos interfaciales correspondientes a la interfase 1-3 o a la interfase 2-3. Teniendo en cuenta que la situación depende de la relación vectorial entre las tensiones, y que además la presencia de surfactante puede cambiar una o varias de estas tensiones, es obvio que la adición de surfactante es la forma más práctica para producir una situación dada o cambiarla.

3.3.3 Medición del ángulo de contacto sobre material en polvo

Como ya se dijo, la principal característica del proceso de flotación como método de separación de material particulado en medio acuoso, se basa en las diferencias entre las hidrofobicidades superficiales de los minerales involucrados. Se reconoce bien que en la flotación la interface sólido/líquido es el parámetro más importante. Un mineral hidrofílico sólo puede flotarse después de la adsorción de moléculas de colector en la superficie, las cuales le imparten el carácter hidrofóbico necesario para llevar a cabo la adhesión burbuja partícula, y cuya traducción cuantitativa se expresa mediante el valor del ángulo de contacto formado sobre la superficie sólida, como se define en la sección 5.3.2. Como resultado de esta adsorción, se presenta un aumento en el valor este ángulo y por lo tanto una reducción de la tensión superficial del sólido (γ_s), favoreciendo la separación selectiva de las especies de interés.

Las medidas del ángulo de contacto son fáciles de realizar sobre superficies planas y lisas, y existen técnicas conocidas para la medición directa de este parámetro. Sin embargo, teniendo en cuenta que en muchas aplicaciones industriales que requieren la caracterización de las propiedades superficiales los materiales se presentan en forma

particulada, algunas veces finamente divididos, es necesaria la aplicación de métodos que se adapten a la naturaleza física del material.

Las técnicas basadas en el ascenso capilar pueden ser utilizadas para la medición del ángulo de contacto sobre materiales finos, mediante la aplicación de la ecuación propuesta por Washburn en 1921⁽³⁰⁾:

$$l^2 = \frac{\gamma_{LV} r^* t \cos \theta}{2 \eta} \quad [3.12]$$

Esta ecuación presenta la relación entre las características de un líquido que asciende por capilaridad a través de un lecho de material, el ángulo de contacto formado en la interfase (θ) y la velocidad a la cual ocurre el ascenso, representada por la relación entre la distancia recorrida (l) y el tiempo transcurrido (t). Las características del líquido son su viscosidad (η) y tensión superficial en la interfase líquido/vapor (γ_{LV}). El parámetro r^* corresponde al tamaño medio de poro del lecho formado por el material a caracterizar.

En el caso particular de este trabajo de investigación, se puede considerar un apilamiento de partículas de mineral (calcita, anatasa o caolín) como un medio poroso, dentro del cual se encuentran espacios vacíos o porosidades, los cuales actúan como capilares dentro de un fino depósito de material (dada la granulometría de los minerales de interés). Bajo estas condiciones, las diferencias de presión creadas en los espacios vacíos impulsarán el ascenso de líquidos a través de la película de sólidos.

3.3.3.1 Técnica de mojabilidad de capas delgadas

La determinación de los ángulos de contacto de muestras en polvo se puede realizar por la técnica de mojabilidad de capas delgadas. En esta técnica, una muestra en polvo preparada en forma de lechada acuosa se deposita sobre una diapositiva de vidrio (para microscopio) en la cual se forma una capa uniforme delgada de mineral. Después de secar la muestra, un extremo de la diapositiva de vidrio es sumergido verticalmente en un líquido de prueba. El líquido empezará a ascender a lo largo de la altura de la diapositiva a través de los capilares formados entre las partículas depositadas en la superficie de la

diapositiva. La fuerza conductora necesaria para la penetración del líquido en la capa seca de partículas en la superficie del vidrio será la presión capilar a través de la interface líquido-vapor. Por consiguiente, el líquido entrará en los capilares espontáneamente, dependiendo del valor que tome el ángulo del contacto. La velocidad a la cual un líquido asciende sobre la superficie de la diapositiva es medida, y luego convertida al respectivo valor de ángulo de contacto utilizando la ecuación de Washburn (ecuación [3.12]).

El valor del radio medio de poro (r^*) puede ser determinado teniendo en cuenta que el ángulo de contacto formado entre una superficie sólida y un líquido totalmente apolar (como son: el heptano, octano, decano, dodecano) se aproxima a cero, siendo un criterio válido para aplicar la ecuación de Washburn asumiendo que $\cos \theta = 1$.

Una vez calculado el valor del radio medio de poro, es posible aplicar la misma ecuación para determinar el ángulo de contacto midiendo la velocidad de ascenso de otros líquidos con propiedades conocidas de viscosidad y tensión superficial.

3.3.4 Componentes de la energía libre superficial

Fowkes⁽⁹⁾ propuso que el trabajo de adhesión (W_a) entre un líquido y una superficie sólida posee dos tipos de contribuciones: las dadas por las interacciones de dispersión o no polares (W_{ad}^d), y las contribuciones de las interacciones de no-dispersión (W_{ad}^{nd}), que incluyen las interacciones debidas a enlaces químicos, puentes de hidrógeno, e interacciones coulómbicas por la separación de carga en la interface.

Las fuerzas de dispersión siempre están presentes, y son el término dominante en el caso de superficies hidrófobas como el grafito y el teflón. En el caso de minerales oxidados y aluminosilicatos como cuarzo, anatasa (TiO_2), mica y arcilla, la superficie puede formar puentes de hidrógeno fuertes con las moléculas de agua.

3.3.4.1 Tensión interfacial de dos superficies en contacto

El trabajo de Fowkes⁽⁹⁾ fue el pionero para posteriores desarrollos de tipo termodinámico, a partir de los cuales se ha llegado a expresiones para definir la energía libre superficial. Uno de los principales aportes al tema se observa en el trabajo presentado a finales de los años ochenta por Van Oss, Chaudhury y Good⁽²⁷⁾. Según los avances realizados por estos investigadores, la tensión superficial de una fase i (γ_i) se puede considerar como la suma de dos componentes principales (al igual que el trabajo de adhesión considerado por Fowkes) y está dada por:

$$\gamma_i = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \quad [3.13]$$

Donde:

- γ_i^{LW} : *Componente apolar de la tensión superficial.* Representado por las interacciones Lifshitz-van der Waals (LW). Incluye los componentes de dispersión (London), inducción (Debye) y orientación (Keesom).
- γ_i^{AB} : *Componente polar de la tensión superficial.* Las interacciones polares (ácido-base) generalmente son consideradas como interacciones intermoleculares entre ácidos de Lewis (γ_i^+ , aceptor de electrones) y bases (γ_i^- , donador de electrones) en la superficie.

Según la aproximación de Van Oss, Chaudhury y Good (OCG), cuando dos superficies interactúan (por ejemplo sólido/líquido) ocurre un cambio de energía libre superficial, el cual está dado por:

$$\Delta G_{SL} = -2\sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW}} - 2\sqrt{\gamma_S^+\gamma_L^-} - 2\sqrt{\gamma_S^-\gamma_L^+} \quad [3.14]$$

A su vez, los cambios en la energía libre asociados con la interacción sólido líquido están relacionados con las tensiones superficiales de ambas fases de la siguiente manera:

$$\Delta G_{SL} = \gamma_{SL} - \gamma_S - \gamma_L \quad [3.15]$$

Al sustituir la expresión [3.15] en la [3.14] se llega a:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 \left(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \right) \quad [3.16]$$

Esta expresión permite determinar la tensión interfacial de dos superficies en contacto, en términos de los componentes de tensión superficial de cada una de ellas. Los componentes de la tensión superficial del líquido generalmente están disponibles en la literatura, con lo cual el número de incógnitas se reduce a cuatro, correspondientes a los componentes de tensión superficial del sólido (γ_S , γ_S^{LW} , γ_S^+ , y γ_S^-).

3.3.4.2 Componentes de tensión superficial de un sólido - Ecuación de Oss-Chaudry-Good

Los componentes de tensión superficial del sólido pueden ser determinados usando la ecuación de Oss-Chaudry-Good (OCG) que se deriva como sigue:

El trabajo de adhesión puede relacionarse con las energías interfaciales por medio de la ecuación de Young, por analogía con la ecuación [3.11] presentada en la sección sección 3.3.2.. Así, para la interfase sólido/líquido, el balance de fuerzas quedaría:

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad [3.17]$$

donde γ_L es la tensión superficial del agua, y γ_{SL} es la tensión interfacial entre el sólido y el líquido. Combinando las ecuaciones [3.15] y [3.17]:

$$-\Delta G_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta) = W_{ad} \quad [3.18]$$

Al sustituir la ecuación [3.17] en la [3.16] se obtiene la siguiente expresión:

$$(1 + \cos \theta) \gamma_L = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \right) \quad [3.19]$$

Analizando los términos de esta última expresión, se observa que su aplicación permite caracterizar una superficie sólida en términos de sus componentes de tensión superficial (γ_S^{LW} , γ_S^+ y γ_S^-), y el ángulo θ formado en la interface (ángulo de contacto).

Con el objeto de determinar cada componente, es necesario conocer los ángulos de contacto de tres líquidos diferentes en la superficie sólida de interés. Por lo tanto, el número de incógnitas finales en la ecuación se reduce a tres para cada líquido utilizado, ya que los valores de los componentes de la tensión superficial de los líquidos (γ_L^- , γ_L^+ , y γ_L^{LW}) se encuentran tabulados, tal como se mencionó en la sección anterior.

Al obtener datos de ángulos de contacto, y características de los líquidos, se formula un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas, que al resolverse da como resultado los valores de γ_S^{LW} , γ_S^+ , y γ_S^- . En la Tabla 1 se presentan las características de algunos líquidos que pueden utilizarse para las medidas del ángulo de contacto, y los valores de sus componentes de tensión superficial.

Tabla 1. Valores de los componentes de tensión superficial (mJ/m²) y de viscosidades (poises) de líquidos apolares y polares utilizados para medidas de ángulo de contacto.

Líquido	γ_L	γ_L^{LW}	γ_L^{AB}	γ_L^+	γ_L^-	η
Heptano	20.3	20.3	0	0	0	0.00409
Octano	21.6	21.6	0	0	0	0.00542
Decano	23.8	23.8	0	0	0	0.00907
Dodecano	25.35	25.35	0	0	0	0.01493
1-Bromonaftaleno	44.4	44.4	0	0	0	0.0489
Yoduro de metileno	50.8	50.8	0	0	0	0.028
Formamida	58.0	39.0	19.0	2.28	39.6	0.0455
Agua	72.8	21.8	51.0	25.5	25.5	0.010

Si un líquido apolar se pone en la superficie de una muestra de mineral y se mide su ángulo de contacto, los términos γ_L^- y γ_L^+ de la ecuación [3.19] valen cero, y por lo tanto esa expresión puede reducirse a la siguiente:

$$(1 + \cos \theta) \gamma_L = 2 \sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} \quad [3.20]$$

bajo esas condiciones, la anterior ecuación sirve para determinar el valor de γ_S^{LW} a partir de un valor único de ángulo de contacto determinado con un líquido apolar de componentes γ_L y γ_L^{LW} conocidas. Como el valor de γ_S^{LW} se estima a partir de la ecuación [3.20], se puede recurrir de nuevo a la ecuación [3.19] para determinar los valores de γ_S^+ y γ_S^- resolviendo dos ecuaciones simultáneas.

Una vez se conocen las tres tensiones superficiales, γ_S^{LW} , γ_S^+ y γ_S^- , la energía superficial del sólido γ_S , puede determinarse a partir de las consideraciones iniciales dadas por la ecuación [3.13]:

$$\gamma_S = \gamma_S^{LW} + \gamma_S^{AB} = \gamma_S^{LW} + 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_S^-} \quad [3.21]$$

La tensión superficial, γ_S , es una propiedad intensiva invariante que permite estimar la mojabilidad para dos materiales en contacto, así como también el trabajo de adhesión y los cambios en la energía libre de Gibbs bajo la interacción.

3.3.4.3 Cambio de energía libre superficial de Gibbs de interacción

La importancia de conocer los valores de la tensión superficial y sus componentes sobre una superficie sólida, va más allá de un aspecto de caracterización fisicoquímica. Utilizando los valores de los componentes de Lifshitz-Van der Waals y los componentes ácido-base de Lewis de la tensión superficial para muestras minerales y un líquido de propiedades conocidas, es posible estimar la tensión interfacial de dos superficies en contacto, y por lo tanto, el cambio en la energía libre superficial de Gibbs bajo esa interacción en un medio líquido dado.

Conociendo estos componentes para la muestra en estudio y el medio líquido, puede calcularse el cambio en la energía libre de Gibbs entre dos partículas idénticas de mineral,

en función del ángulo de contacto a partir de la siguiente aproximación presentada por Van Oss⁽²⁷⁾.

De acuerdo con este investigador, la energía libre de interacción entre dos partículas idénticas 1 (moléculas, biopolímeros, partículas, etc) que se encuentren sumergidas en un líquido polar 3, puede ser calculada a partir de la siguiente expresión:

$$\Delta G_{131} = -2 \left[\sqrt{\gamma_1^{LW}} - \sqrt{\gamma_3^{LW}} \right]^2 - 4 \left[\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_3^+ \gamma_3^-} - \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_3^-} - \sqrt{\gamma_1^- \gamma_3^+} \right] \quad [3.22]$$

Así, introduciendo en la ecuación [3.22] los valores calculados del componente de Lifshitz-Van der Waals (γ_s^{LW}) y los parámetros aceptores y donadores de electrones de una muestra mineral (γ_s^+ y γ_s^-), es posible obtener datos termodinámicos de la energía libre de interacción ΔG_{131} , para el sistema mineral/líquido.

Para el análisis del sistema de flotación sin mineral cargador, la energía libre de Gibbs de interacción entre partículas idénticas (ΔG_{131}) es suficiente para explicar la eficiencia del proceso de flotación en términos de la aproximación termodinámica. Sin embargo, para aplicar el mismo análisis a procesos de flotación con cargador (ultraflotación), se requiere el conocimiento de la energía libre de interacción de Gibbs entre la especie a flotar (la anatasa para fines de la actual investigación) y el mineral cargador (calcita), inmersos en agua. Por lo anterior, Van Oss⁽²⁷⁾ presenta la siguiente relación para sistemas en los cuales se da interacción de dos partículas o entidades diferentes, produciendo un cambio de energía denominado ΔG_{132} :

$$\Delta G_{132} = 2 \left(\begin{aligned} & \sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_3^{LW}} + \sqrt{\gamma_2^{LW} \gamma_3^{LW}} - \sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_2^{LW}} \\ & - \gamma_3^{LW} \sqrt{\gamma_3^+} \left(\sqrt{\gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_3^-} \right) \\ & + \sqrt{\gamma_3^-} \left(\sqrt{\gamma_1^+} + \sqrt{\gamma_2^+} - \sqrt{\gamma_3^+} \right) - \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+} \end{aligned} \right) \quad [3.23]$$

Como se puede observar en esta expresión, para determinar el ΔG_{132} es necesario determinar los componentes de tensión superficial de la anatasa 1, y de la calcita 2, además de los del agua 3. Los componentes de tensión superficial del agua, pueden obtenerse en la literatura (ver Tabla 1).

3.3.5 Propiedades de las soluciones de surfactantes

Teniendo en cuenta que las interacciones superficiales son el parámetro que domina los procesos de flotación, y que el carácter hidrofóbico es impartido selectivamente a las partículas involucradas en el proceso mediante el uso de reactivos, a continuación se presentan las características de los denominados surfactantes⁽²⁵⁾.

Los surfactantes poseen dos propiedades fundamentales. Son capaces de ubicarse en una interfase según el fenómeno llamado **adsorción**, y también son capaces de asociarse para formar polímeros de agregación llamados micelas. Todas las propiedades de las soluciones de surfactantes provienen de estas dos propiedades fundamentales.

3.3.5.1 Adsorción

El proceso de adsorción puede ser descrito como la distribución de especies entre dos fases, por ejemplo: sólido/gas, sólido/solución o solución/aire. El proceso de adsorción involucra un decrecimiento de la energía libre del sistema. Las interacciones comprendidas en la adsorción pueden ser de todos los tipos, desde las débiles de Van Der Waalls hasta aquellas con enlaces fuertes denominadas interacciones químicas⁽²⁵⁾.

Se acostumbra a dividir la adsorción en dos tipos: Adsorción física y adsorción química o quimisorción. Las características de éstos dos tipos de adsorción se muestran en la Tabla 2. La naturaleza de los iones orgánicos tiene un marcado efecto sobre su adsorción. La cabeza polar sobre la molécula o iones controla si hay una interacción química con el mineral, mientras que la estructura de la cadena hidrocarbonada determina la magnitud de su interacción con el medio acuoso.

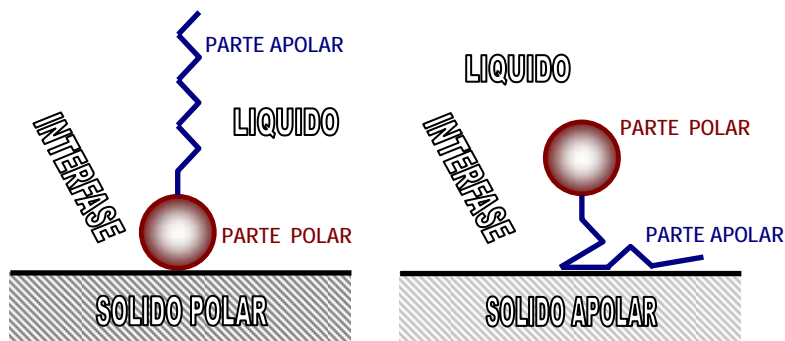
Tabla 2. Características de la adsorción física y la química⁽²¹⁾.

	ADSORCIÓN FÍSICA	ADSORCIÓN QUÍMICA
(1)	Fuerzas de Van Der Waalls	Fuerzas de unión específicas
(2)	$\Delta H_{ads} < 10 \text{ Kcal/mol}$	$\Delta H_{ads} > 20 \text{ Kcal/mol}$
(3)	Energía de Activación baja	Energía de Activación alta
(4)	Adsorción posible en multicapas	Adsorción en monocapa
(5)	Desorción fácil (reversible)	Desorción difícil (irreversible)

Los surfactantes son sustancias que poseen a la vez un grupo polar y un grupo apolar. Como tales pertenecen a la clase de las sustancias anfífilas. Un balance de interacciones polar-apolar implica que un surfactante posea un grupo apolar netamente más grande que su grupo polar ionizado (carboxilato, sulfonato, sulfato, amonio, fosfato...), por eso un surfactante se esquematiza a menudo con una pequeña "cabeza" polar y una larga "cola" apolar.

Cuando una molécula de surfactante se ubica en forma orientada en una interfase o una superficie, se dice que se adsorbe. La adsorción es un fenómeno espontáneo impulsado por la disminución de energía libre del surfactante al ubicarse en la interfase y satisfacer parcial o totalmente su doble afinidad. Tal adsorción ocurre también cuando una sola afinidad está satisfecha como en el caso de la adsorción en la superficie aire-agua o líquido-sólido. En tal caso el llamado efecto hidrófobo es la principal fuerza motriz, ya que remueve el grupo apolar del agua. En presencia de una interfase entre un sólido y un líquido, la polaridad relativa del sólido y del líquido puede inducir al surfactante a adsorberse por la parte polar (cabeza) o por la parte apolar (cola) (Véase Figura 6).

Figura 6. Adsorción en una interfase sólido-líquido⁽²⁵⁾



En presencia de un sólido, la adsorción puede también deberse a atracciones de tipo electrostático, y por tanto no está limitada a las sustancias surfactantes.

El agua contiene iones H^+ y OH^- susceptibles de adsorberse en una superficie sólida, dependiendo del pH; en consecuencia una superficie sólida mojada por agua posee en general una carga superficial no nula.

La adsorción es un fenómeno dinámico que está contrarrestado por la desorción. El equilibrio adsorción-desorción se establece entre la interfase y/o las fases líquidas, pero típicamente está muy desplazado hacia la interfase donde el surfactante posee una energía libre menor. En consecuencia se llega muy rápidamente a una saturación de todo el espacio disponible en la interfase, resultando lo que se llama una monocapa idealmente. En tal monocapa las moléculas de surfactantes están arregladas en forma geométrica apropiada (de acuerdo a su orientación polar-apolar y a las atracciones o repulsiones). Cuando se produce una monocapa, todo ocurre como si la interfase estuviera recubierta por una fina capa de material.

3.3.5.2 Asociación⁽²⁵⁾

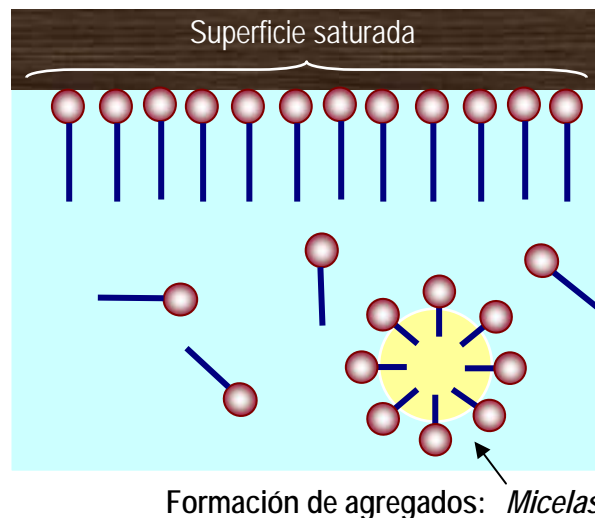
La segunda propiedad fundamental de los surfactantes en solución acuosa es su capacidad de **auto-asociación**. Se acaba de ver que las primeras moléculas de surfactante presentes en una solución tienen una fuerte tendencia a migrar hacia una interfase y adsorberse en ella, y que la fuerza motriz de tal adsorción es el efecto hidrófobo, a saber la sustracción de la cola apolar (hidrocarbonada) del medio acuoso. 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 surfactante aumenta en la fase acuosa, es posible que se produzca rápidamente la saturación del área interfacial, y como consecuencia el número de moléculas disueltas tienda a aumentar. A partir de cierta concentración, llamada *concentración micelar crítica*, la fase acuosa se satura en moléculas individuales y cualquier molécula suplementaria de surfactante se encuentra encima de su límite de saturación en fase acuosa y su solubilización ocurre en agregados de tipo coloidal,

produciendo estructuras poliméricas de asociación llamadas micelas. La *micela* es un polímero de asociación en el cual el surfactante alcanza una posición favorable, tal como se presenta en la Figura 7.

En solución acuosa la fuerza motriz principal que favorece la formación de micelas es el efecto hidrófobo, es decir, la sustracción de la parte apolar del surfactante del contacto con las moléculas del agua y la formación de un contacto más favorable desde el punto de vista energético con las partes apolares de otras moléculas de surfactante.

Figura 7. Micela: agregado de moléculas de surfactante⁽²⁵⁾



Se puede decir que a partir de la concentración micelar crítica (CMC), las interacciones hidrófobas entre moléculas de surfactantes se tornan suficientemente importantes respecto a las interacciones hidrofílicas surfactante/agua para que se forme espontáneamente una asociación, y las fuerzas que favorecen la formación de las micelas (efecto hidrófobo), dominan a las fuerzas que se oponen a esta (repulsión entre partes polares).

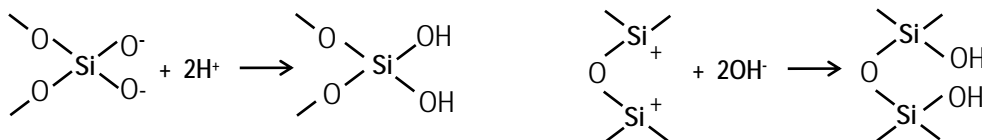
Las micelas son a menudo esféricas y contienen varias decenas de moléculas orientadas de tal forma que la parte apolar del surfactante se sustraiga al ambiente acuoso⁽²⁵⁾.

3.4 DOBLE CAPA ELÉCTRICA INTERFACIAL

Cuando un sólido o un líquido apolar están en contacto con una solución acuosa de electrolito, se puede decir en forma general que la superficie del sólido o la interface presenta un exceso de carga por unidad de área⁽²³⁾. Un exceso equivalente pero de signo contrario está ubicado en la fase acuosa a proximidad de la interfase. Ambas distribuciones de carga constituyen la llamada doble carga interfacial. La aparición de carga interfacial se debe a varios fenómenos, entre los que se encuentran los siguientes:

➤ *Superficies sólidas polares.* Al producirse una superficie sólida se rompen unos enlaces. En el caso de la sílice, por ejemplo, dicha ruptura produce sitios con cargas positivas o negativas, que al contacto con agua resultan en una hidroxilación. (Ver Figura 8).

Figura 8. Ejemplo del origen de la carga eléctrica sobre un mineral en solución acuosa⁽²³⁾.



Por liberación de iones hidrógeno, la sílice hidroxilada produce una superficie negativa, salvo a bajo pH en cuyo caso la forma no disociada es estable. La adsorción relativa de iones H^+ y OH^- determina la densidad de carga, es decir la carga eléctrica por unidad de área en la superficie, $\sigma_o = e (\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-})$; donde los Γ se refieren a las concentraciones adsorbidas (moléculas por unidad de área) y "e" es la carga elemental. Si las concentraciones adsorbidas son iguales, el pH correspondiente se llama "punto de carga cero". Dicho pH puede determinarse por titulación potenciométrica. Un enfoque similar consiste en determinar experimentalmente el pH al cual la movilidad electroforética de partículas sólidas es cero. Tal pH se llama "punto isoeléctrico" y es normalmente muy vecino al "punto de carga cero"; puede haber una diferencia debida al papel eventual de sustancias no iónicas adsorbidas en la determinación de la movilidad electroforética⁽²³⁾.

➤ *Carga producida por iones en una interfase líquido/líquido.* Ciertos líquidos apolares pueden contener sustancias susceptibles de ionizarse en la interfase. Por ejemplo un

aceite vegetal o un petróleo crudo contienen a menudo una cierta concentración de ácidos carboxílicos, los cuales pueden ionizarse: $RCOOH \rightarrow RCOO^- + H^+$.

El grupo carboxilato permanece en la superficie (en la capa fija) mientras que el protón pasa a la fase agua (en la capa difusa).

➤ *Adsorción de iones inicialmente presentes en la fase acuosa.* En el seno de la solución se pueden encontrar iones de tipo surfactante, pero también aniones o cationes inorgánicos, los cuales se ubican preferencialmente en la interfase. La adsorción selectiva puede también provenir de la hidratación. Los iones más hidratados son más voluminosos y por lo tanto se mantienen en general más lejos de la interfase. Generalmente los aniones se hidratan menos que los cationes, y como resultado tienden a adsorberse más.

➤ *Cargas producidas por otros fenómenos.* La presencia de ciertas molécula dipolares puede modificar el ambiente eléctrico cerca de la interfase, y modificar la distribución iónica en la fase acuosa. La electrización puede también provenir de un fenómeno de fricción, particularmente en ausencia de ionización y de electrólitos. Este fenómeno depende de la agitación mecánica y de la agitación térmica.

La distribución de las cargas en exceso sobre la superficie y en la solución constituyen la doble capa eléctrica. En éste sentido se han propuesto algunos modelos matemáticos que dan cuenta tanto de la estructura de la doble capa como de la variación de potencial, medido como función de la distancia desde la superficie del sólido hasta el seno de la solución.

Como se puede observar, las cualidades y propiedades físicas de las suspensiones están fuertemente afectadas por las propiedades de los coloides. Comprendiendo las interacciones de un coloide individual con otro se pueden cambiar las características de una suspensión. Por su tamaño microscópico, las fuerzas de unión en la superficie del coloide y el líquido son las que determinan su comportamiento. Uno de los mayores efectos de la superficie son los fenómenos electrocinéticos. Cada coloide contiene una carga eléctrica que suele ser de naturaleza negativa, aunque también puede ser positiva. Estas cargas producen fuerzas de repulsión electrostática entre los coloides vecinos. Si la

carga es suficientemente elevada los coloides permanecen discretos, dispersos y en suspensión. Reduciendo o eliminando estas cargas se obtiene el efecto opuesto y los coloides se aglomeran y sedimentan fuera de la suspensión.

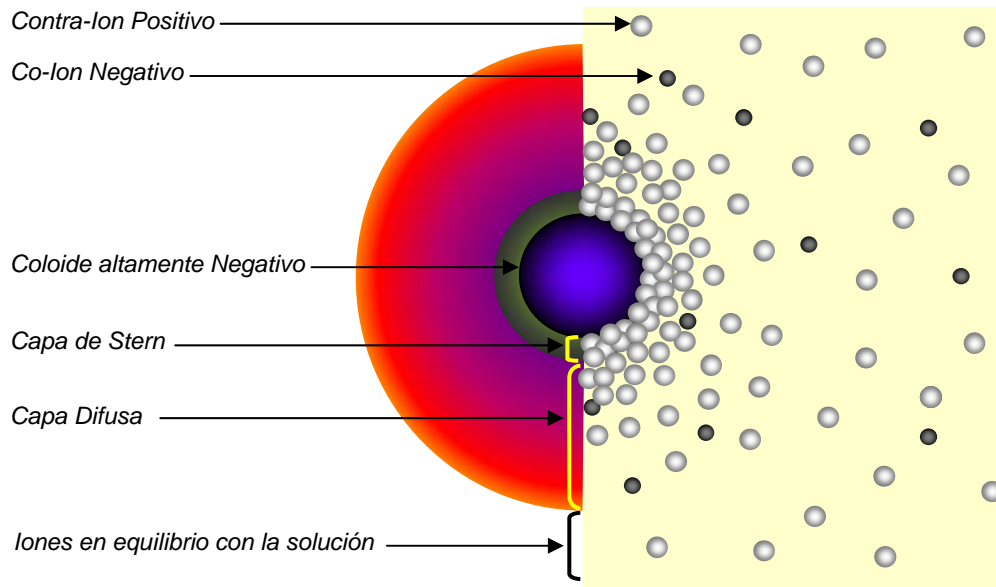
3.4.1 Modelo de la doble capa eléctrica⁽²³⁾

Para visualizar la atmósfera iónica en la proximidad de un coloide cargado y para explicar como actúan las fuerzas eléctricas de repulsión, se usa el modelo de la doble capa. Es posible entender este modelo como una secuencia de etapas que ocurren alrededor de un solo coloide negativo, si los iones que neutralizan sus cargas son repentinamente removidos de esa región de interacción.

En primer lugar, es conveniente analizar el efecto del coloide sobre el ion positivo (llamado contra-ion) en la solución. Inicialmente, la atracción del coloide negativo hace que algunos iones positivos formen una rígida capa adyacente alrededor de la superficie del coloide; esta capa de contra-iones es conocida como la capa de Stern. Otros iones positivos adicionales son todavía atraídos por el coloide negativo, pero estos son ahora rechazados por la capa de Stern, así como por otros iones positivos que intentan acercarse al coloide. Este equilibrio dinámico resulta en la formación de una capa difusa de contra-iones.

Los contra-iones tienen una alta concentración cerca de la superficie, la cual disminuye gradualmente con la distancia, hasta que se logra un equilibrio con la concentración de los contra-iones en el seno de la disolución. En forma similar, aunque opuesta, en la capa difusa hay un déficit de iones negativos, llamados co-iones pues tienen la misma carga que el coloide. Su concentración se incrementa gradualmente al alejarse del coloide, mientras que las fuerzas repulsivas del coloide son compensadas por los iones positivos, hasta alcanzar nuevamente el equilibrio, como se observa en la Figura 9.

Figura 9. Esquema de la doble capa eléctrica



Debido a que la flotación es una técnica que aprovecha la diferencia de propiedades superficiales de los minerales involucrados, la naturaleza eléctrica de los sólidos en la suspensión es un factor determinante en procesos tales como adsorción de reactivos, estabilidad de la suspensión y tendencia de agregación de partículas. Para lograr una separación eficiente de las especies mineralógicas, es importante propiciar condiciones a las cuales el colector posea afinidad con la superficie sólida de una manera selectiva y logre adsorberse proporcionando la mojabilidad más favorable para hacer posible la separación.

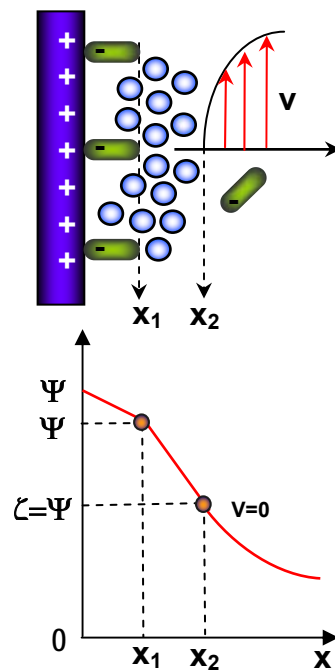
La adsorción de moléculas o iones específicos puede alterar el perfil de potencial en la zona interfacial en un grado extremo, por lo cual la adsorción específica puede ser entendida e interpretada en términos de la variación de potencial en la región de la doble capa.

3.4.2 Potencial electrocinético Zeta (ζ)

El potencial electrostático interfacial (ψ_0 ó ψ_1) no puede medirse directamente. Con este fin, es necesario realizar experimentos electrocinéticos cuyos resultados permiten

deducir la contribución de la electrización interfacial. En los fenómenos electrocinéticos, una de las fases se desplaza respecto a la otra, y el potencial implicado en el cálculo de las fuerzas electromotrices y electroviscosas es el potencial electrocinético llamado potencial zeta (ζ), el cual corresponde al potencial en la superficie de cizallamiento incipiente $x_2^{(23)}$.

Figura 10. Potencial electrocinético Zeta (ζ) en el plano de cizallamiento incipiente⁽²³⁾.



En general esta superficie de cizallamiento incipiente no corresponde a la interfase física por varias razones. En efecto, las moléculas de una o de ambas fases pueden estar ligadas a la interfase, e incluso estar adsorbidas. Además la capa adsorbida puede inmovilizar una capa de moléculas de solvente (solvatación). Típicamente, la superficie de cizallamiento donde se mide el potencial ζ se ubica a distancia x_2 al límite externo de la capa de Stern incluyendo las moléculas de solvente inmovilizadas (véase Figura 10).

En muchos casos el potencial zeta difiere poco del potencial externo de la capa de Stern ($x = x_1$), y suministra un valor aproximado del potencial electrostático en la interfase, es decir $y_{(x=0)} = \Psi_0$.

En conclusión, el potencial zeta ζ se define como la diferencia de potencial entre el plano de corte en la parte exterior de la capa de Stern y el seno de la solución, el cual se toma como potencial cero.

4. ANTECEDENTES

Teniendo en cuenta que el caolín es apreciado como una base de pasta o relleno, y que el objetivo de los circuitos de flotación del mineral es remover las impurezas que le imparten color, mejorando su blancura o brillo, se han propuesto diferentes procesos de flotación entre los que se destaca como novedoso la flotación con cargador (ultraflotación), además del desarrollo de otras técnicas sin el uso de mineral auxiliar. Se han realizado trabajos por parte de varios investigadores, con el fin de entender los mecanismos que gobiernan los procesos de flotación y ultraflotación, teniendo en cuenta que la efectividad de la flotación disminuye en el intervalo de tamaño partículas ultrafinas, y contando con que la industria del caolín requiere procesos efectivos para minerales de naturaleza arcillosa en los cuales predominan los tamaños finos y ultrafinos de mineral. A continuación se presentan algunos de los trabajos reportados, los cuales han servido de guía para el desarrollo de la actual investigación.

P. Raghavan et al., 2004⁽¹⁹⁾. Realizaron pruebas de flotación de arcillas caoliníticas a altas tasas de cizalladura con dispersante y colector para el acondicionamiento, como etapas previas a la flotación, demostrando su importancia en la remoción de impurezas del caolín. Adicionalmente realizaron ensayos de blanqueamiento a partir de los productos de la flotación y señalan el aumento de brillo del producto, concluyendo que las partículas hierro/titanio liberadas son readsorbidas por la arcilla caolinítica durante la flotación, y pueden ser eliminadas mediante procesos de blanqueamiento de lixiviación reductora posteriores.

Jan Gustafsson et al., 2003⁽⁹⁾. Desarrollaron un estudio acerca del comportamiento en la sedimentación de suspensiones concentradas de anatasa tanto en estado estable como floculado. El promedio final del contenido de sólidos en la torta de sedimentos se relacionó con la carga efectiva de partícula representada por el potencial zeta. De los datos de sedimentación fue posible determinar las regiones de floculación y las propiedades de estabilización de las suspensiones.

Y. Hu, X. Liu, Zhenghe Xu, 2003⁽¹³⁾. Realizaron un análisis de la estructura cristalina de minerales arcillosos como la caolinita, y la illita, en contraste con minerales de ganga,

realizando medidas electrocinéticas y de mojabilidad, para determinar su influencia en los procesos de separación por flotación. Una marcada diferencia del punto isoeléctrico entre los aluminosilicatos y la sílice presente en las muestras analizadas se revela en la diferente tendencia de adsorción de colector catiónico, como lo muestran las medidas de ángulo de contacto, manifestando la posibilidad de aplicación de procesos de flotación inversa para la separación de estos minerales. En el desarrollo del trabajo presentan los análisis de la estructura cristalina y su relación con el comportamiento superficial de las especies mineralógicas.

Sharad Mathur, 2002⁽¹⁶⁾. Presentó una reseña de algunos de los procesos de flotación más empleados para la remoción del óxido de titanio (anatasa) a partir de minerales caoliníticos. Una revisión de los actuales esquemas de reactivos para la remoción de impurezas coloreadas del caolín mediante la flotación, muestra que la industria del caolín ha estado a la vanguardia en la adaptación de tecnologías de flotación para procesamiento de partículas finas. Finalmente destaca la necesidad de desarrollar estudios fundamentales de la química superficial de los minerales involucrados en el sistema para cada aplicación industrial, debido a que todos los depósitos de caolín no responden de la misma manera a los procesos de flotación.

Ismail Yildirim, 2001⁽²²⁾. Realizó un estudio de la química superficial de minerales en polvo mediante medidas calorimétricas y de ángulo de contacto conducidas sobre muestras de talco planas y en polvo. Las medidas de calores de inmersión de las muestras en polvo fueron usadas para calcular los ángulos de contacto mediante una rigurosa relación termodinámica. Estableció una relación entre el ángulo de contacto, el calor de inmersión y la energía libre superficial. También estudió los efectos de las energías libres superficiales de los sólidos durante su separación por flotación y floculación selectiva, utilizando muestras de anatasa y caolín, y midiendo el ángulo de contacto mediante el método de mojabilidad en capas delgadas.

N. A. Abdel-Khalek, et al., 1998⁽¹⁾. Realizaron un estudio de la factibilidad para la aplicación del proceso de flotación con cargador (ultraflotación) para remover impurezas de anatasa, asociadas con un pre-concentrado de caolín egipcio. Las pruebas se llevaron a cabo usando silicato de sodio como depresante del caolín y ácido oleico como colector

de la anatasa, a un pH de 10,5. Se utilizó calcita como mineral cargador estudiando el efecto de su granulometría y su cantidad en la pulpa. Se concluyó que el tamaño de partícula del cargador juega un papel importante en la determinación de la eficiencia del proceso de flotación, y que la técnica de flotación con cargador tiene la ventaja de reducir el largo tiempo de acondicionamiento de pulpa necesario para los reactivos en la técnica convencional.

Van Oss, Chaudry y Good (OCG), 1992⁽²⁷⁾. Sugirieron que la tensión superficial de un sólido puede dividirse en dos partes, el primer componente resulta de interacciones de Lifshitz-van der Waals no covalentes de largo rango, y el segundo de las interacciones ácido-base de Lewis. El componente de Lifshitz-van der Waals consiste en un componente de fuerza dipolo-dipolo de Keesom, un componente de fuerza de inducción de Debye y un componente de fuerza de dispersión de London. Generalmente el componente de dispersión de London es mucho mayor que los demás componentes, por consiguiente, el componente de Van der Waals representa el componente de dispersión. Propusieron la ecuación que relaciona los componentes de tensión superficial de un sólido, cuya información es muy útil en la caracterización de una superficie sólida en términos de sus componentes de tensión superficial, que es un parámetro específico del material. El efecto del cambio en los valores de esta propiedad fisicoquímica debido a la adición de surfactantes se observa en la modificación de la mojabilidad superficial de los sólidos, hacia tendencias de hidrofobicidad que proporcionan las condiciones necesarias para producir la flotación de los mismos.

Villanueva L. et al., 1992⁽²⁸⁾. Estudiaron el mineral perteneciente a la región de Oiba, Santander, con el fin de diseñar una planta de beneficio de los caolines, para ser utilizados como materia prima en la fabricación de cemento blanco. Los autores desarrollaron pruebas de ultraflotación a escala laboratorio buscando determinar condiciones operativas básicas para la posible implementación del proceso al mineral estudiado.

Yoon y Hilderbrand, 1986⁽³³⁾. Patentaron un exitoso proceso de flotación de caolín basado en colectores hidroxamato. Estos colectores pueden ser utilizados a valores de pH mayores a 6, en los cuales se alcanzó la dispersión de la arcilla. Los colectores

hidroxamato poseen propiedades espumantes, de manera que cumplen con todas las funciones que exige el sistema de flotación, sin necesidad de adicionar otros reactivos.

Young, R. H, et al., 1985⁽³⁵⁾. Patentó el proceso de flotación sin cargador para impurezas de anatasa presentes en el caolín, el cual utiliza ácido oleico como reactivo colector en presencia de iones calcio actuando como activadores a condiciones ácidas. En este proceso se le introdujo hidrofobicidad a las partículas de anatasa con el fin de ser eliminadas en la espuma del proceso. En el trabajo se definieron las condiciones operativas para el proceso de extracción y remoción de titanio (TREP), utilizado actualmente por la empresa Kaolin Freeport

Wang y Somasundaran, 1987⁽²⁹⁾. Estudiaron el fenómeno de adherencia de la anatasa sobre la calcita como mineral cargador en la ultraflotación, y lo atribuyeron a una unión hidrofóbica entre las capas de oleico adsorbidas en la superficie del mineral. Mediante medidas electrocinéticas comprobaron que tanto la anatasa como la calcita son cargadas negativamente en presencia de colectores oleicos, descartando la posibilidad de que exista entre los dos minerales una interacción de tipo electrostático. Además proporcionaron una explicación para el efecto benéfico de la agitación a alta velocidad durante la etapa de acondicionamiento en la ultraflotación, demostrando que la adsorción del colector sobre la caolinita es relativamente débil comparada con la adsorción sobre la calcita y la anatasa.

Cundy, E. G., 1969⁽⁸⁾. Estudió la acción de la agitación fuerte sobre el proceso de eliminación de contaminantes del caolín mediante flotación, y concluyó que ésta facilita la liberación de las impurezas coloreadas y prepara la pulpa para el acondicionamiento con ácido oleico en presencia de iones de calcio. Estableció el concepto de que la agitación de alta velocidad conducía a un cubrimiento de las partículas de anatasa por parte del colector, incrementando el tamaño de partícula mediante procesos de coagulación y permitiendo su flotación. Sus aportes fueron tenidos en cuenta para desarrollar el proceso ECCI, llevado a cabo por Arcilla China Internacional.

Washburn, E. W., 1921⁽³⁰⁾. Propuso la ecuación para la determinación de ángulos de contacto (como se mencionó en la ecuación [3.12]) sobre muestras de mineral en polvo.

La relación propuesta por Washburn es utilizada para los cálculos mediante técnicas de ascenso capilar y mojabilidad de capas delgadas. Esta relaciona la velocidad de ascenso de un líquido sobre la muestra en polvo, con la tensión superficial y el ángulo de contacto.

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El proceso de flotación de caolines exhibe diferentes alternativas para la eliminación de sus impurezas, tal como se presenta en el marco teórico. Cada uno de ellos posee variantes tanto del sistema de reactivos como de las variables operativas. La eliminación de la anatasa (TiO_2) se lleva a cabo por métodos de flotación inversa, es decir, el producto contenido en la espuma corresponde a la ganga y la fracción de mineral que permanece en la suspensión de no-flotados contiene la arcilla limpia o beneficiada. Por esto, la acción del colector se da sobre las partículas de anatasa y en el caso de la ultraflotación su acción se extiende al mineral cargador, buscando proporcionar la hidrofobicidad necesaria para impartir selectividad al proceso.

Este trabajo se ha enfocado hacia el análisis de dos procesos de flotación específicos: la ultraflotación que utiliza calcita como mineral cargador, y la flotación con hidroxamatos. Cada uno de ellos ha sido objeto de estudio en cuanto a variables operativas se refiere e igualmente se han aplicado a escala industrial; por lo tanto, las condiciones experimentales de los ensayos de flotación en este trabajo se han establecido tomando como guía las mejores condiciones reportadas en la bibliografía. Así, el análisis del cambio de propiedades fisicoquímicas superficiales (ángulo de contacto, tensión superficial, potencial Zeta) de la anatasa y de la calcita al entrar en contacto con cada colector ha sido realizado bajo condiciones lo más cercanas posibles a los procesos de flotación industrial.

La etapa experimental se planteó desarrollando tres actividades independientes: caracterización fisicoquímica de muestras puras en contacto con reactivo colector, realización de pruebas de flotación y realización de pruebas de ultraflotación.

Las tres actividades son empalmadas al final, con el fin principal de evaluar el efecto de la concentración de colector en la obtención de los mejores porcentajes de remoción de anatasa. El efecto del colector, y por consiguiente el transcurso del proceso de flotación, ha sido relacionado experimentalmente con el comportamiento del mineral a partir de cambios de propiedades fisicoquímicas superficiales. En las Figuras 11 y 12 se presenta

un esquema general de la metodología desarrollada y las respectivas condiciones experimentales.

5.1 CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA SUPERFICIAL

5.1.1 Ángulo de contacto

Para la determinación del cambio de ángulo de contacto de los minerales involucrados en la flotación y ultraflotación (TiO_2 , CaCO_3), se implementó la técnica “Mojabilidad de capas delgadas”. Esta se basa en el fenómeno de ascenso capilar, tomando como base la ecuación de Washburn⁽³⁰⁾ (ecuación [3.12]) presentada sección 3.3.3.

La ecuación relaciona las características de un líquido que asciende por capilaridad a través de un lecho de material,

γ_{LV} : Tensión superficial en la interfase líquido/vapor del líquido de prueba,

η : Viscosidad del líquido de prueba,

θ : el ángulo de contacto formado en la interfase ,

y la velocidad a la cual ocurre el ascenso representada por la relación entre la distancia recorrida (l) y el tiempo transcurrido (t). El valor correspondiente al tamaño medio de poro (r^*) es característico del lecho formado por el material a caracterizar.

5.1.1.1. Preparación de muestras y montaje para lectura de mojabilidad

Los minerales analizados fueron la calcita CaCO_3 (carbonato de calcio) que actúa como cargador en la ultraflotación y la anatasa TiO_2 que es la impureza a eliminar en los dos procesos de flotación analizados.

La preparación de películas o capas delgadas de mineral se realizó sobre diapositivas de vidrio de 1x3”, conocidas comercialmente como portaobjetos para microscopio. Estas diapositivas son convenientemente marcadas con una escala que permite tomar medidas del ascenso de los líquidos de prueba.

Las propiedades superficiales se midieron sobre muestras con y sin tratamiento superficial. Inicialmente se tomaron medidas con muestras sin tratamiento con reactivos surfactantes (colectores de flotación), para contar con un patrón de comparación con respecto a las características naturales del mineral.

Con cada muestra se preparó una suspensión al 5% (peso/volumen) en agua destilada, sometiéndola a agitación magnética hasta lograr una dispersión uniforme. Posteriormente se realizó el mismo procedimiento con las muestras tratadas superficialmente. En la siguiente sección se presenta con detalle el tipo de tratamiento realizado a las muestras de calcita y anatasa. De la suspensión preparada se retiraron con una pipeta 3-4 ml de suspensión, y se distribuyeron sobre las diapositivas hasta lograr una película completamente uniforme, dejando secar el agua a temperatura ambiente. Posteriormente las placas fueron llevadas a la etapa de secado a 110°C con el fin de eliminar el agua residual, almacenándolas en un desecador, para evitar la absorción de humedad del ambiente que altere las viscosidades o tensiones superficiales de los líquidos de prueba a utilizar.

El montaje utilizado para la toma de datos consiste en una celda de vidrio con tapa esmerilada, diseñada con dos soportes para las diapositivas, uno de ellos ubicado a una altura media del recipiente y otro en el fondo del mismo. En el soporte superior se ubican las diapositivas de vidrio con la muestra durante una hora con el líquido de prueba en el recipiente cerrado, para establecer el equilibrio con los vapores del mismo a temperatura ambiente. Después de este tiempo, se sumergen las placas una a una en el soporte inferior, en contacto con el líquido de prueba, a una altura aproximada de 1 cm, registrando los tiempos de ascenso del reactivo. Todos los reactivos empleados fueron de calidad analítica.

Figura 11. Diagrama de flujo para pruebas de Caracterización Fisicoquímica

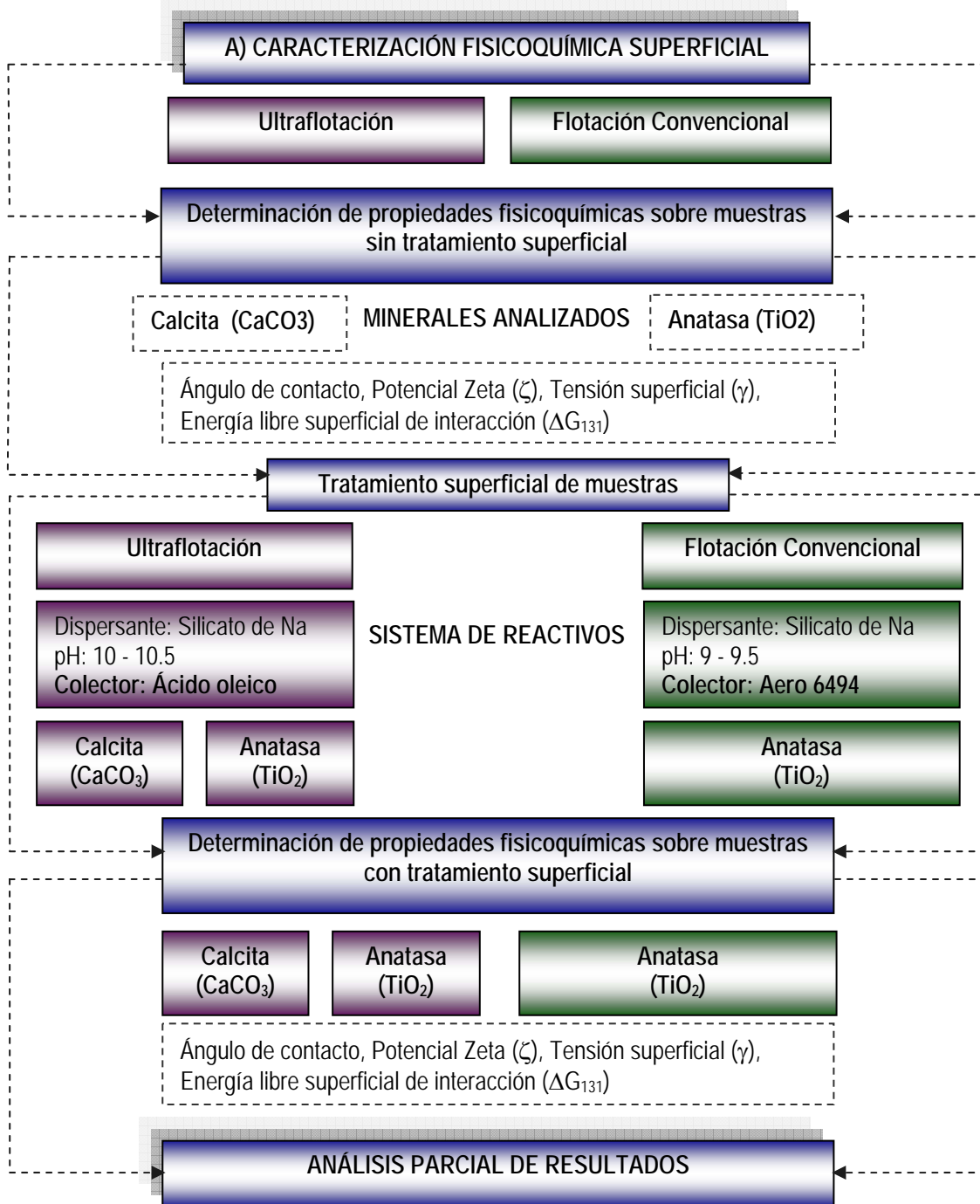
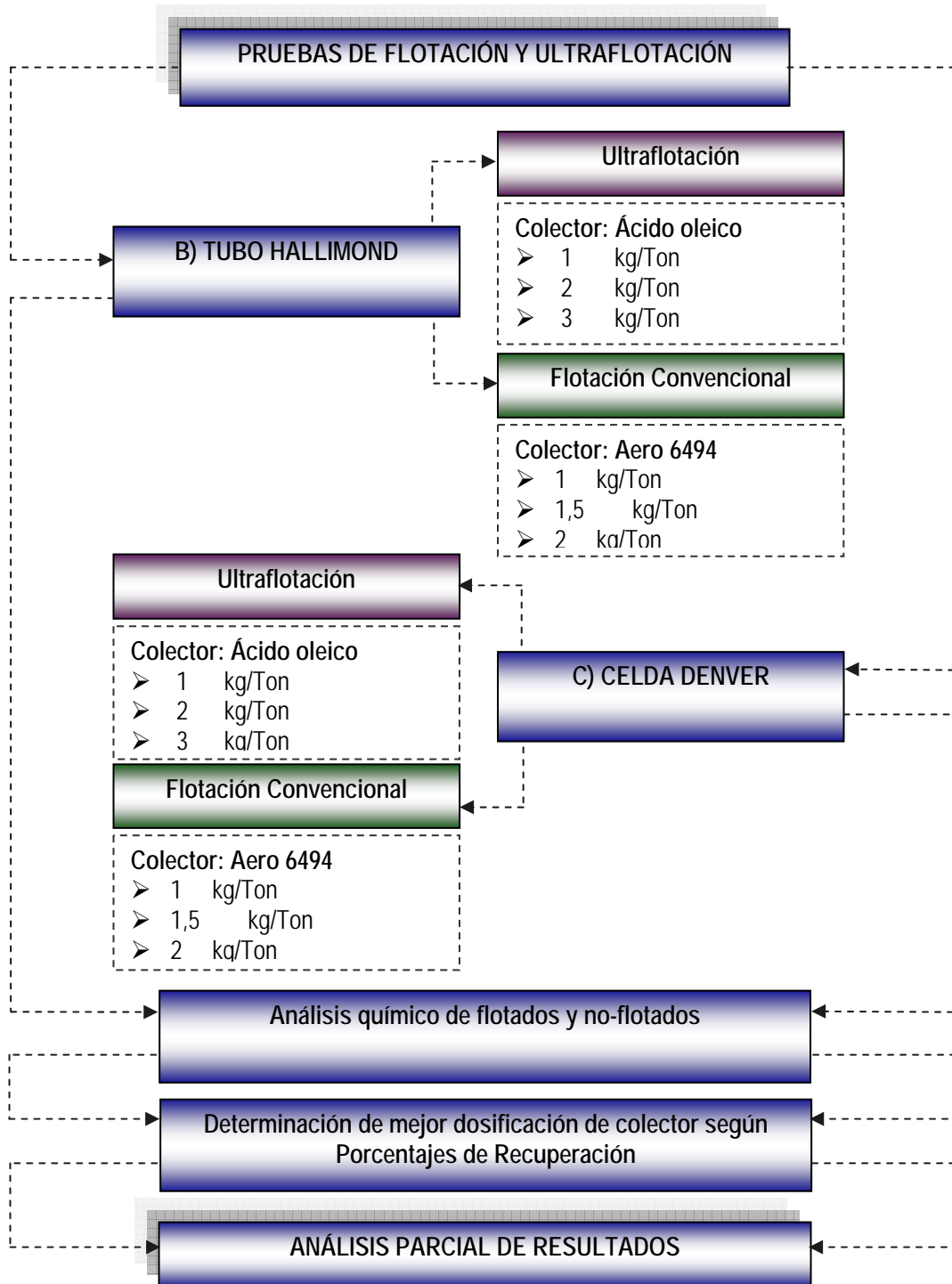


Figura 12. Diagrama de flujo para pruebas de Flotación



5.1.1.2 Tratamiento superficial de muestras

Se prepararon tres grupos de muestras con tratamiento superficial, y un cuarto grupo sometido a dispersión en ausencia de colector de flotación. Los dos primeros corresponden a la calcita y la anatasa tratadas por separado con los reactivos utilizados en la ultraflotación, y el tercer grupo de muestras corresponde a la anatasa tratada con los reactivos de flotación sin cargador. El objetivo del tratamiento superficial es reproducir el ambiente fisicoquímico y las condiciones reales a las cuales se verían sometidos los minerales en un proceso de flotación.

Tabla 3. Condiciones de tratamiento superficial de muestras de anatasa y calcita.

	ULTRAFLOTACIÓN		FLOTACIÓN
	Calcita	Anatasa	Anatasa
1) DISPERSANTE Silicato de sodio (SiO ₂ .Na ₂ O)	Dispersante: (0,1 % V/P) 30% sólidos pH: 10.5 t acond: 25 min.		Dispersante: (0,5 % V/P) 30% sólidos pH: 9 – 9,5 t acond: 30 min.
2) COLECTOR	Calcita	Anatasa	Anatasa
	ACIDO OLEICO t acond: 20 min.		AERO 6494 t acond: 20 min.
	Sin colector	Sin colector	Sin colector
	1 kg/Ton	1 kg/Ton	1 kg/Ton
	2 kg/Ton	2 kg/Ton	1,5 kg/Ton
	3 kg/Ton	3 kg/Ton	2 kg/Ton

Cada muestra fue preparada teniendo en cuenta la etapa de dispersión, el pH y dilución de la pulpa, las velocidades de agitación, el tipo y dosificación de reactivos y los tiempos de acondicionamiento tanto para la dispersión como para el contacto con el colector. Estas condiciones se fijaron para cada grupo de muestras, tomando como base los resultados obtenidos en proyectos desarrollados paralelamente a este^(37, 38), en los cuales se presentaron propuestas de beneficio para el mineral de interés, después de analizar las variables operativas. Los cambios fisicoquímicos se analizaron variando la concentración de colector como el reactivo surfactante principal que proporciona selectividad al proceso de beneficio. Por esto, se tomaron valores de concentración de colector mayores y menores a los reportados con mejor respuesta de recuperación para evaluar los cambios sufridos por los diferentes minerales. A continuación se presentan las condiciones de tratamiento superficial de las muestras, resumidas en la Tabla 3.

➤ **Calcita – Ultraflotación con Ácido oleico:**

Con muestras de 50 gr de calcita se prepararon pulpas a las condiciones de ultraflotación más favorables: 30% de sólidos, pH de 10.5 y silicato de sodio $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ como dispersante (1 kg/ton) con un período de acondicionamiento de 25 minutos. De esta etapa de dispersión se obtiene la muestra correspondiente al mineral sin tratamiento superficial con colector de flotación. A pesar de que se ha utilizado un acondicionamiento con silicato de sodio, este reactivo actúa como dispersante, pero el efecto a estudiar es el proporcionado por el colector de flotación, por lo tanto se aplicó esta etapa al mineral que se analizará sin tratamiento con el fin de que la única condición variable entre estas muestras y las posteriores sea la concentración de colector.

- *Preparación de colector:* Para una concentración de 1 kg/Ton se preparó una sal mezclando ácido oleico e hidróxido de amonio en una proporción 4:1 (gr/gr) en 100 ml de agua destilada, agitando la mezcla durante 15 minutos. Esta dosificación es la utilizada para 300 gr de mineral, y se aplica la misma proporción según el tamaño de la muestra y la concentración de colector a adicionar. Se preparó colector de ácido oleico a 1,2,3 kg/Ton para muestras de 50 gr.

La solución preparada como colector fue adicionada a la pulpa al concluir el tiempo de dispersión, manteniendo una agitación de 2000 rpm dando un período de acondicionamiento de 20 minutos. Las muestras se sometieron a centrifugación, filtración y secado a 110°C durante 24 horas para su uso posterior.

➤ **Anatasa – Ultraflotación con Ácido oleico:**

Con muestras de 50 gr de anatasa se prepararon pulpas similares a las de la calcita, ya que los dos minerales corresponden al mismo proceso. La etapa de dispersión se realizó igual y el colector de ácido oleico se preparó y adicionó como con las muestras de calcita, manteniendo los valores de pH y tiempos de acondicionamiento.

➤ **Anatasa – Flotación con Hidroxamato AERO 6494:**

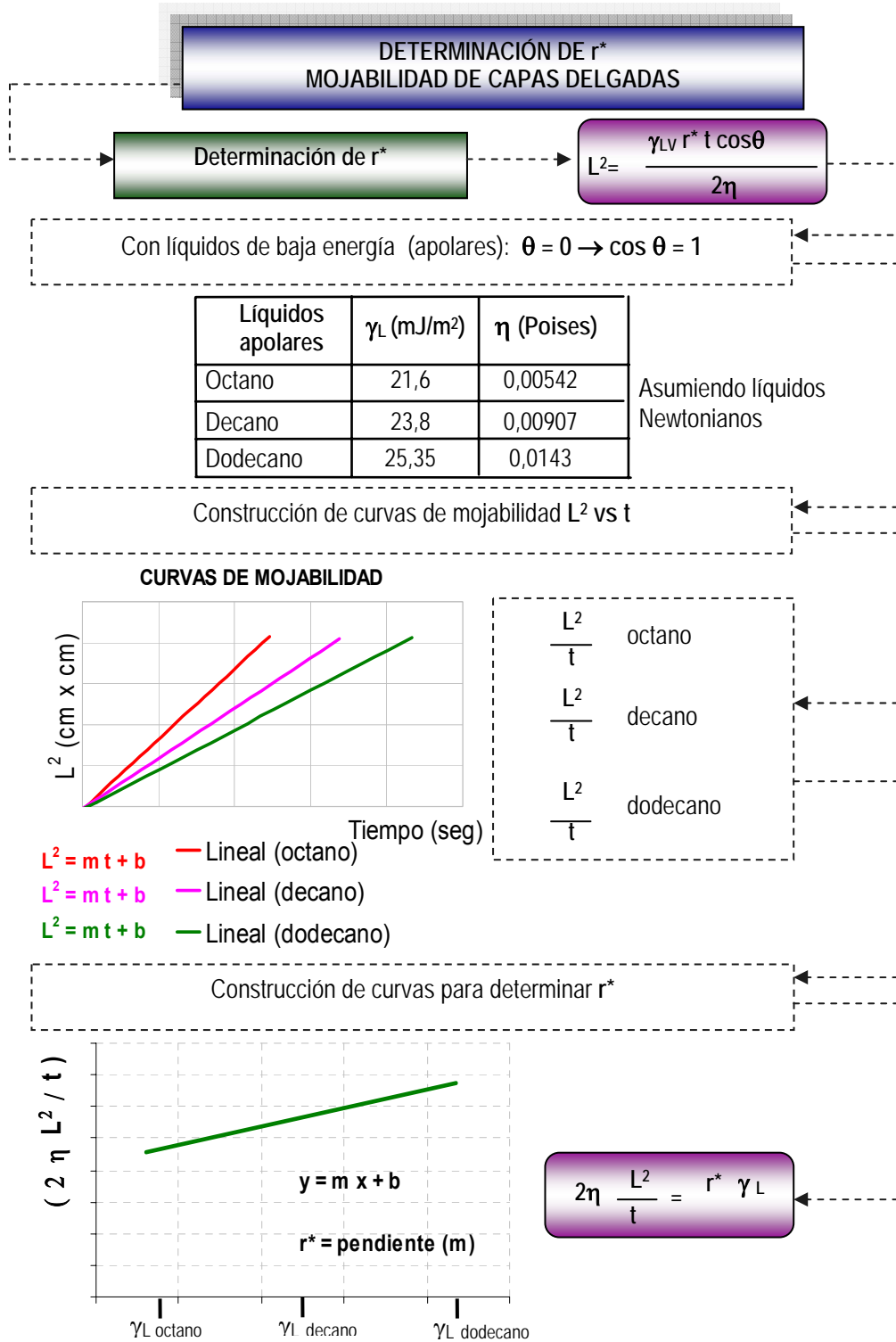
Una muestra de 50 gr de TiO_2 fue sometida a la etapa de dispersión con 0,5% (%P/V de mineral) de silicato de sodio $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ durante 30 minutos manteniendo un pH entre 9 y 9,5 ajustado con hidróxido de amonio. Después de la dispersión, se llevó la pulpa a una temperatura de 65°C y se adicionó el colector hidroxamato AERO 6494 (1, 1.5, 2 kg/Ton de mineral) manteniendo una velocidad de agitación de 2700 rpm durante 20 minutos para el acondicionamiento con el colector. Finalmente la muestra fue centrifugada, filtrada y secada a 110°C durante 24 horas.

5.1.1.3 Determinación de tamaño o radio medio de poro r^*

El tamaño de poro es el primer parámetro a determinar con el fin de reducir las incógnitas en la ecuación de Washburn, y tener como único valor desconocido el ángulo de contacto. Para esto se tiene en cuenta que el ángulo formado por una partícula sólida y un líquido de muy baja energía es de cero grados, comportándose como un medio totalmente mojabable sobre cualquier tipo de superficie; entre los líquidos que presentan este comportamiento, se encuentran los alcanos, que tienen un carácter altamente apolar.

La construcción de gráficas de mojabilidad permite obtener el valor de la relación L^2/t , y enseguida se determina el tamaño medio de poro graficando la recta que relaciona las tensiones superficiales de los líquidos de prueba con los demás factores de la ecuación de Washburn. Los líquidos apolares utilizados en esta etapa fueron octano, decano y dodecano, cuyos valores de tensión superficial y viscosidad se presentan en la Figura 13 resumiendo esquemáticamente la metodología desarrollada .

Figura 13. Procedimiento para determinación de r^* por “Mojabilidad de capas delgadas”



5.1.1.4 Determinación de Ángulo de contacto

Para la determinación de éste parámetro se acude de nuevo a la ecuación propuesta por Washburn⁽³⁰⁾ (ecuación [3.12]), teniendo en cuenta que el valor de r^* ha sido determinado siguiendo el procedimiento descrito en la sección anterior. Retomando la ecuación de interés, se observa que el ángulo de contacto aparece como único valor desconocido, ya que se conocen las viscosidades y tensiones superficiales de diferentes líquidos.

La marcha a seguir en esta etapa es similar a la desarrollada para determinar r^* , es decir, se construyen curvas de mojabilidad (L^2 vs t) para reemplazar este valor en la ecuación [3.12], calculando el ángulo de contacto en forma directa, teniendo en cuenta las características del líquido de prueba, que para nuestro interés corresponde al agua, ya que es el medio en el cual se lleva a cabo el proceso de flotación. Con el fin de calcular los valores de tensión superficial, como se explicará en secciones posteriores, se midió el ángulo de contacto formado por tres líquidos diferentes y cada muestra mineral (con y sin tratamiento superficial).

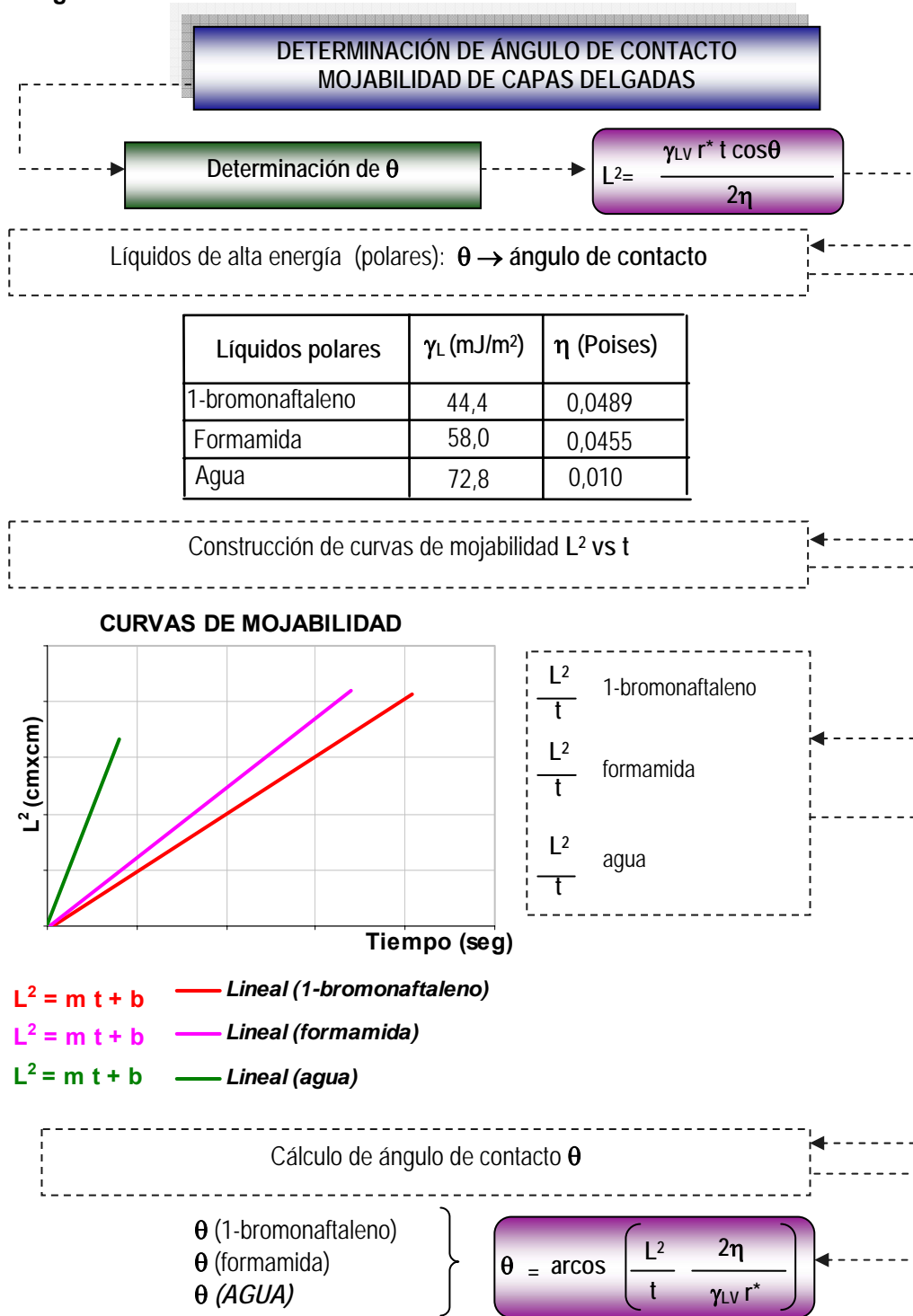
Los líquidos utilizados para este cálculo fueron 1-bromonaftaleno, formamida y agua, todos de carácter polar, cuyos valores de viscosidad y tensión superficial se presentan en la Tabla 4.

En la Figura 14 se presenta un esquema de la metodología seguida para el cálculo de este parámetro fisicoquímico.

Tabla 4. Valores de tensión superficial (mJ/m^2) y viscosidades (poises) de líquidos polares utilizados para medidas de ángulo de contacto.

Líquido	γ_L (mJ/m^2)	η (poises)
1-bromonaftaleno	44.4	0.0489
Formamida	58.0	0.0455
Agua	72.8	0.010

Figura 14. Procedimiento para determinación del ángulo de contacto por “Mojabilidad de capas delgadas”



5.1.2 Tensión superficial

Tomando en cuenta la aproximación presentada por Van Oss, Chaudhury y Good (OCG)⁽²⁷⁾, es posible determinar los componentes polares y apolares de la tensión superficial de un sólido (γ_s , γ_s^{LW} , γ_s^+ , γ_s^-) que interactúa con una fase líquida, si se conocen los componentes de tensión superficial de esta segunda fase (γ_L , γ_L^{LW} , γ_L^+ , γ_L^-). A continuación se presenta el procedimiento de cálculo de estas propiedades superficiales.

5.1.2.1 Determinación de los componentes de tensión superficial

Según Oss-Chaudry-Good (OCG)⁽²⁷⁾, existe una relación entre los componentes de tensión superficial de cada una de las fases involucradas en una interacción, y el ángulo de contacto formado entre ellas:

$$(1 + \cos\theta)\gamma_L = 2\left(\sqrt{\gamma_s^{LW}\gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+\gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_s^-\gamma_L^+} \right) \quad [5.1]$$

➤ γ_s^{LW} , γ_s^+ , γ_s^- : Como se observa en la anterior expresión, si se conoce el ángulo de contacto en la interfase, y todos los componentes de la tensión superficial del líquido (γ_L^{LW} , γ_L^+ , γ_L^-), el número de incógnitas de la ecuación se reduce a tres, correspondientes a los componentes de tensión superficial del sólido γ_s^{LW} , γ_s^+ , γ_s^- . Este es el motivo por el cual se determinó el ángulo de contacto para tres líquidos de prueba diferentes: 1-bromonaftaleno, formamida y agua. En la Tabla 5 se presentan los valores de los componentes apolares (γ_L^{LW}) y polares (γ_L^+ , γ_L^-) de tensión superficial para estos líquidos de prueba.

Reemplazando estos datos en la ecuación [5.1], se plantea un sistema de tres ecuaciones simultáneas cuya solución permite obtener el valor de las tres incógnitas: γ_s^{LW} , γ_s^+ , γ_s^- .

Tabla 5. Valores de los componentes de tensión superficial (mJ/m²) de líquidos polares utilizados para determinar componentes de tensión superficial de un sólido.

Líquido	γ_L	γ_L^{LW}	γ_L^{AB}	γ_L^+	γ_L^-
1-Bromonaftaleno	44.4	44.4	0	0	0
Formamida	58.0	39.0	19.0	2.28	39.6
Agua	72.8	21.8	51.0	25.5	25.5

- γ_s^{AB} : El componente polar de la tensión superficial está dado por interacciones (ácido-base) intermoleculares entre ácidos de Lewis (γ_i^+) y bases (γ_i^-) en la superficie.

$$\gamma_s^{AB} = 2 \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} \quad [5.2]$$

Conociendo cada uno de estos componentes γ_s^+ y γ_s^- , se determina el componente polar de la tensión superficial del sólido.

- γ_s : La energía superficial del sólido, γ_s , se determina teniendo en cuenta sus contribuciones de tipo polar y apolar:

$$\gamma_s = \gamma_s^{LW} + \gamma_s^{AB} = \gamma_s^{LW} + 2\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_s^-} \quad [5.3]$$

5.1.2.2 Determinación de la tensión interfacial

El cambio de energía libre interfacial presentado cuando dos superficies interactúan, se encuentra asociado con las tensiones superficiales de ambas fases, según la aproximación de (OCG)^(8-10,27):

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - 2 \left(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_L^+} \right) \quad [5.4]$$

Todos los valores presentados en la expresión anterior ya han sido calculados, por lo que se puede determinar la tensión interfacial de dos superficies en contacto, en términos de los componentes de tensión superficial de cada una de ellas.

5.1.3 Determinación del cambio de energía libre superficial de interacción de Gibbs

Una vez determinados los valores de la tensión superficial y sus componentes sobre una superficie sólida, se puede aplicar la correlación presentada por Van Oss^(9,27) para el cambio en la energía libre de Gibbs entre dos partículas idénticas 1 que se encuentren sumergidas en un líquido polar 3:

$$\Delta G_{131} = -2 \left[\sqrt{\gamma_1^{LW}} - \sqrt{\gamma_3^{LW}} \right]^2 - 4 \left[\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_3^+ \gamma_3^-} - \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_3^-} - \sqrt{\gamma_1^- \gamma_3^+} \right] \quad [5.5]$$

Así, es posible obtener datos termodinámicos de la energía libre de interacción ΔG_{131} , entre partículas idénticas (calcita-calcita o anatasa-anatasa) en el medio acuoso, utilizando los componentes de tensión superficial del agua y de cada mineral.

Como ya se mencionó, para sistemas en los cuales se da la interacción de dos partículas o entidades diferentes sumergidas en un medio polar, la ecuación de Van Oss^(9,27) permite determinar el cambio de energía ΔG_{132} :

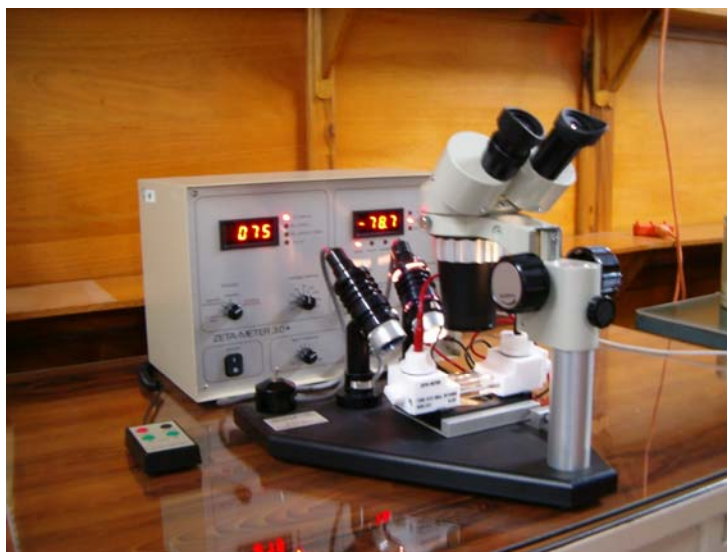
$$\Delta G_{132} = 2 \left(\begin{aligned} & \sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_3^{LW}} + \sqrt{\gamma_2^{LW} \gamma_3^{LW}} - \sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_2^{LW}} \\ & - \gamma_3^{LW} \sqrt{\gamma_3^+} \left(\sqrt{\gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_3^-} \right) \\ & + \sqrt{\gamma_3^-} \left(\sqrt{\gamma_1^+} + \sqrt{\gamma_2^+} - \sqrt{\gamma_3^+} \right) - \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+} \end{aligned} \right) \quad [5.6]$$

Esta expresión es aplicable al sistema de ultraflotación, en el cual se encuentran interactuando partículas de anatasa (1) y calcita (2), en el medio acuoso (3). Los componentes de tensión superficial del agua, pueden obtenerse en la literatura (ver Tabla 5).

5.1.4 Potencial Zeta (ζ) y Movilidad Electroforética

Las medidas de potencial zeta son hechas usando la técnica llamada microelectroforesis. Un microscopio de alta calidad es usado para observar cómodamente las partículas coloidales que se encuentran dentro de una cámara llamada celda (o célula) electroforética. Dos electrodos colocados en los extremos de la cámara son conectados a una fuente de poder, creándose un campo eléctrico que cruza la celda. Los coloides cargados migran en el campo y su movimiento y dirección están relacionados con su potencial zeta.

Figura 15. Fotografía del equipo Zeta-Meter 3.0+



El instrumento Zeta- Meter 3.0+ utilizado se obtuvo por medio de la compañía Zeta-Meter. Para la toma de cada medida se emplean aproximadamente 3 a 15 segundos, siendo necesario considerar un valor promedio de un número no inferior a ocho medidas. El equipo se acopla a un procesador y los datos registrados se observan y almacenan por medio de un software que muestra las condiciones de operación incluyendo cualquier cambio realizado durante la determinación. Finalmente, se obtiene un resumen estadístico

para cada medida, lo que permite analizar la dispersión de los datos y obtener resultados más confiables. En la Figura 15 se presenta el equipo Zeta-Meter 3.0+.

5.2 PRUEBAS DE FLOTACIÓN Y ULTRAFLOTACIÓN

Con el objetivo de relacionar los resultados obtenidos en las etapas de caracterización fisicoquímica, se realizaron pruebas de flotación en tubo Hallimond, celda Denver y columna de flotación, para evaluar la eficiencia de los dos procesos estudiados: flotación y ultraflotación. Como se mencionó en el numeral 5.1.1.2, el estudio de variables operativas para ambos procesos fue fijado a partir de estudios experimentales desarrollados paralelamente a este trabajo^(37,38). Para la realización de las pruebas de flotación se fijaron todas las variables, a excepción de la concentración de colector que fue la variable analizada en las pruebas de caracterización fisicoquímica.

Tabla 6. Condiciones de operación del proceso de dispersión

DISPERSIÓN		
Parámetro	Valor	Unidad
pH de pulpa	9 – 9,5	pH
Tiempo de dispersión	30	Min
Porcentaje de sólidos	30	%
Reactivo de dispersión	Silicato de sodio	SiO ₂ . Na ₂ O
Dosificación de dispersante	0,5	% V/P mineral
Reactivo para la modificación del pH	Hidróxido de amonio	NH ₄ OH
Velocidad de agitación	2700	rpm

Previamente a las pruebas de flotación el mineral fue sometido a procesos de dispersión y sedimentación, con el fin de disminuir los porcentajes de sílice. La caracterización del mineral y los productos de la flotación se presenta en el capítulo correspondiente a los resultados experimentales. En las Tablas 6 y 7 se describen los procesos de dispersión y sedimentación mencionados.

Tabla 7. Condiciones de operación del proceso de sedimentación

SEDIMENTACIÓN		
Parámetro	Valor	Unidad
pH de pulpa	9 – 9,5	pH
Tiempo de sedimentación	70	Min
Porcentaje de sólidos alimento	30	%
Porcentaje de sólidos suspendidos	23	%
Porcentaje de sólidos hundidos	72	%

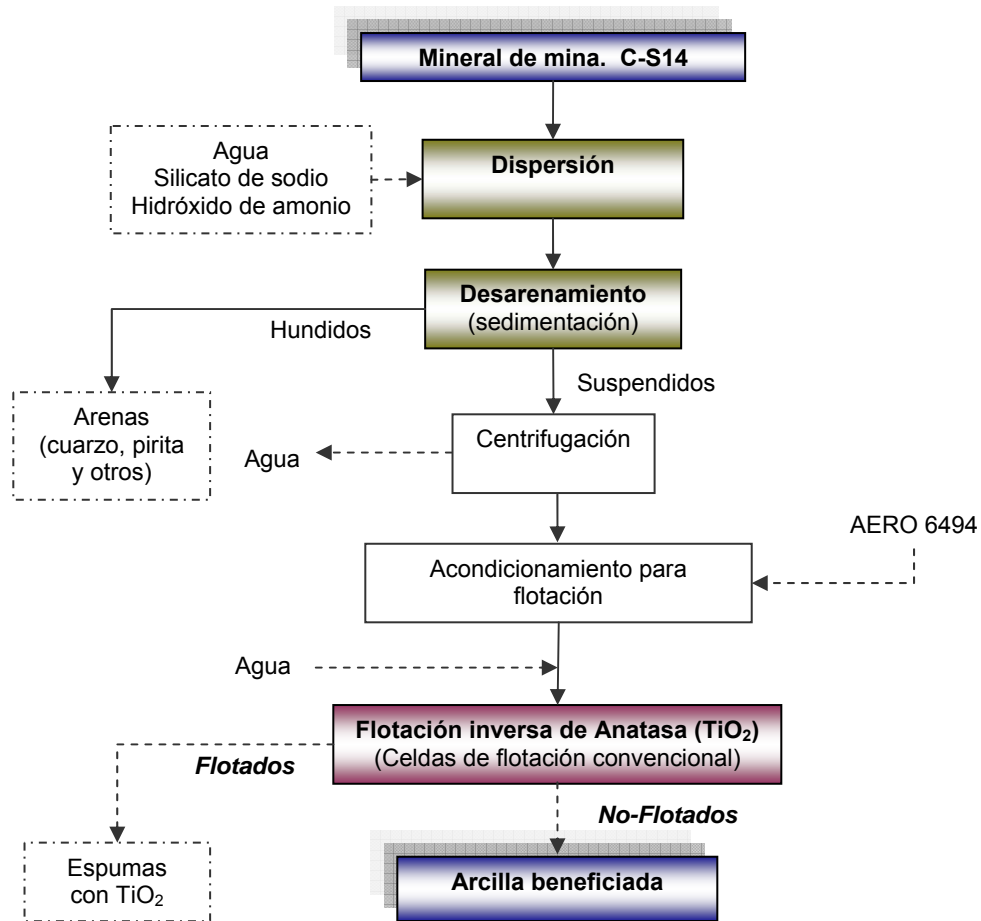
5.2.1. Flotación con Hidroxamatos

Los ensayos en la microcelda de flotación tubo Hallimond se llevaron a cabo con el fin de determinar las mejores condiciones en cuanto a la cantidad y tiempo de acondicionamiento de los reactivos empleados para la eliminación de impurezas de anatasa (TiO_2) presentes en el caolín. Posteriormente se reprodujeron estos mismos ensayos en una celda de flotación Denver para obtener resultados del proceso más cercanos a las condiciones reales de operación.

La metodología seguida para la realización de las pruebas de flotación inversa utilizando el colector hidroxamato AERO 6494 es la misma tanto para el tubo Hallimond como para la celda Denver, y consta de una etapa de acondicionamiento seguida de la etapa de flotación siendo en esta última donde radica la diferencia de los dos procesos.

El procedimiento empleado para la ejecución de los ensayos realizados en el estudio flotación se describen a continuación (RAGHAVAN, P., 2004) y en la Figura 16 se presentan estas operaciones de manera esquemática:

Figura 16. Esquema del sistema de beneficio evaluado a nivel de laboratorio, para flotación con AERO 6494.



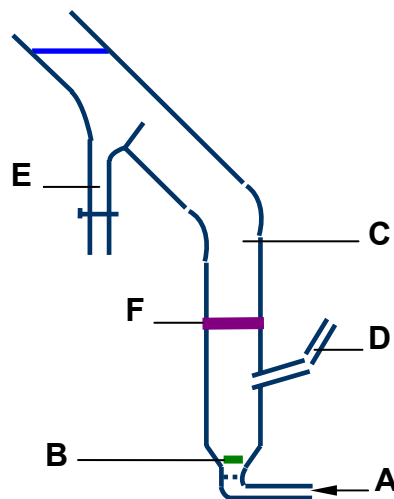
1. Preparación de la pulpa para la etapa de acondicionamiento. Reducción del contenido de líquido de la pulpa de suspendidos, procedente de sedimentación, mediante centrifugación.
2. Acondicionamiento del mineral centrifugado con la adición del reactivo de flotación. Esta etapa del proceso se realizó en el equipo Denver, mediante el uso del aspa de doble hélice.
3. Dilución de la pulpa ya acondicionada, hasta el porcentaje de sólidos del proceso de flotación.
4. Traspaso del mineral al dispositivo de flotación (celda de flotación del equipo Denver y Tubo Hallimond).

5. Flotación de las impurezas y recolección de pulpa de flotados y hundidos para su posterior análisis con el objetivo de determinar los porcentajes de remoción de anatasa.

5.2.1.1 Flotación en Tubo Hallimond

Las pruebas se realizaron en un tubo Hallimond, ya que este equipo permite realizar estudios básicos de un sistema de flotación. Se usaron muestras de 4 gramos de mineral proveniente de la etapa de acondicionamiento.

Figura 17. Esquema del Tubo Hallimond



En la Figura 17 se presenta un esquema de la microcelda utilizada.

El sistema cuenta con una entrada de aire (A) que pasa a través de un disco de vidrio sinterizado en el fondo de la celda. La agitación se consigue por medio de un agitador magnético (B). La muestra se coloca sobre el disco de vidrio sinterizado y una parte del licor de flotación es agregado a la muestra acondicionándola con los reactivos, durante un período de tiempo adecuado para posibilitar el contacto del mineral con el licor de flotación.

La flotación se lleva a cabo conectando el flujo de aire, teniendo en cuenta que el nivel de la celda de flotación (C) no baje para evitar un posible arrastre de partículas hidrofílicas, para lo cual se ingresa progresivamente licor de flotación por el conducto (D). El tiempo de flotación debe ser determinado dependiendo de la cantidad de muestra a ser estudiada y de la cantidad de producto a obtener. El mineral flotado se recoge en el conducto (E) y el mineral hundido es recogido una vez la celda ha sido desensamblada (F).

Las condiciones de operación de la etapa de flotación con hidroxamatos en la microcelda tubo Hallimond se resumen en la Tabla 8.

Tabla 8. Condiciones de operación del proceso de flotación inversa con AERO 6494 en Tubo Hallimond.

FLOTACIÓN		
Parámetro	Valor	Unidad
pH de pulpa de suspendidos	9 - 10	pH
Tiempo de acondicionamiento	20	min
Porcentaje de sólidos acondicionamiento	65	%
Reactivo de flotación	Ácido oleico	
Dosificación del reactivo	1	kg/Ton mineral
	2	
	3	
Temperatura de pulpa	65	°C
Veloc. agitación acondicionamiento	2500	rpm
Parámetro	Valor	Unidad
Tiempo de flotación	8	min
Porcentaje de sólidos para flotación	65	%
Flujo de aire	15	cc/min
Velocidad agitación para flotación	30	rpm

5.2.1.2 Flotación en Celda Denver

El mineral alimentado a esta la celda de flotación proviene de la etapa inicial de acondicionamiento descrita anteriormente. La metodología seguida para la realización de los ensayos de flotación, se presentan en las fotografías de la Figura 18.

Figura 18. Secuencia de etapas para la realización de pruebas de flotación con hidroxamatos.



a) Suspendidos sedimentación



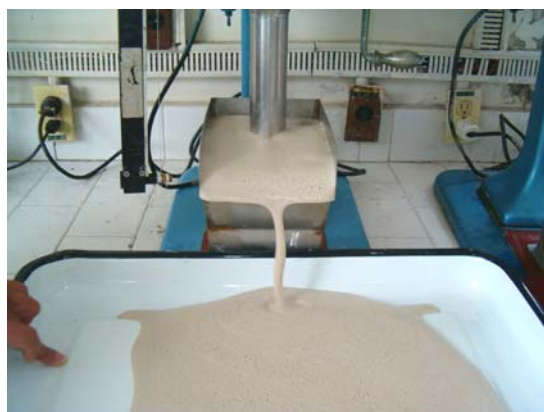
b) Equipo de centrifugación



c) Mineral centrifugado



d) Acondicionamiento del mineral centrifugado



e) Flotación inversa de las impurezas

Las condiciones de operación de la etapa de flotación con hidroxamatos se resumen en la Tabla 9.

Tabla 9. Condiciones de operación del proceso de flotación inversa con AERO 6494 en celda Denver.

FLOTACIÓN		
Parámetro	Valor	Unidad
pH de pulpa de suspendidos	9 – 9,5	pH
Tiempo de acondicionamiento	20	min
Porcentaje de sólidos acondicionamiento	65	%
Reactivo de flotación	AERO 6494	
Dosificación del reactivo	1,0 1,5 2,0 3,0	kg/Ton mineral
Temperatura de pulpa	65	°C
Veloc. agitación acondicionamiento	2500	rpm
Tiempo de flotación	12	min
Porcentaje de sólidos para flotación	30	%
Velocidad agitación para flotación	1500	Rpm

5.2.2 Ultraflotación con ácido oleico

La realización de estas pruebas comprendió procesos en celda Denver, columna de flotación y tubo Hallimond. Los resultados reportados en cuanto a la flotación en columna hacen parte de un trabajo de investigación ejecutado paralelamente a la actual investigación⁽³⁷⁾, y todas las variables operativas han sido fijadas a partir de experimentación preliminar.

A continuación se presenta la metodología seguida en la ejecución de los ensayos.

5.2.2.1 Ultraflotación en Tubo Hallimond

El mineral fue sometido a una etapa inicial de acondicionamiento de la cual se obtienen las muestras alimentadas a la microcelda tubo Hallimond.

En la Tabla 10 se especifican las condiciones de los ensayos. La cantidad de mineral portador y las variables operativas se escogieron a partir de los resultados arrojados por un estudio experimental del proceso y se indican a continuación.

5.2.2.2 Ultraflotación en Celda Denver

El mineral alimentado a la celda de flotación proviene de la etapa inicial de acondicionamiento descrita anteriormente.

Las características de los ensayos de flotación son similares a los desarrollados en el tubo Hallimond, variando solamente la escala de la prueba y la descripción de los mismos se presenta en la Tabla 11.

Tabla 10. Condiciones de operación del proceso de ultraflotación con ácido oleico en Tubo Hallimond.

ACONDICIONAMIENTO		
Parámetro	Valor	Unidad
pH de pulpa de suspendidos	10 - 10,5	pH
Tiempo de acondicionamiento	20	min
Porcentaje de sólidos acondicionamiento	20	%
Mineral cargador (CaCO ₃)	13	% (P/P)
Colector (ACIDO OLEICO)	0,5	kg/Ton mineral
	1	
	2	
	4	
Espumante (GENAPOL)	0,25	% (P/P)
Veloc. Agitación acondicionamiento	2500	rpm
ULTRAFLOTACIÓN		
Parámetro	Valor	Unidad
Caudal de aire	15	cc/min
Tiempo de flotación	8	min
Porcentaje de sólidos para flotación	23	%
Velocidad agitación para flotación	30	rpm

Tabla 11. Condiciones de operación del proceso de ultraflotación con ácido oleico en celda Denver.

ACONDICIONAMIENTO		
Parámetro	Valor	Unidad
pH de pulpa de suspendidos	10 - 10,5	pH
Tiempo de acondicionamiento	20	min
Porcentaje de sólidos acondicionamiento	30	%
Mineral cargador (CaCO ₃)	13	% (P/P)
Colector (ACIDO OLEICO)	1	kg/Ton mineral
	2	
	3	
Espumante (GENAPOL)	0,25	% (P/P)
Veloc. Agitación acondicionamiento	2500	rpm
ULTRAFLOTACIÓN		
Parámetro	Valor	Unidad
Tiempo de flotación	15	min
Porcentaje de sólidos para flotación	30	%
Velocidad agitación para flotación	1500	rpm

5.2.2.3 Ultraflotación en Columna de flotación

Según los resultados reportados en la etapa de ultraflotación en tubo Hallimond se fijó la concentración de colector y la dosificación de mineral cargador para este proceso. Las pruebas en columna de flotación tuvieron como finalidad determinar las variables operativas del sistema, y los resultados presentados son producto de un estudio experimental. El mineral fue sometido a procesos de dispersión y sedimentación iniciales y las condiciones de la prueba final se presentan en la Tabla 12.

Tabla 12. Condiciones de operación del proceso de ultraflotación con ácido oleico en columna de flotación.

ACONDICIONAMIENTO		
Parámetro	Valor	Unidad
pH de pulpa de suspendidos	10 - 10,5	pH
Tiempo de acondicionamiento	20	min
Porcentaje de sólidos acondicionamiento	23	%
Mineral cargador (CaCO ₃)	13	% (P/P)
Colector (ACIDO OLEICO)	2	kg/Ton mineral
Espumante (GENAPOL)	0,25	% (P/P)
Veloc. Agitación acondicionamiento	2500	rpm
ULTRAFLOTACIÓN		
Altura de la columna	1,12	metros
Caudal de aire	100 - 110	cc/min
Caudal de alimentación	23	cc/min
Relación bías (relación caudal de colas/caudal de alimentación) Q_T/Q_F	1,0	
Tiempo de flotación	8	min
Porcentaje de sólidos para flotación	23	%

6. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Siguiendo la metodología descrita en el capítulo 5, se presentarán los resultados experimentales en dos secciones principales. La primera corresponde a la caracterización fisicoquímica y los cambios ocurridos al manipular muestras de anatasa (TiO_2) y calcita (CaCO_3) variando las concentraciones de colector para los dos procesos a analizar: ultraflotación y flotación sin cargador. La segunda sección comprende los resultados obtenidos en las pruebas de flotación y ultraflotación con arcilla de caolín proveniente de la región de Oiba, Santander, para obtener finalmente una aproximación a la respuesta dada por el mineral ante los procesos de beneficio. En cada sección se presentarán los aspectos técnicos de las pruebas y la caracterización de los minerales utilizados.

6.1. DESCRIPCIÓN DE MUESTRAS Y REACTIVOS

Los minerales utilizados para el desarrollo de esta etapa son el mineral cargador del proceso de ultraflotación (CaCO_2) y la anatasa (TiO_2) que ocurre como impureza en el mineral caolinítico.

Para realizar las medidas de los diferentes parámetros fisicoquímicos, es necesaria la obtención de muestras de anatasa, ya que sobre esta impureza actuarán los colectores selectivamente. Inicialmente se desarrollaron ensayos de clasificación mediante operaciones de sedimentación/centrifugación teniendo en cuenta los tiempos de sedimentación de las especies mineralógicas presentes en el caolín a estudiar. Sin embargo, no fue posible separar satisfactoriamente la fracción de anatasa presente en el caolín mediante esta técnica, o mediante procedimientos físicos. Teniendo en cuenta la extensión de la marcha además de la poca eficiencia de separación de la fracción de interés, se optó por trabajar con muestras de anatasa sintética.

La anatasa se obtuvo de Degussa-Hüls, y es comercializada con el nombre P-25. Existen diversos proveedores que ofrecen dióxido de titanio particulado. Todos ellos han sido usados especialmente en pruebas fotocatalíticas, con resultados variables.

El Degussa P-25 es el dióxido de titanio que ha encontrado un uso más extendido, y puede advertirse que este material está constituido por partículas muy pequeñas, pero que la tendencia a la agregación de las mismas es elevada. El TiO_2 posee un diámetro de partículas individuales entre 30 y 90 nm, y el diámetro de los agregados formados en agua de conductividad 18 $\text{M}\Omega$ es de 700 nm.

Para el análisis de la variación de propiedades fisicoquímicas se utilizó como mineral cargador carbonato de calcio comercial (CaCO_3), obtenido a través de Laboratorios León S.A., Bucaramanga. Este mismo fue utilizado en las pruebas de ultraflotación en columna y en celda Denver. En la Tabla 13 se presentan los principales datos de caracterización química y propiedades físicas del mineral.

Tabla 13. Caracterización de Carbonato de calcio (CaCO_3)

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS	
Propiedad	Descripción
Color	Blanco
Humedad	Máximo 0,18 %
Densidad	2,76 gr/cm^3
Retención en Tamiz	Malla 325: 1%

Tabla 13. (Continuación). Caracterización de Carbonato de calcio (CaCO₃)

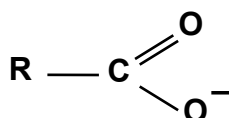
ANÁLISIS QUÍMICO	
Componente	% en peso
CaO	53,65 %
CaCO ₃	96,57 %
SiO ₂	1,52 %
Al ₂ O ₃	0,02 %
Fe ₂ O ₃	0,01 %
MgO	0,83 %
K ₂ O	0,02 %
P.P.C*	42,92 %
Insolubles Max	1,03 %

*Pérdidas por calcinación

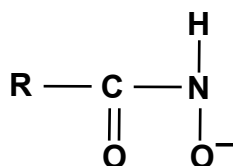
6.1.1 Reactivos para tratamiento superficial de muestras y flotación

Se utilizaron los reactivos correspondientes a los dos procesos de flotación estudiados. Estos son colectores aniónicos oxhidrúlicos con la siguiente fórmula estructural:

Ácido oleico para ultraflotación, perteneciente al grupo de los carboxilatos (ácidos grasos):



Hidroxamato para flotación sin cargador, perteneciente al grupo de los ácidos alquilhidroxámicos cuyo producto comercial se denomina AERO® 6494 Promoter.



Las propiedades de estos colectores se presentan en la Tablas 14 y 15, y han sido proporcionadas por los fabricantes, al igual que los demás reactivos utilizados en las pruebas de flotación presentados en la Tabla 16.

Tabla 14. Características del colector hidroxamato AERO® 6494 Promoter.

Propiedad	Descripción
Gravedad específica	0,92 a 25°C
Solubilidad en agua	Dispersable
Color	Amarillo
Temperatura de fusión	11 – 13°C
Temperatura de descomposición	85°C
Aspecto	Líquido
Principales componentes	% en peso
Butanol	10-20
Caprycil acid	1-4
Decanoic acid	1-4
Metanol	1,7

Tabla 15. Características del colector Ácido Oleico.

Propiedad	Descripción
Densidad relativa	0,9 – 0.906 g/cm ³
Solubilidad en agua	Dispersable
Color Gardener	4
Valor ácido	194 mínimo (mg KOH/g)
Ácidos grasos	93,5 mínimo
Viscosidad a 25°C	0,025-0,035 (Pa-s)
Contenido de humedad	0,1 máximo
Punto de inflamación	> 190°C
Índice de refracción a 25°C	1,46 – 1,47

Tabla 16. Características de reactivos para flotación

DISPERSANTE	
Silicato de sodio SiO₂Na₂O	
Propiedad	Descripción
Estado	Líquido
Textura	Fluida
Densidad	1,397 g/cm ³
Pureza	% Na ₂ O: 9,06% % SiO ₂ : 28,08%
Relación Na ₂ O:SiO ₂	1:3,0 – 1:3,15

Tabla 16. (Continuación). Características de reactivos para flotación

ESPUMANTE	
Genapol-lauril sulfato de sodio	
Propiedad	Descripción
Color abs 400 nm	0,176 máximo
Gravedad específica	1,041 – 1,050
Viscosidad a 25°C	200 máximo (cP)
Hierro	5 ppm
pH (10% acuoso)	6,5 – 7,5
% Activos (PM 382)	27,0 – 28,0
% Cloruros	0,4 máximo
Aceite libre	0,7 % máximo
Formaldehído	300 – 400 ppm

6.1.2 Reactivos para pruebas de “Mojabilidad de capas delgadas”

Todos los reactivos utilizados para estas medidas fueron de tipo analítico con altos porcentajes de pureza. Los líquidos polares y apolares con las propiedades utilizadas en los diferentes cálculos se presentan en la Tabla 17.

Tabla 17. Valores de los componentes de tensión superficial (mJ/m^2) y de viscosidades (poises) de los líquidos apolares y polares utilizados para medidas de mojabilidad.

Líquido	γ_L	γ_L^{LW}	γ_L^{AB}	γ_L^+	γ_L^-	η
Octano	21.6	21.6	0	0	0	0.00542
Decano	23.8	23.8	0	0	0	0.00907
Dodecano	25.35	25.35	0	0	0	0.01493
1-Bromonaftaleno	44.4	44.4	0	0	0	0.0489
Formamida	58.0	39.0	19.0	2.28	39.6	0.0455
Agua	72.8	21.8	51.0	25.5	25.5	0.010

6.2. CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA SUPERFICIAL DE CARBONATO DE CALCIO (CaCO₃) PARA ULTRAFLOTACIÓN

Se caracterizaron cuatro muestras de calcita, la primera correspondiente al mineral sometido a dispersión con silicato de sodio teniendo en cuenta el tiempo de acondicionamiento y el pH, pero sin adicionar colector, y las demás tratadas con diferentes concentraciones de colector de ácido oleico que corresponde al proceso de ultraflotación.

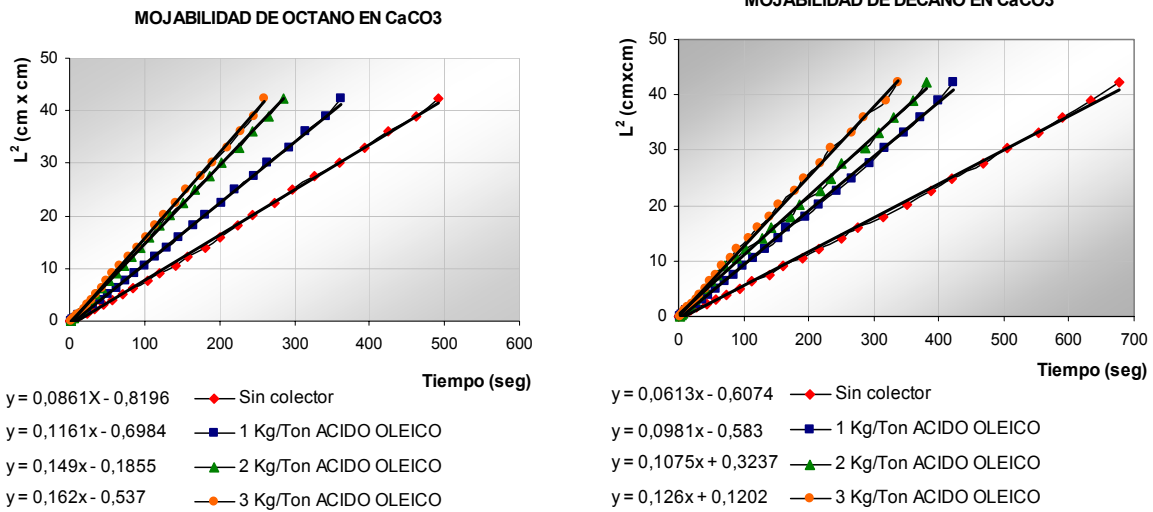
6.2.1 Tamaño medio de poro r*

El tamaño de poro depende de la distribución de tamaños de partícula (DTP). A continuación se presentan las curvas de mojabilidad obtenidas con líquidos apolares para la determinación de r*. Se presentan dos grupos de gráficas; las primeras (Figura 19) corresponden a los datos obtenidos con cada líquido de prueba (octano, decano, dodecano) y las segundas (Figura 20) muestran las líneas de tendencia para cada muestra de calcita.

6.2.1.1 Gráficas de mojabilidad de cada alcano sobre calcita (CaCO₃)

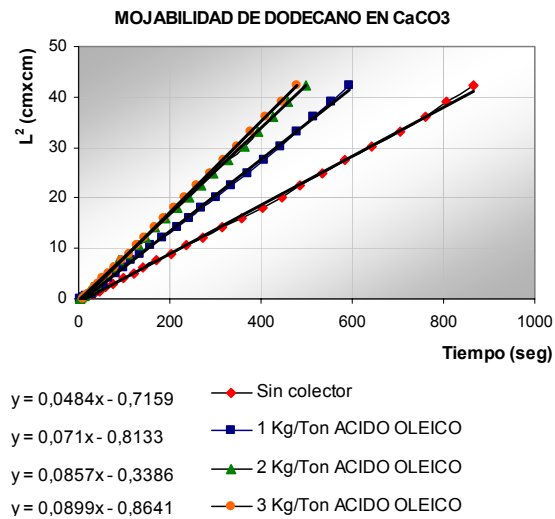
En las gráficas de la Figura 19 se muestran las lecturas realizadas en intervalos de distancia de 0,5 centímetros sobre las placas de vidrio. Todas las muestras fueron recubiertas totalmente por los líquidos de prueba. Se realizó un promedio de 3 a 6 lecturas para cada muestra dependiendo de la dispersión de los datos, y los resultados presentados corresponden al valor promedio. El tiempo de ascenso de los líquidos varió entre 4 y 15 minutos aproximadamente, dependiendo de las condiciones superficiales de la muestra y del líquido empleado en las lecturas.

Figura 19. Mojabilidad de alcanos sobre calcita. (a)Octano, (b)Decano, (c)Dodecano.



(a)

(b)

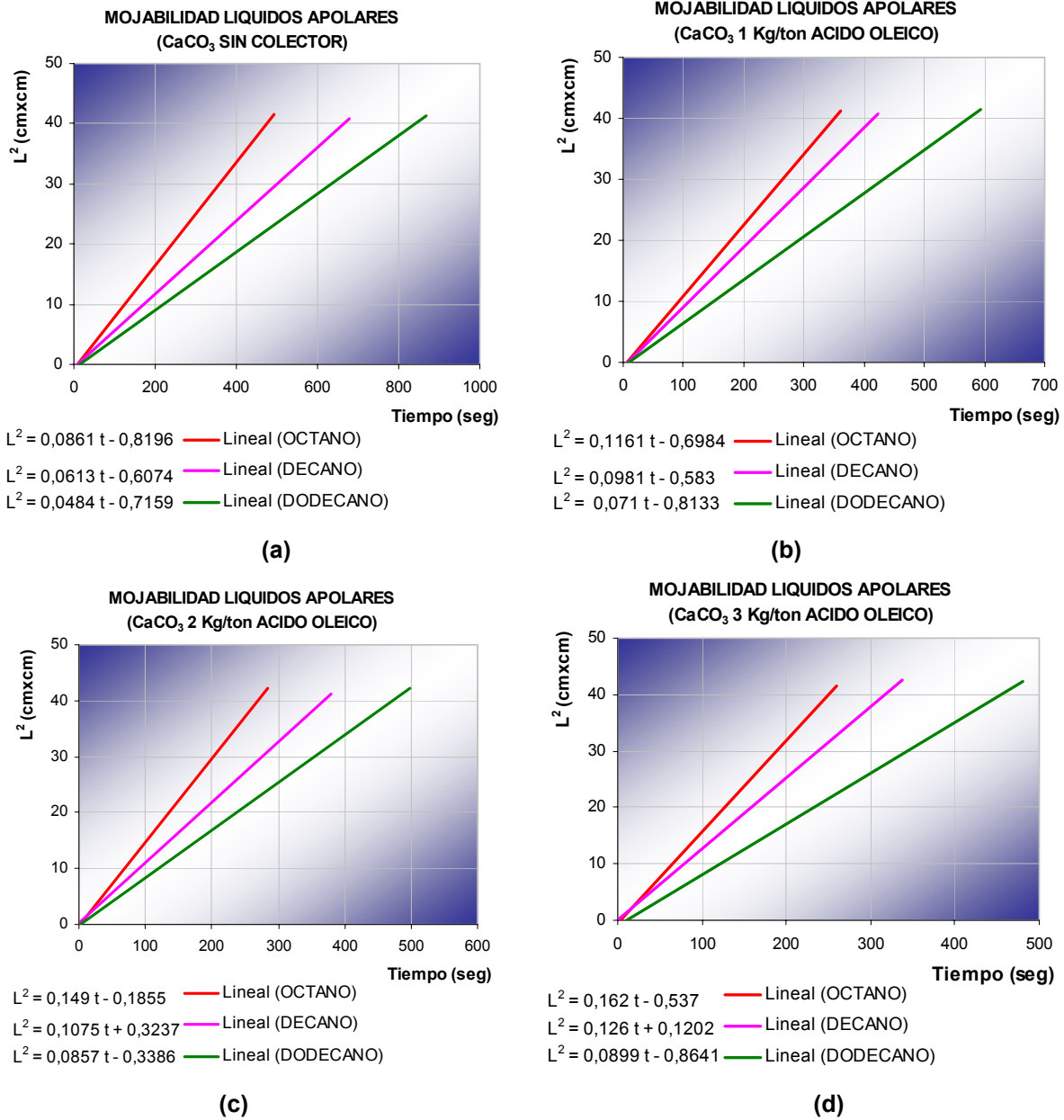


(c)

6.2.1.2 Líneas de tendencia de mojabilidad para muestras de calcita (CaCO₃) con líquidos apolares

El grupo de gráficas de la Figura 20 presenta las líneas de tendencia para la mojabilidad de CaCO₃. Todos los coeficientes de correlación R^2 obtenidos son mayores a 0.99, por lo que las ecuaciones obtenidas para las rectas se pueden considerar altamente confiables.

Figura 20. Líneas de tendencia de mojabilidad de alcanos sobre calcita. (a) Sin colector; Colector: ácido oleico: (b) 1 kg/ton de colector, (c) 2 kg/ton de colector, (d) 3 kg/ton de colector.



De las gráficas de mojabilidad obtenidas con líquidos de baja energía se obtuvieron los siguientes valores para L^2/t :

Tabla 18. Valores de L^2/t obtenidos para la calcita a partir de gráficas de mojabilidad con alcanos.

Mineral: Calcita (CaCO_3) Colector: Ácido oleico	Relación L^2/t Octano	Relación L^2/t Decano	Relación L^2/t Dodecano
Sin colector	0,0861	0,0613	0,0484
1 kg/ton de colector	0,1161	0,0981	0,071
2 kg/ton de colector	0,149	0,1075	0,0857
3 kg/ton de colector	0,162	0,126	0,0899

Retomando la ecuación de Washburn: $L^2 = \frac{\gamma_{LV} r^* t \cos\theta}{2\eta}$, con valor de $\cos\theta=1$ se tiene:

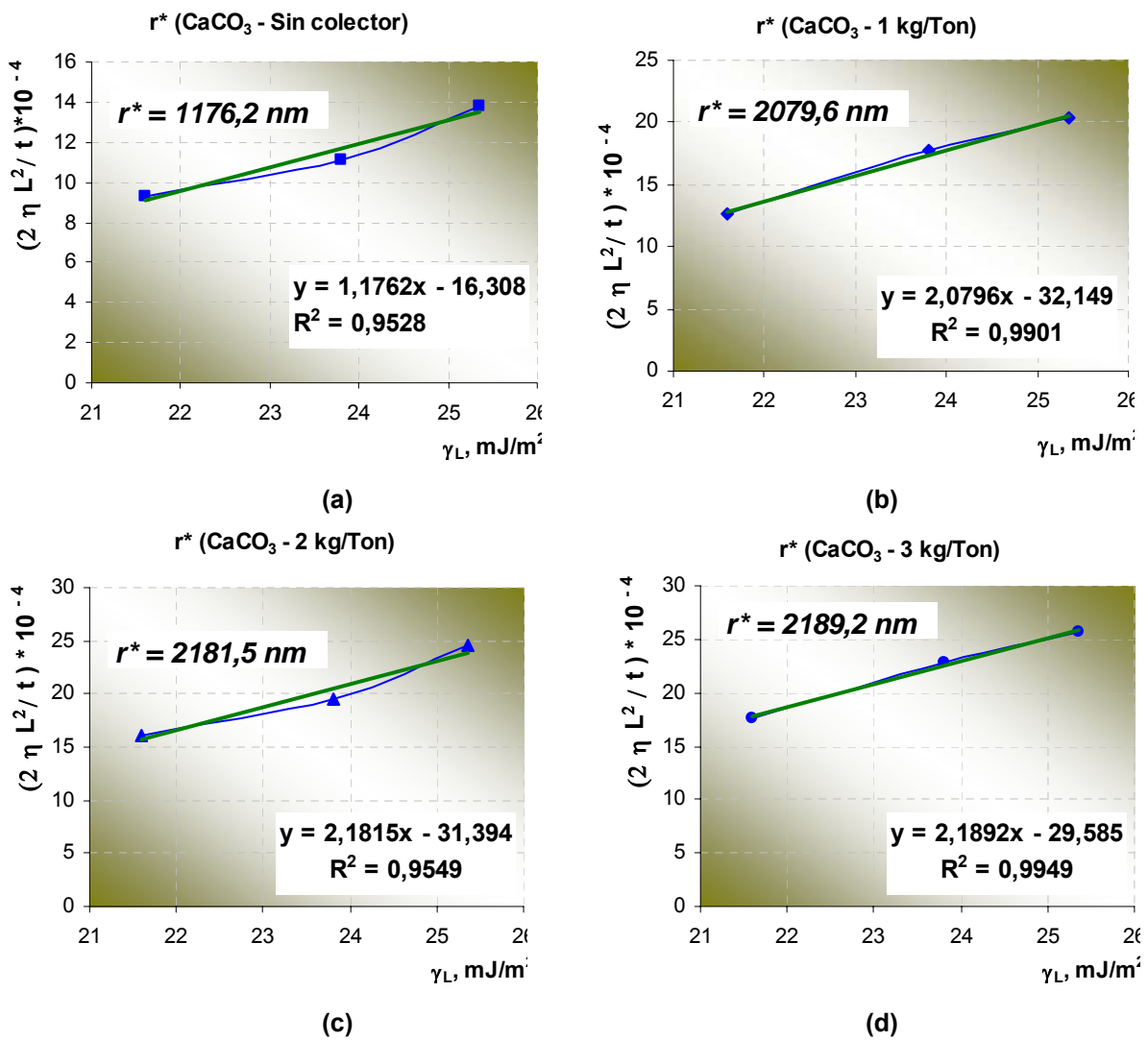
$$2\eta \frac{L^2}{t} = r^* \gamma_L \quad [6.1]$$

Los valores de viscosidad del octano, decano y dodecano se presentaron en la Tabla 17. Al reemplazar el valor de viscosidad de cada líquido y la relación L^2/t a la nueva forma de la ecuación se obtienen las gráficas cuya pendiente corresponde al tamaño medio de poro para cada muestra de mineral ensayado. En la Tabla 19 se presentan los valores obtenidos para la construcción de gráficas de determinación de r^* , y enseguida se presentan las rectas obtenidas (Figura 21).

Tabla 19. Datos obtenidos con muestras de calcita para la construcción de gráficas de r^* .

Muestras de CaCO_3	LIQUIDO	γ_L (poises)	$(2 \eta L^2 / t)$	$(2 \eta L^2 / t) \cdot 10^{-4}$
Sin colector	Octano	21,6000	0,000933324	9,3332
	Decano	23,8000	0,001111982	11,1198
	Dodecano	25,3500	0,00138424	13,8424
1 kg/ton de colector ÁCIDO OLEICO	Octano	21,6000	0,001258524	12,5852
	Decano	23,8000	0,001779534	17,7953
	Dodecano	25,3500	0,0020306	20,3060
2 kg/ton de colector ÁCIDO OLEICO	Octano	21,6000	0,00161516	16,1516
	Decano	23,8000	0,00195005	19,5005
	Dodecano	25,3500	0,00245102	24,5102
3 kg/ton de colector ÁCIDO OLEICO	Octano	21,6000	0,00175608	17,5608
	Decano	23,8000	0,00228564	22,8564
	Dodecano	25,3500	0,00257114	25,7114

Figura 21. Gráficas de determinación de r^* para muestras de calcita.



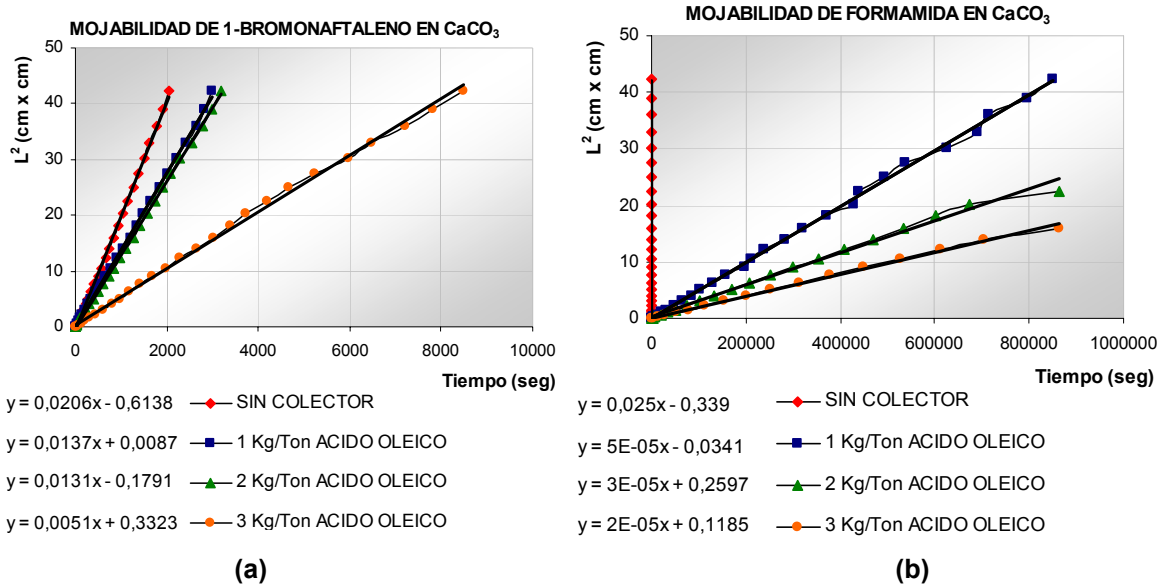
6.2.2 Determinación del Ángulo de contacto

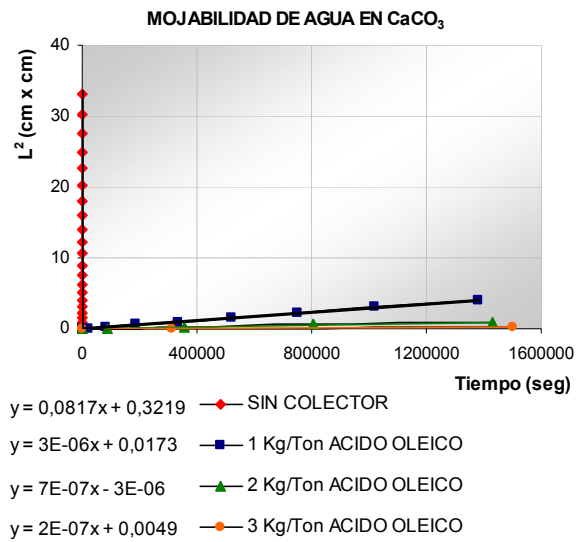
Este parámetro se determinó con tres líquidos de carácter polar: 1-bromonaftaleno, formamida y agua, con el fin de determinar posteriormente los componentes de tensión superficial.

6.2.2.1 Gráficas de mojabilidad de cada líquido polar sobre calcita (CaCO₃)

En las gráficas presentadas a continuación (Figura 22), se señalan las lecturas realizadas en intervalos de distancia de 0,5 centímetros sobre las placas de vidrio. Debido al carácter polar de los líquidos de prueba, no todas las muestras fueron recubiertas totalmente, en cuyo caso se finalizaron las lecturas en el momento en que no se observó ascenso adicional del reactivo. Se realizó un promedio de 3 a 6 lecturas para cada muestra dependiendo de la dispersión de los datos, y los resultados presentados corresponden al valor promedio. El tiempo de ascenso de los líquidos varió dependiendo de las condiciones superficiales de la muestra y de la polaridad del líquido utilizado.

Figura 22. Mojabilidad de líquidos polares sobre calcita. (a)1-bromonaftaleno, (b)Formamida, (c)Agua.



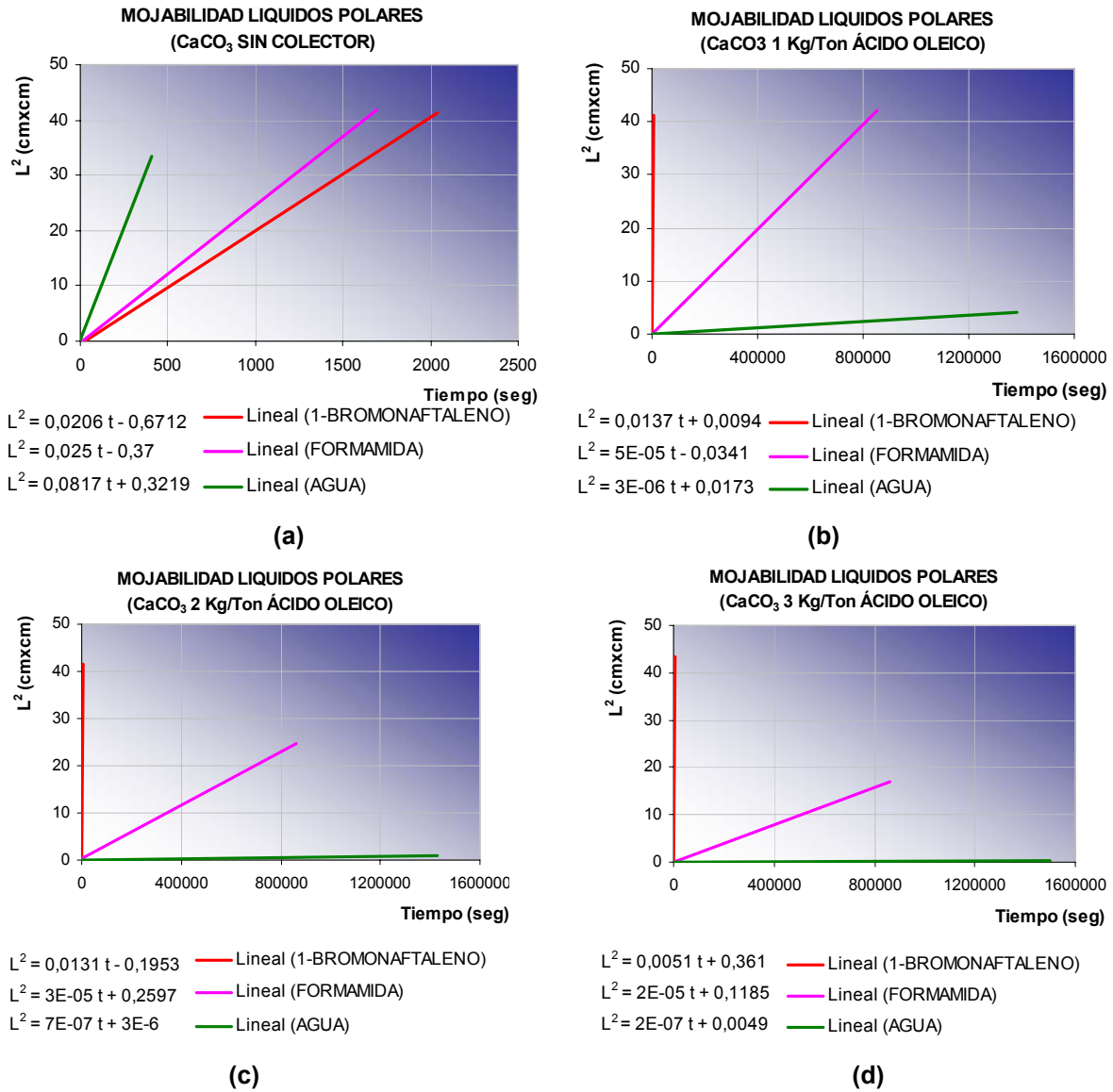


(c)

6.2.2.2 Líneas de tendencia de mojabilidad para muestras de calcita (CaCO₃) con líquidos polares

En esta sección se presentan las líneas de tendencia para la mojabilidad de los líquidos polares sobre cada muestra. Al igual que en el caso anterior, los coeficientes de correlación R^2 obtenidos son mayores a 0.99, por lo que la aproximación de cada recta a la ecuación es bastante confiable.

Figura 23. Líneas de tendencia de mojabilidad de líquidos polares sobre calcita. (a) Sin colector; Colector: ácido oleico: (b) 1 kg/ton de colector, (c) 2 kg/ton de colector, (d) 3 kg/ton de colector.



De las gráficas de mojabilidad obtenidas con líquidos polares o de alta energía se obtuvieron los valores L^2/t para ser reemplazados en la ecuación de Washburn, y calcular el ángulo de contacto para cada líquido de prueba sobre las muestras analizadas:

$$\theta = \arcsin \left(\frac{L^2}{t} \frac{2\eta}{\gamma_{LV} r^*} \right) \quad [6.2]$$

Retomando los valores presentados en la Tabla 17, que corresponden a las viscosidades y tensiones superficiales de los reactivos utilizados (1-bromonaftaleno, formamida y agua), junto con las relaciones L^2/t para cada uno de ellos, se calcula en forma directa el ángulo de contacto, como se presenta en la ecuación [6.2]. En la Tabla 20 se presentan los resultados obtenidos para valores de ángulo de contacto de cada líquido de prueba con cada muestra de calcita.

Tabla 20. Ángulo de contacto de líquidos polares sobre muestras de calcita sin tratamiento con colector y con tratamiento a diferentes concentraciones de ácido oleico.

CaCO₃ Sin colector		
1-bromonaftaleno	Formamida	Agua
$L^2/t= 0,0206$	$L^2/t= 0,025$	$L^2/t= 0,0817$
$\theta = 67,3077$	$\theta=70,7423$	$\theta=78,9989$
CaCO₃ (1 Kg/Ton) Ácido oleico		
1-bromonaftaleno	Formamida	Agua
$L^2/t= 0,0137$	$L^2/t= 5*10^{-5}$	$L^2/t= 3*10^{-6}$
$\theta = 81,6563$	$\theta=89,9786$	$\theta=89,9997$
CaCO₃ (2 Kg/Ton) Ácido oleico		
1-bromonaftaleno	Formamida	Agua
$L^2/t= 0,0131$	$L^2/t= 3*10^{-5}$	$L^2/t= 7*10^{-7}$
$\theta = 82,3990$	$\theta= 89,9877$	$\theta= 89,99994$
CaCO₃ (3 Kg/Ton) Ácido oleico		
1-bromonaftaleno	Formamida	Agua
$L^2/t= 0,0051$	$L^2/t= 2*10^{-5}$	$L^2/t= 2*10^{-7}$
$\theta = 87,0586$	$\theta= 89,9918$	$\theta= 89,99998$

6.2.3 Tensión superficial

6.2.3.1 Componentes de tensión superficial del sólido

Los componentes de tensión superficial se relacionan con el ángulo de contacto según la expresión propuesta por Oss-Chaudry-Good (OCG) ⁽²⁷⁾, según la Ecuación [5.1] presentada en la sección 5.1.2.1. Con base en los valores del ángulo de contacto entre las muestras de calcita y los tres líquidos de prueba, y los componentes polares y apolares de la tensión superficial de cada uno de ellos (γ_L^{LW} , γ_L^+ , γ_L^-), presentados en la Tabla 17, se construyó el sistema de tres ecuaciones simultáneas reemplazando esos

datos en la ecuación [6.3]. A continuación se presentan las ecuaciones obtenidas y los resultados para los componentes de tensión superficial de cada muestra sólida de calcita (CaCO_3) (ver Tabla 21).

Tabla 21. Ecuaciones formuladas y valores obtenidos para los componentes γ_s^{LW} , γ_s^+ y γ_s^- de muestras de calcita. (B=1-bromonaftaleno, F=formamida, A=agua)

CaCO₃ Sin colector	L	$\gamma_s^{\text{LW}}, \gamma_s^+, \gamma_s^-$ (mJ/m²)
$(1+\text{COS}(67,3077)) 44,4 = 2 [(44,40 * \gamma_s^{\text{LW}})^{1/2} + (0 * \gamma_s^+)^{1/2} + (0 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	B	$\gamma_s^{\text{LW}}=21,44$
$(1+\text{COS}(70,7423)) * 58 = 2 [(39 * \gamma_s^{\text{LW}})^{1/2} + (39,6 * \gamma_s^+)^{1/2} + (2,28 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	F	$\gamma_s^+=0,4560$
$(1+\text{COS}(78,9989)) * 72,8 = 2 [(21,8 * \gamma_s^{\text{LW}})^{1/2} + (25,5 * \gamma_s^+)^{1/2} + (25,5 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	A	$\gamma_s^-=13,2610$
CaCO₃ (1 Kg/Ton) Ácido oleico		
$(1+\text{COS}(81,6563)) 44,4 = 2 [(44,40 * \gamma_s^{\text{LW}})^{1/2} + (0 * \gamma_s^+)^{1/2} + (0 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	B	$\gamma_s^{\text{LW}}=14,64$
$(1+\text{COS}(89,9786)) * 58 = 2 [(39 * \gamma_s^{\text{LW}})^{1/2} + (39,6 * \gamma_s^+)^{1/2} + (2,28 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	F	$\gamma_s^+=0,0079$
$(1+\text{COS}(89,9997)) * 72,8 = 2 [(21,8 * \gamma_s^{\text{LW}})^{1/2} + (25,5 * \gamma_s^+)^{1/2} + (25,5 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	A	$\gamma_s^-=14,1347$
CaCO₃ (2 Kg/Ton) Ácido oleico		
$(1+\text{COS}(82,3990)) 44,4 = 2 [(44,40 * \gamma_s^{\text{LW}})^{1/2} + (0 * \gamma_s^+)^{1/2} + (0 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	B	$\gamma_s^{\text{LW}}=14,36$
$(1+\text{COS}(89,9877)) * 58 = 2 [(39 * \gamma_s^{\text{LW}})^{1/2} + (39,6 * \gamma_s^+)^{1/2} + (2,28 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	F	$\gamma_s^+=0,0048$
$(1+\text{COS}(89,99994)) * 72,8 = 2 [(21,8 * \gamma_s^{\text{LW}})^{1/2} + (25,5 * \gamma_s^+)^{1/2} + (25,5 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	A	$\gamma_s^-=14,1271$
CaCO₃ (3 Kg/Ton) Ácido oleico		
$(1+\text{COS}(82,3990)) 44,4 = 2 [(44,40 * \gamma_s^{\text{LW}})^{1/2} + (0 * \gamma_s^+)^{1/2} + (0 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	B	$\gamma_s^{\text{LW}}=12,31$
$(1+\text{COS}(89,9877)) * 58 = 2 [(39 * \gamma_s^{\text{LW}})^{1/2} + (39,6 * \gamma_s^+)^{1/2} + (2,28 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	F	$\gamma_s^+=0,0538$
$(1+\text{COS}(89,99994)) * 72,8 = 2 [(21,8 * \gamma_s^{\text{LW}})^{1/2} + (25,5 * \gamma_s^+)^{1/2} + (25,5 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	A	$\gamma_s^-=13,9300$

A partir de los valores obtenidos se determina el componente polar de la tensión superficial γ_s^{AB} y la energía superficial total del sólido γ_s , aplicando las ecuaciones [5.2] y [5.3] presentadas en la sección 5.1.2.1; obteniéndose los valores presentados en la Tabla 22.

Tabla 22. Tensión superficial de muestras de calcita con y sin tratamiento superficial usando ácido oleico como colector.

Muestras de calcita	γ_s^{LW} (mJ/m ²)	γ_s^{AB} (mJ/m ²)	γ_s (mJ/m ²)
CaCO ₃ sin colector	21,32	4,90	26,22
CaCO ₃ : 1 kg/Ton ácido oleico	14,56	0,59	15,14
CaCO ₃ : 2 kg/Ton ácido oleico	14,23	0,27	14,50
CaCO ₃ : 3 kg/Ton ácido oleico	12,27	1,77	14,04

6.2.3.2 Tensión interfacial

El cambio de tensión interfacial^(8-10,27) para la interacción de las muestras minerales con el medio acuoso se determinó con base en las tensiones superficiales de ambas fases, y los componentes de la tensión superficial del sólido y del líquido (agua) mediante la ecuación [5.4] de la sección 5.1.2.2.

En la Tabla 23 se muestran los resultados obtenidos con ese procedimiento.

Tabla 23. Tensión interfacial en la interface calcita/agua (mJ/m²) para muestras de mineral (CaCO₃) con diferente tratamiento superficial de ácido oleico.

Fase sólida: Calcita Colector: ácido oleico	γ_s	γ_s^{LW}	γ_s^+	γ_s^-	γ_{SL} (CaCO ₃ /H ₂ O)
CaCO ₃ sin colector	26,22	21,32	0,452	13,27	12,3231
CaCO ₃ : 1 kg/Ton	15,14	14,56	0,006	14,13	13,5672
CaCO ₃ : 2 kg/Ton	14,50	14,23	0,001	14,11	13,7804
CaCO ₃ : 3 kg/Ton	14,04	12,31	0,056	13,93	14,0414
Fase líquida: Agua	γ_L	γ_L^{LW}	γ_L^+	γ_L^-	
H ₂ O	72.8	21.8	25.5	25.5	

6.2.4 Cambio de energía libre superficial de interacción de Gibbs (ΔG_{131})

Una vez determinados los valores de la tensión superficial y sus componentes sobre una superficie sólida, se calculó el cambio en la energía libre de Gibbs entre dos partículas idénticas de calcita (₁) sumergidas en medio acuoso (₃) mediante la correlación

presentada por Van Oss^(27,32) (Ecuación [5.5] de la sección 5.1.3), obteniéndose los resultados que se muestran en la Tabla 24.

Tabla 24. Cambio de energía libre superficial de interacción de Gibbs ΔG_{131} (mJ/m²) para partículas de calcita (CaCO₃) con diferente tratamiento superficial. Colector: ácido oleico.

Fase sólida: Calcita Colector: ácido oleico	γ_s	γ_s^{LW}	γ_s^+	γ_s^-	ΔG_{131} (mJ/m ²) (1): CaCO ₃ (3): H ₂ O
CaCO ₃ sin colector	26,22	21,32	0,452	13,27	-24,65
CaCO ₃ : 1 kg/Ton	15,14	14,56	0,006	14,13	-30,28
CaCO ₃ : 2 kg/Ton	14,50	14,23	0,001	14,11	-28,99
CaCO ₃ : 3 kg/Ton	14,04	12,31	0,056	13,93	-28,08
Fase líquida: Agua	γ_L	γ_L^{LW}	γ_L^+	γ_L^-	
H ₂ O	72.8	21.8	25.5	25.5	

6.2.5 Potencial Zeta (ζ) y Movilidad Electroforética

Las curvas de potencial Potencial Zeta (ζ) y Movilidad Electroforética se construyeron utilizando medio acuoso como electrolito, con el fin de acercarse al ambiente real en el que se encontrarán las partículas durante la flotación. Se utilizó agua desionizada para todas las medidas realizadas con el fin de disminuir la interferencia de otros iones en la solución. El pH de cada muestra fue ajustado con NH₄OH ó HCl. Se evaluaron las mismas muestras de calcita que se utilizaron para las medidas de ángulo de contacto y energía libre superficial.

El software acoplado al equipo Zeta- Meter 3.0+ permitió obtener un registro estadístico de la variación de los datos obtenidos para cada lectura y se tomaron aproximadamente diez lecturas por muestra, por duplicado. A continuación se presentan las gráficas obtenidas para mineral de calcita en ausencia de colector y a diferentes dosificaciones del mismo (ver Figuras 24 y 25).

Figura 24. Gráficas de potencial Zeta (ζ) para muestras de calcita (CaCO_3) con diferente condición superficial. 24-6.2.5

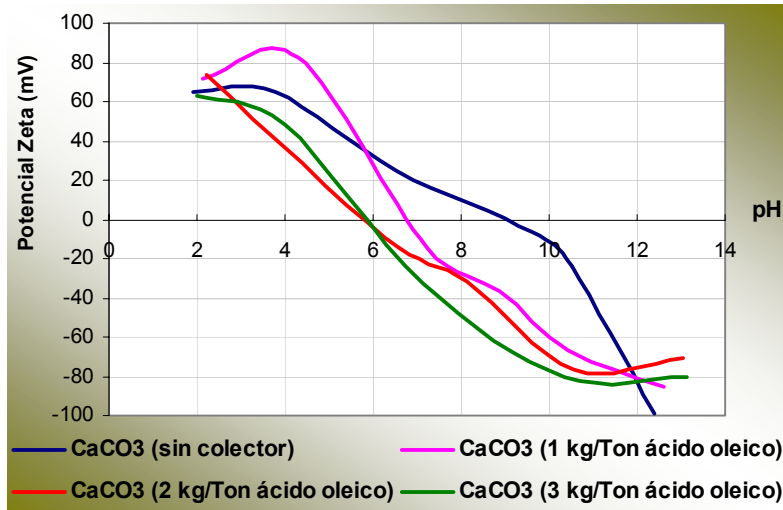
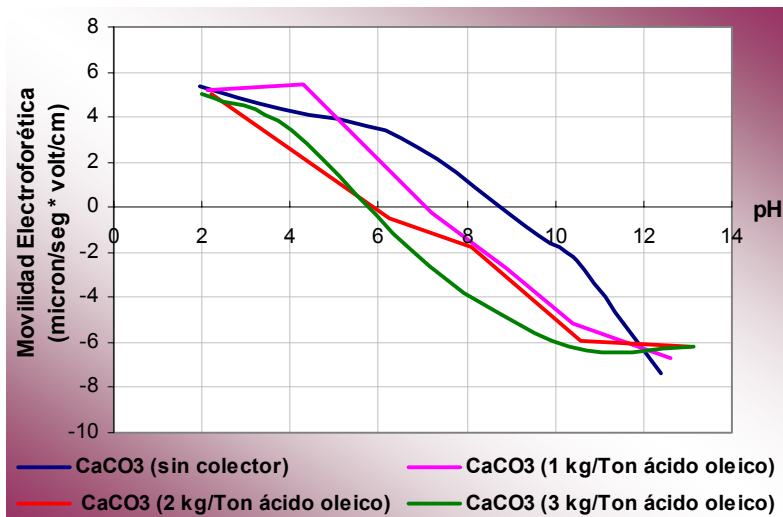


Figura 25. Gráficas de movilidad electroforética para muestras de calcita (CaCO_3) con diferente condición superficial.



6.3. CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA SUPERFICIAL DE ANATASA (TiO₂) PARA ULTRAFLOTACIÓN

De manera similar a la caracterización de la calcita, se caracterizaron cuatro muestras de anatasa. La primera corresponde al mineral sometido a dispersión con silicato de sodio teniendo en cuenta todas las variables operativas como son el tiempo de acondicionamiento y el pH, pero sin adicionar colector. Las demás fueron tratadas con diferentes concentraciones de colector de ácido oleico usado en el proceso de ultraflotación. Los datos de caracterización obtenidos con la muestra sin colector servirán para analizar el cambio en las diferentes propiedades fisicoquímicas tanto para el proceso de ultraflotación como para la flotación con hidroxamatos.

Los resultados obtenidos con este mineral se presentarán de manera resumida, dado que los detalles relacionados con cada procedimiento fueron explicados en la sección 6.2 y la metodología de caracterización es la misma con cada tipo de mineral.

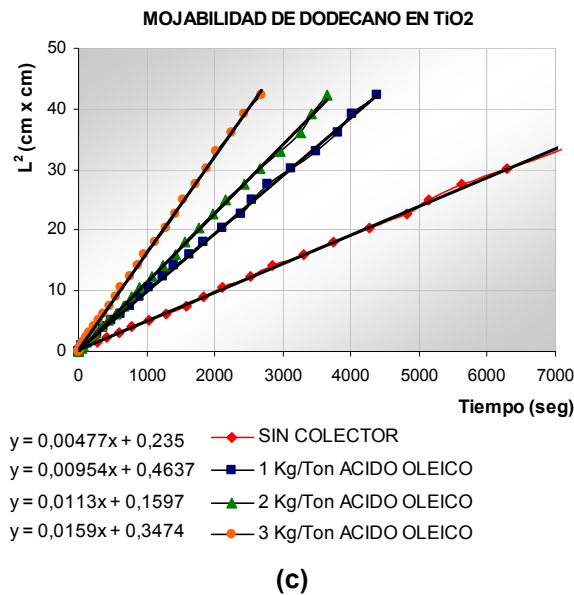
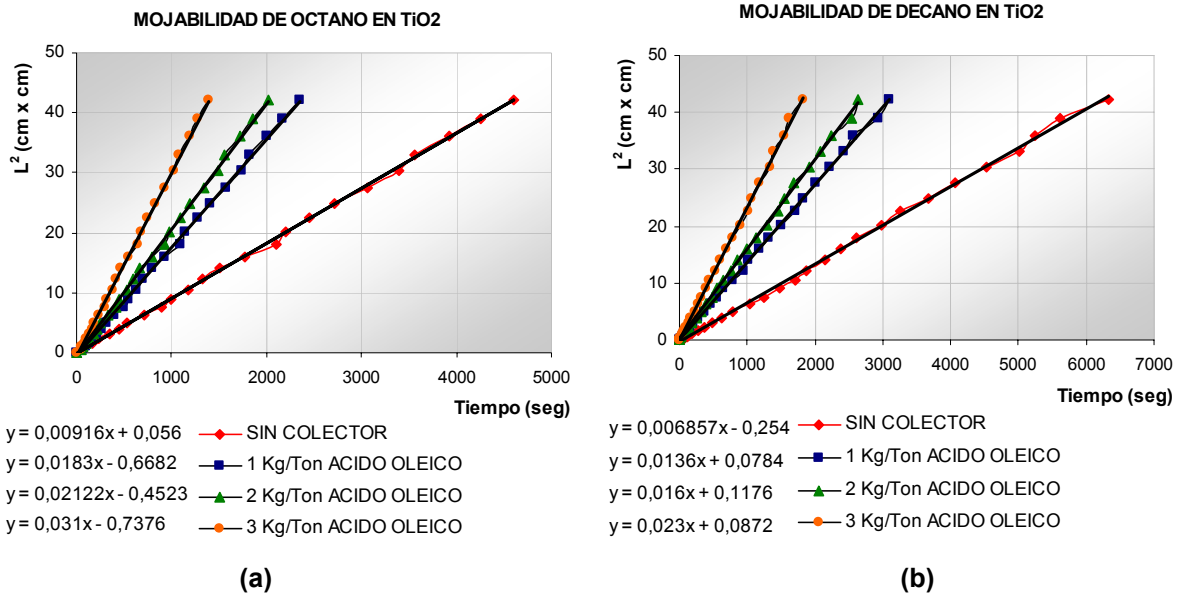
6.3.1 Tamaño medio de poro r^*

A continuación se presentan las curvas de mojabilidad obtenidas con líquidos apolares para la determinación de r^* en muestras de anatasa (TiO₂).

6.3.1.1 Gráficas de mojabilidad de cada alcano sobre anatasa (TiO₂) sin tratamiento con colector y con tratamiento para ultraflotación

Para la construcción de estas gráficas se realizó un promedio de 3 a 6 lecturas para cada muestra, y los resultados presentados corresponden al valor promedio. El tiempo de ascenso de los líquidos varió según las condiciones superficiales de la muestra y el líquido empleado en las lecturas.

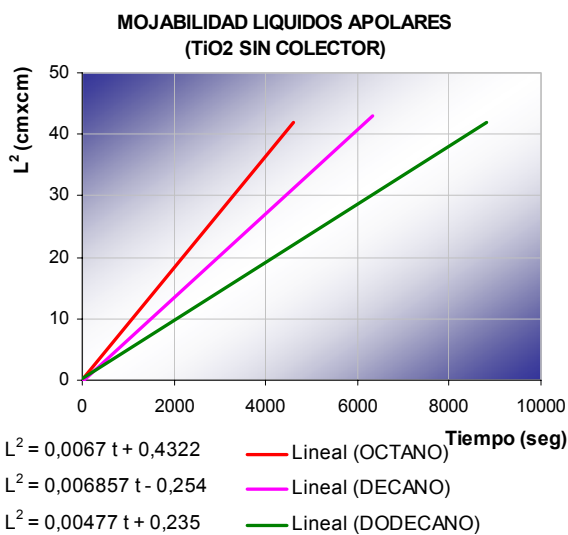
Figura 26. Mojabilidad de alcanos sobre anatasa sin colector y con colector para ultraflotación. (a)Octano, (b)Decano, (c)Dodecano.



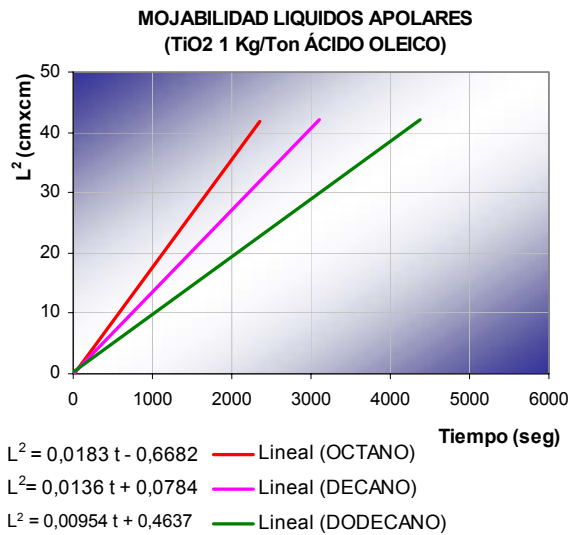
6.3.1.2 Líneas de tendencia de mojabilidad para muestras de anatasa (TiO₂) sin tratamiento con colector y con tratamiento para ultraflotación con líquidos apolares

En las siguientes gráficas se presentan las líneas de tendencia para la mojabilidad de los alcanos sobre cada muestra de anatasa.

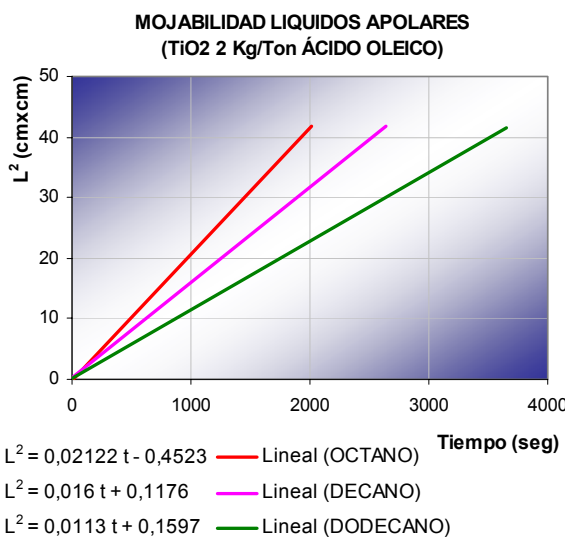
Figura 27. Líneas de tendencia de mojabilidad de alcanos sobre anatasa. (a) Sin colector; Colector: ácido oleico: (b) 1 kg/ton de colector, (c) 2 kg/ton de colector, (d) 3 kg/ton de colector.



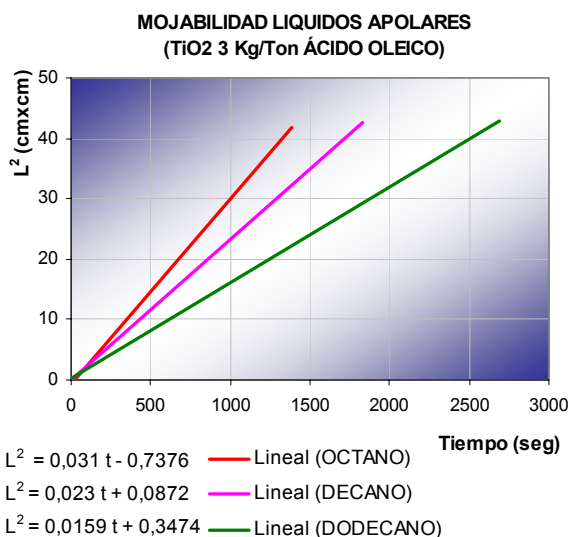
(a)



(b)



(c)



(d)

La relación L^2/t se obtiene de las anteriores gráficas de mojabilidad con líquidos de baja energía. Estos valores se presentan en la Tabla 25.

Tabla 25. Valores de L²/t obtenidos para la anatasa sin colector y con colector para ultraflotación a partir de gráficas de mojabilidad con alcanos.

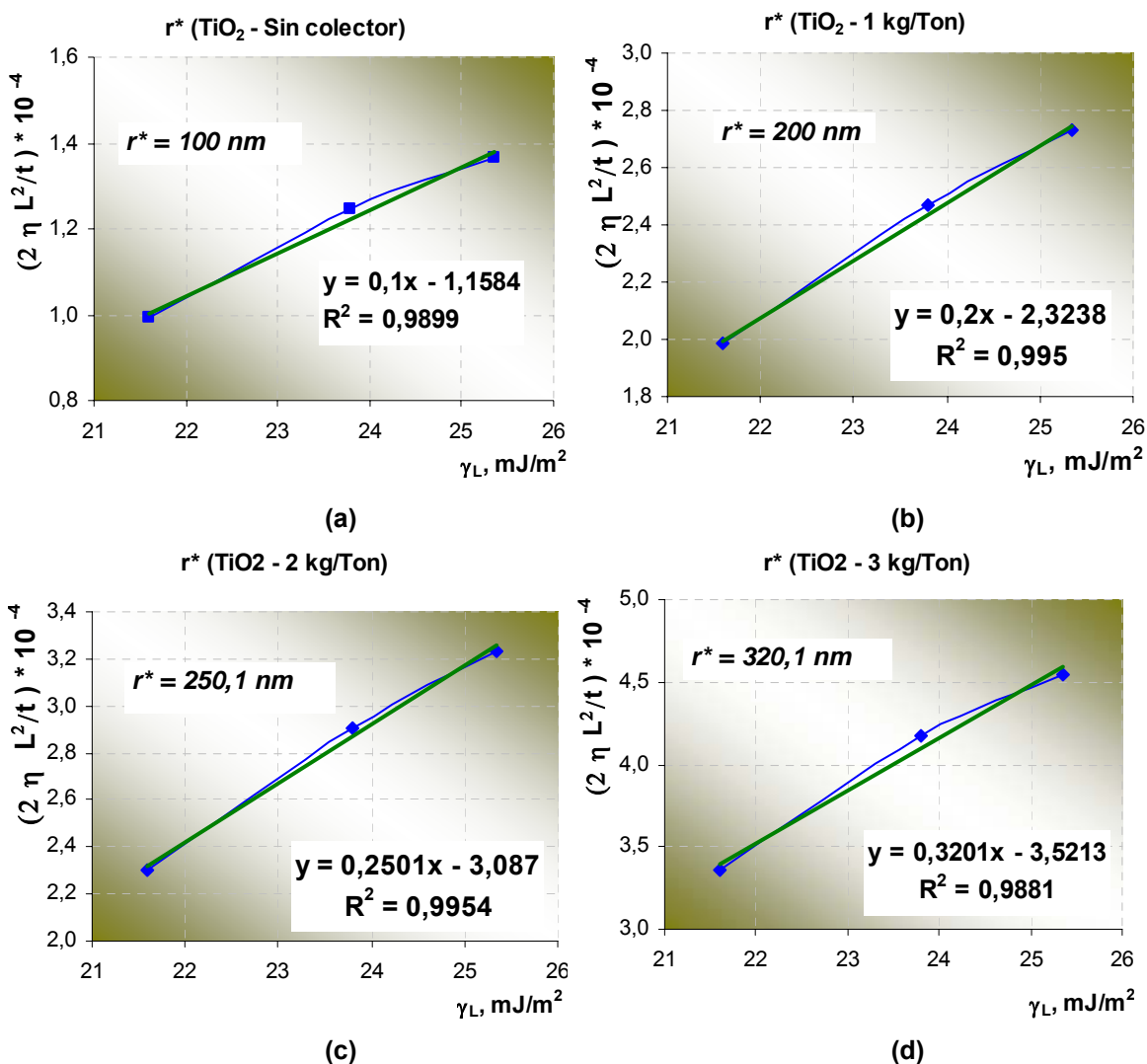
Mineral: Anatasa (TiO₂) Colector: Ácido oleico	Relación L²/t Octano	Relación L²/t Decano	Relación L²/t Dodecano
Sin colector	0,0067	0,006857	0,00477
1 kg/ton de colector	0,0183	0,0136	0,00954
2 kg/ton de colector	0,02122	0,016	0,0113
3 kg/ton de colector	0,031	0,023	0,0159

Llevando a cabo un procedimiento similar al descrito para la calcita (sección 6.2.1.2.) se obtuvieron los datos de r* que se muestran en la Tabla 26 y en la Figura 28.

Tabla 26. Datos obtenidos para la construcción de gráficas de r* (TiO₂ sin colector y con colector para ultraflotación).

Muestras de TiO₂	LIQUIDO	γ_L (poises)	(2 η L² / t)	(2 η L² / t)*10⁻⁴
Sin colector	Octano	21,6000	9,92944E-05	0,9929
	Decano	23,8000	0,000124386	1,2439
	Dodecano	25,3500	0,000136422	1,3642
1 kg/ton de colector ÁCIDO OLEICO	Octano	21,6000	0,000198372	1,9837
	Decano	23,8000	0,000246704	2,4670
	Dodecano	25,3500	0,000272844	2,7284
2 kg/ton de colector ÁCIDO OLEICO	Octano	21,6000	0,000230025	2,3002
	Decano	23,8000	0,000290240	2,9024
	Dodecano	25,3500	0,000323180	3,2318
3 kg/ton de colector ÁCIDO OLEICO	Octano	21,6000	0,00033604	3,3604
	Decano	23,8000	0,00041722	4,1722
	Dodecano	25,3500	0,00045474	4,5474

Figura 28. Gráficas de determinación de r^* para muestras de anatasa sin colector y con ácido oleico en diferentes dosificaciones como colector.



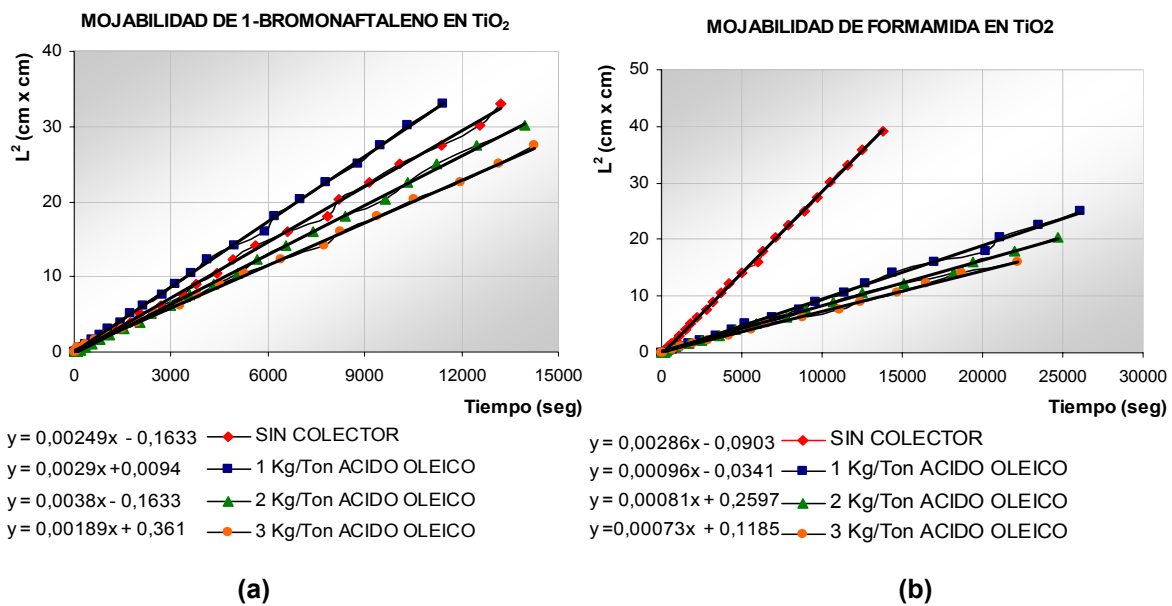
6.3.2 Determinación de Ángulo de contacto

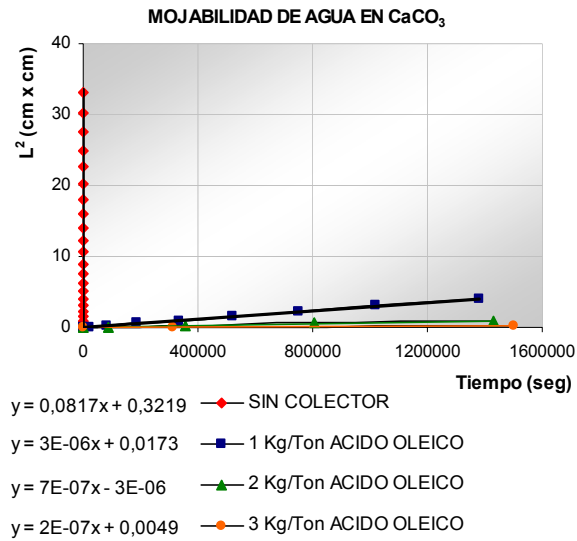
El procedimiento seguido para la determinación de este parámetro es igual al desarrollado con muestras de calcita, usando los mismos líquidos polares (1-bromonaftaleno, formamida y agua). En esta sección se presentan los resultados de mojabilidad obtenidos para las muestras de anatasa.

6.3.2.1 Gráficas de mojabilidad de cada líquido polar sobre anatasa (TiO₂) sin colector y con colector para ultraflotación

En la Figura 29 se muestran los resultados de mojabilidad de anatasa obtenidos con líquidos polares.

Figura 29. Mojabilidad de líquidos polares sobre anatasa sin colector y con diferentes concentraciones de ácido oleico como colector. (a)1-bromonaftaleno, (b)Formamida, (c)Agua.



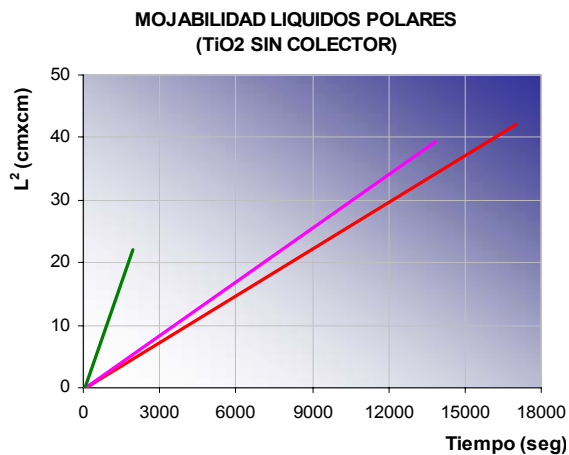


(c)

6.3.2.2 Líneas de tendencia de mojabilidad con líquidos polares para muestras de anatasa (TiO₂) sin colector y con colector de ultraflotación

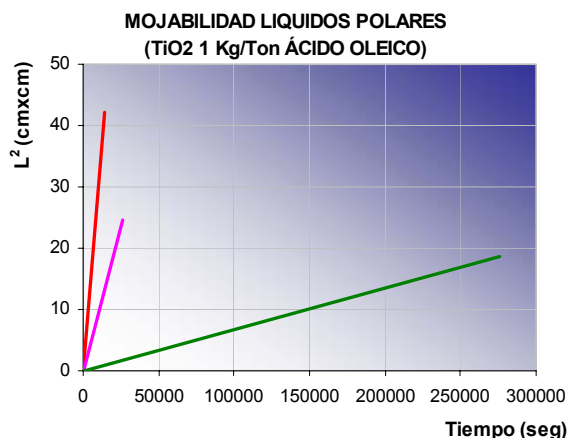
En las siguientes gráficas se presentan las líneas de tendencia para la mojabilidad de las muestras de anatasa con líquidos polares.

Figura 30. Líneas de tendencia de mojabilidad de líquidos polares sobre anatasa. (a) Sin colector; Colector: ácido oleico: (b) 1 kg/ton de colector, (c) 2 kg/ton de colector, (d) 3 kg/ton de colector.



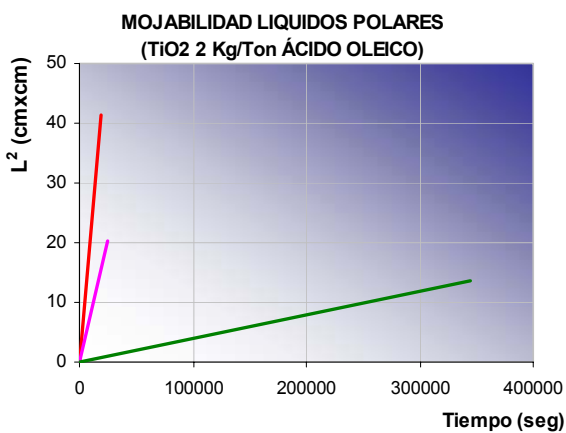
$L^2 = 0,0038 t - 0,1633$ — Lineal (1-BROMONAFTALENO)
 $L^2 = 0,0031 t - 0,0903$ — Lineal (FORMAMIDA)
 $L^2 = 0,0039 t - 0,6822$ — Lineal (AGUA)

(a)



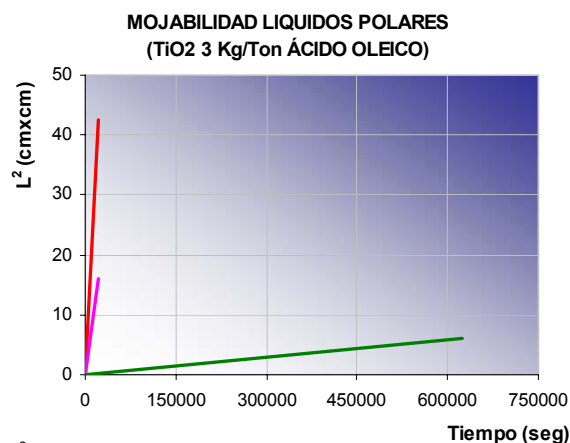
$L^2 = 0,0029 t + 0,0094$ — Lineal (1-BROMONAFTALENO)
 $L^2 = 0,00096 t - 0,0341$ — Lineal (FORMAMIDA)
 $L^2 = 0,00007 t + 0,0173$ — Lineal (AGUA)

(b)



$L^2 = 0,00218 t - 0,1953$ — Lineal (1-BROMONAFTALENO)
 $L^2 = 0,00081 t + 0,2597$ — Lineal (FORMAMIDA)
 $L^2 = 0,00004 t - 3 \cdot 10^{-6}$ — Lineal (AGUA)

(c)



$L^2 = 0,00189 t + 0,361$ — Lineal (1-BROMONAFTALENO)
 $L^2 = 0,00073 t + 0,1185$ — Lineal (FORMAMIDA)
 $L^2 = 0,00001 t + 0,0049$ — Lineal (AGUA)

(d)

Seguindo el procedimiento ya descrito, a partir de las gráficas de mojabilidad con líquidos polares se obtuvieron los valores de la relación L^2/t para ser reemplazados en la ecuación de Washburn (ecuación [6.2]), y calcular el ángulo de contacto para cada líquido de prueba sobre las muestras analizadas. Los datos de viscosidad y tensión superficial de los

reactivos fueron presentados en la Tabla 17. En la Tabla 27 se presentan los resultados obtenidos para valores de ángulo de contacto de cada líquido de prueba con cada muestra de anatasa.

Tabla 27. Ángulo de contacto de líquidos polares sobre muestras de anatasa sin tratamiento con colector y con tratamiento a diferentes concentraciones de ácido oleico.

TiO₂ Sin colector		
1-bromonaftaleno	Formamida	Agua
L ² /t= 0,00249	L ² /t= 0,00286	L ² /t= 0,012
θ = 56,73	θ= 63,653	θ= 70,75
TiO₂ (1 Kg/Ton) Ácido oleico		
1-bromonaftaleno	Formamida	Agua
L ² /t= 0,0029	L ² /t= 0,00096	L ² /t= 0,00007
θ = 71,3738	θ=85,7284	θ=89,9449
TiO₂ (2 Kg/Ton) Ácido oleico		
1-bromonaftaleno	Formamida	Agua
L ² /t= 0,00218	L ² /t= 0,00081	L ² /t= 0,00004
θ = 78,9305	θ= 87,11934	θ= 89,9748
TiO₂ (3 Kg/Ton) Ácido oleico		
1-bromonaftaleno	Formamida	Agua
L ² /t= 0,00189	L ² /t= 0,00073	L ² /t= 0,00001
θ = 82,5271	θ= 87,9720	θ= 89,9950

6.3.3 Tensión superficial

6.3.3.1 Componentes de tensión superficial del sólido

En la Tabla 28 se presentan los sistemas de ecuaciones contruidos para el cálculo de los componentes de tensión superficial de cada muestra sólida de anatasa, son colector y con colector de ácido oleico.

Tabla 28. Ecuaciones formuladas y valores obtenidos para los componentes γ_s^{LW} , γ_s^+ y γ_s^- de muestras de anatasa sin colector y con colector para ultraflotación. (B=1-bromonaftaleno, F=formamida, A=agua)

TiO₂ Sin colector	L	$\gamma_s^{LW}, \gamma_s^+, \gamma_s^-$ (mJ/m²)
$(1+\text{COS}(33,1725)) 44,4 = 2 [(44,40 * \gamma_s^{LW})^{1/2} + (0 * \gamma_s^+)^{1/2} + (0 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	B	$\gamma_s^{LW}=26,6152$
$(1+\text{COS}(61,2470)) * 58 = 2 [(39 * \gamma_s^{LW})^{1/2} + (39,6 * \gamma_s^+)^{1/2} + (2,28 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	F	$\gamma_s^+=0,248$
$(1+\text{COS}(70,7512)) * 72,8 = 2 [(21,8 * \gamma_s^{LW})^{1/2} + (25,5 * \gamma_s^+)^{1/2} + (25,5 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	A	$\gamma_s^-=18,6321$
TiO₂ (1 Kg/Ton) Ácido oleico		
$(1+\text{COS}(71,3738)) 44,4 = 2 [(44,40 * \gamma_s^{LW})^{1/2} + (0 * \gamma_s^+)^{1/2} + (0 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	B	$\gamma_s^{LW}=19,3228$
$(1+\text{COS}(85,7284)) * 58 = 2 [(39 * \gamma_s^{LW})^{1/2} + (39,6 * \gamma_s^+)^{1/2} + (2,28 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	F	$\gamma_s^+=0,0481$
$(1+\text{COS}(89,9449)) * 72,8 = 2 [(21,8 * \gamma_s^{LW})^{1/2} + (25,5 * \gamma_s^+)^{1/2} + (25,5 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	A	$\gamma_s^-=11,3583$
TiO₂ (2 Kg/Ton) Ácido oleico		
$(1+\text{COS}(78,9305)) 44,4 = 2 [(44,40 * \gamma_s^{LW})^{1/2} + (0 * \gamma_s^+)^{1/2} + (0 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	B	$\gamma_s^{LW}=15,7716$
$(1+\text{COS}(87,1193)) * 58 = 2 [(39 * \gamma_s^{LW})^{1/2} + (39,6 * \gamma_s^+)^{1/2} + (2,28 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	F	$\gamma_s^+=0,0043$
$(1+\text{COS}(89,9748)) * 72,8 = 2 [(21,8 * \gamma_s^{LW})^{1/2} + (25,5 * \gamma_s^+)^{1/2} + (25,5 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	A	$\gamma_s^-=12,0708$
TiO₂ (3 Kg/Ton) Ácido oleico		
$(1+\text{COS}(82,5271)) 44,4 = 2 [(44,40 * \gamma_s^{LW})^{1/2} + (0 * \gamma_s^+)^{1/2} + (0 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	B	$\gamma_s^{LW}=14,1750$
$(1+\text{COS}(87,9720)) * 58 = 2 [(39 * \gamma_s^{LW})^{1/2} + (39,6 * \gamma_s^+)^{1/2} + (2,28 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	F	$\gamma_s^+=0,0343$
$(1+\text{COS}(89,9950)) * 72,8 = 2 [(21,8 * \gamma_s^{LW})^{1/2} + (25,5 * \gamma_s^+)^{1/2} + (25,5 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	A	$\gamma_s^-=12,5506$

A partir de los valores obtenidos se utilizaron nuevamente las expresiones [5.2] y [5.3] (ver sección 5.1.2.1) para determinar el componente polar de la tensión superficial γ_s^{AB} y la energía superficial total del sólido γ_s . Los valores obtenidos se presentan en la siguiente Tabla:

Tabla 29. Tensión superficial de muestras de anatasa sin tratamiento superficial y con colector de ácido oleico.

Muestras de anatasa	γ_s^{LW} (mJ/m ²)	γ_s^{AB} (mJ/m ²)	γ_s (mJ/m ²)
TiO ₂ sin colector	20,01	4,30	30,92
TiO ₂ : 1 kg/Ton ácido oleico	19,32	1,48	20,80
TiO ₂ : 2 kg/Ton ácido oleico	15,77	0,45	16,22
TiO ₂ : 3 kg/Ton ácido oleico	14,18	1,31	15,49

6.3.3.2 Tensión interfacial

La Tabla 30 muestra los resultados de los cálculos de tensión interfacial de la anatasa utilizando la ecuación [5.4] (ver sección 5.1.2.2.).

Tabla 30. Tensión interfacial en la interface anatasa/agua (mJ/m²) para muestras de mineral (TiO₂) sin tratamiento superficial y con colector para ultraflotación en medio acuoso.

Fase sólida: anatasa Colector: ácido oleico	γ_s	γ_s^{LW}	γ_s^+	γ_s^-	γ_{sL} (TiO ₂ /H ₂ O)
TiO ₂ sin colector	30,92	26,61	0,248	18,632	6,9151
TiO ₂ : 1 kg/Ton	20,80	19,32	0,048	11,358	16,3003
TiO ₂ : 2 kg/Ton	16,22	15,77	0,004	12,071	16,1926
TiO ₂ : 3 kg/Ton	15,49	14,18	0,034	12,551	15,4801
Fase líquida: Agua	γ_L	γ_L^{LW}	γ_L^+	γ_L^-	
H ₂ O	72,8	21,8	25,5	25,5	

6.3.4 Cambio de energía libre superficial de interacción de Gibbs (ΔG_{131})

Usando el procedimiento ya explicado, se calculó el cambio en la energía libre de Gibbs entre dos partículas idénticas de anatasa (1) sumergidas en medio acuoso (3) aplicando la ecuación [5.5] de la sección 5.1.3.

Igualmente, para sistemas en los cuales se da interacción de dos partículas o entidades diferentes sumergidas en un medio polar, se aplicó la relación [5.6] propuesta por Van

Oss^(27,32) aplicable al sistema de ultraflotación, en el cual se encuentran interactuando partículas de anatasa (1) y calcita (2), en el medio acuoso (3). Reemplazando los componentes de tensión superficial de los dos minerales y los del agua en la ecuación, se halla el valor de ΔG_{132} . En la Tabla 31 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 31. Cambio de energía libre superficial de interacción de Gibbs, (mJ/m²). (ΔG_{131} para partículas de anatasa (TiO₂) sin colector y con diferente tratamiento superficial con ácido oleico), (ΔG_{132} para partículas de anatasa (TiO₂) y calcita (CaCO₃) sin colector y con diferente tratamiento superficial con ácido oleico)

Fase sólida (1): anatasa Colector: ácido oleico	Fase sólida (2): calcita Colector: ácido oleico	ΔG_{131} (mJ/m ²) (1):TiO ₂ (3): H ₂ O	ΔG_{132} (mJ/m ²) (1):TiO ₂ (2) CaCO ₃ (3): H ₂ O
TiO ₂ sin colector	CaCO ₃ sin colector	-13,8302	-316,852
TiO ₂ : 1 kg/Ton	CaCO ₃ : 1 kg/Ton	-32,6007	-232,40126
TiO ₂ : 2 kg/Ton	CaCO ₃ : 2 kg/Ton	-32,3853	-244,20943
TiO ₂ : 3 kg/Ton	CaCO ₃ : 3 kg/Ton	-30,9602	-249,10454

6.3.5 Potencial Zeta (ζ) y Movilidad Electroforética

Las curvas de potencial Potencial Zeta (ζ) y Movilidad Electroforética se construyeron de la misma manera que las presentadas para mineral cargador (calcita). A continuación se presentan las gráficas para cada muestra de anatasa.

Figura 31. Gráficas de potencial Zeta (ζ) para muestras de anatasa (TiO_2) con diferente condición superficial.

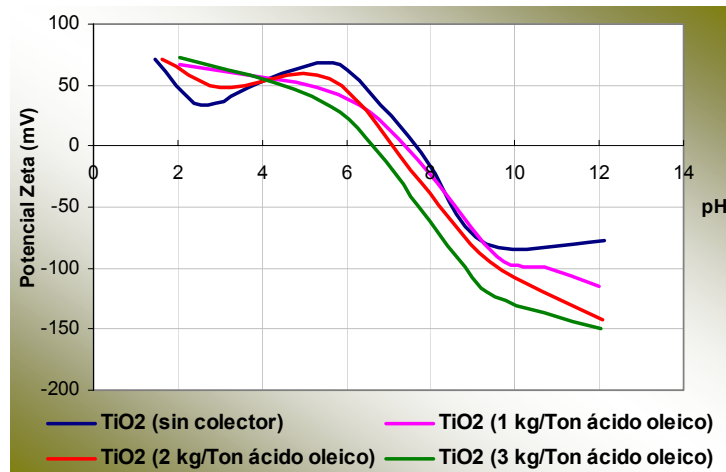
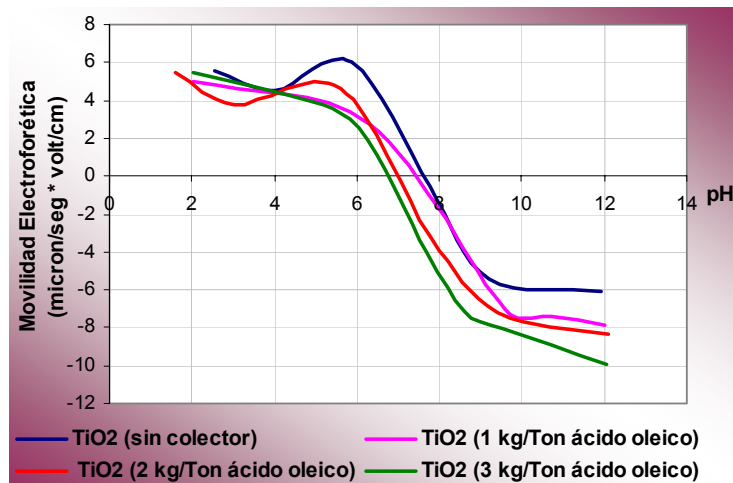


Figura 32. Gráficas de movilidad electroforética para muestras de anatasa (TiO_2) con diferente condición superficial.



6.4 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA SUPERFICIAL DE ANATASA (TiO_2) PARA FLOTACIÓN CON HIDROXAMATO (AERO 6494)

La caracterización fisicoquímica de la anatasa para el análisis del sistema de flotación con AERO 6494, se llevó a cabo con muestras tratadas superficialmente con colector en tres concentraciones diferentes. Los datos obtenidos para la anatasa sin tratamiento

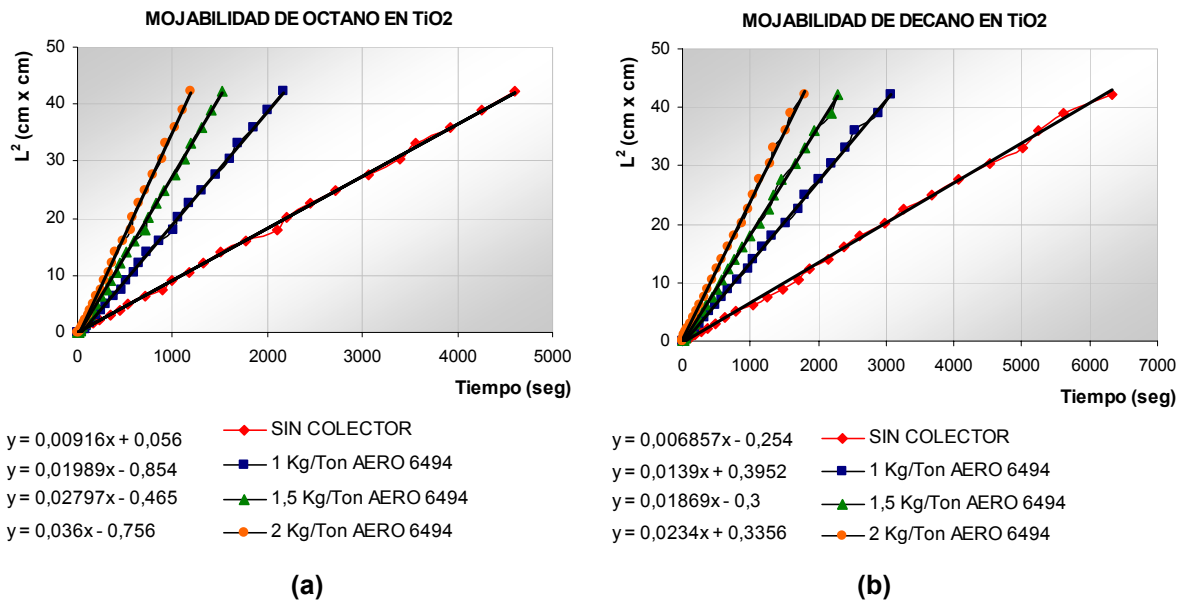
superficial han sido presentados en la sección anterior, pero igualmente se aplicarán al análisis de resultados de los dos procesos. El procedimiento seguido con este mineral comprende la determinación de las mismas propiedades medidas en la sección anterior, y se realizó de manera similar.

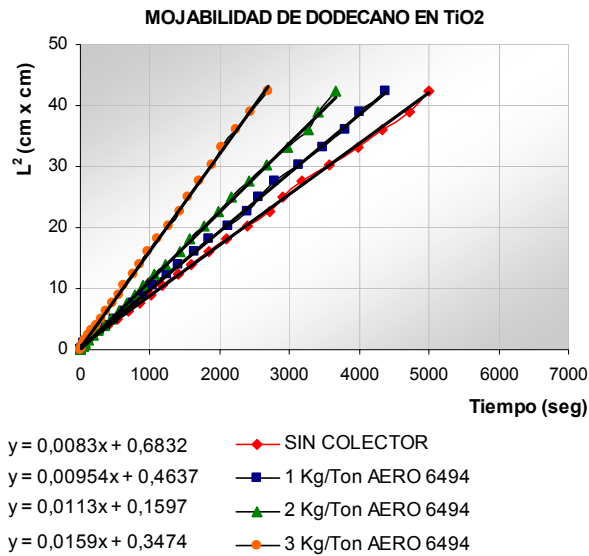
6.4.1 Tamaño medio de poro r^*

6.4.1.1 Gráficas de mojabilidad de cada alcano sobre anatasa (TiO_2) sin tratamiento con colector y con tratamiento para flotación con hidroxamatos

A continuación se presentan las gráficas de mojabilidad de la anatasa tratada con colector de flotación, junto con las correspondientes al mismo mineral sin tratamiento superficial.

Figura 33. Mojabilidad de alcanos sobre anatasa sin colector y con colector AERO 6494. (a)Octano, (b)Decano, (c)Dodecano.



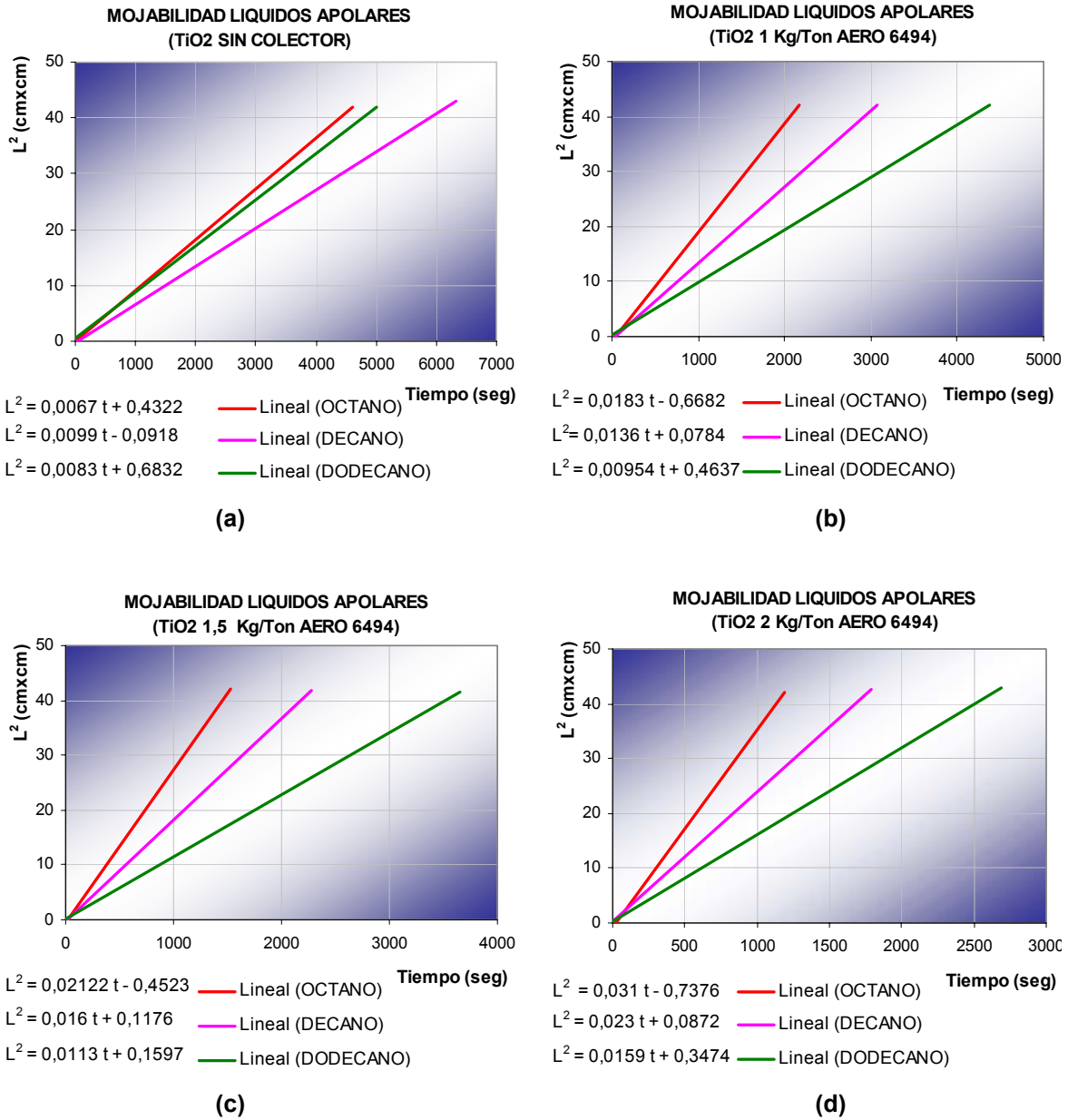


(c)

6.4.1.2 Líneas de tendencia de mojabilidad con líquidos apolares para muestras de anatasa (TiO₂) sin tratamiento con colector y con tratamiento para flotación con hidroxamatos

La Figura 34 muestra las rectas obtenidas para la determinación de la mojabilidad de anatasa con líquidos de baja energía.

Figura 34. Líneas de tendencia de mojabilidad de alcanos sobre anatasa. (a) Sin colector; Colector: AERO 6494: (b) 1 kg/ton de colector, (c) 1,5 kg/ton de colector, (d) 2 kg/ton de colector.



De la misma manera que en las secciones anteriores, la Tabla 32 muestra los datos obtenidos para la relación L^2/t , y en la Tabla 33 y la Figura 35 se presentan los resultados y valores obtenidos para determinar r^* en las muestras de anatasa requeridas para el análisis de la flotación con hidroxamato.

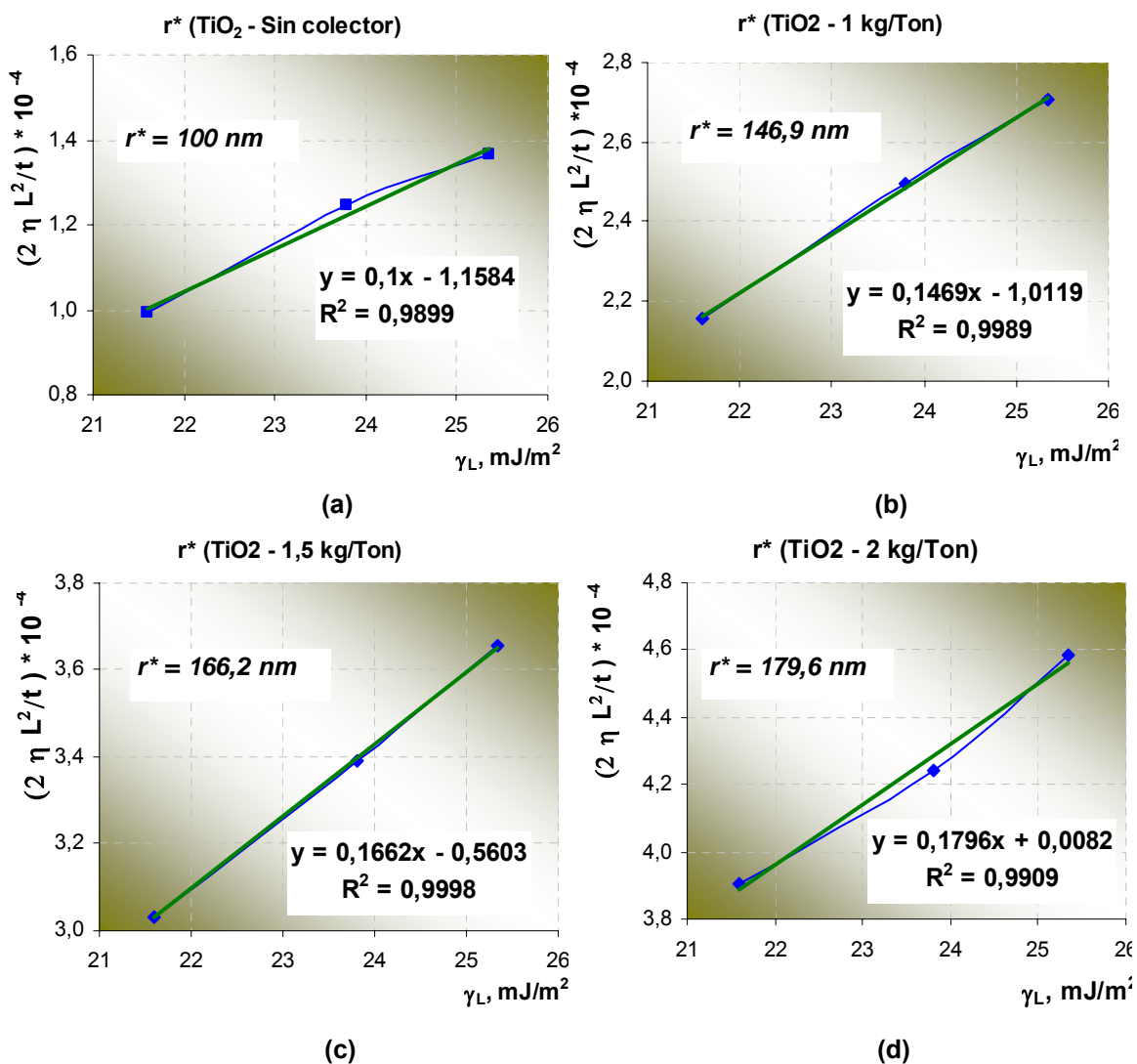
Tabla 32. Valores de L^2/t obtenidos para la anatasa sin colector y con colector AERO 6494 a partir de gráficas de mojabilidad con alcanos.

Mineral: Anatasa (TiO₂) Colector: AERO 6494	Relación L²/t Octano	Relación L²/t Decano	Relación L²/t Dodecano
Sin colector	0,0067	0,0099	0,0083
1 kg/ton de colector	0,0183	0,0136	0,00954
1,5 kg/ton de colector	0,02122	0,016	0,0113
2 kg/ton de colector	0,031	0,023	0,0159

Tabla 33. Datos obtenidos para la construcción de gráficas de r^* (TiO₂ sin colector y con colector AERO 6494).

Muestras de TiO₂	LIQUIDO	γ_L (poises)	($2 \eta L^2 / t$)	($2 \eta L^2 / t$)*10⁻⁴
Sin colector	Octano	21,6000	9,92944E-05	0,9929
	Decano	23,8000	0,000124386	1,2439
	Dodecano	25,3500	0,000136422	1,3642
Muestras de TiO₂	LIQUIDO	γ_L (poises)	($2 \eta L^2 / t$)	($2 \eta L^2 / t$)*10⁻⁴
1 kg/ton de colector AERO 6494	Octano	21,6000	0,000215608	2,1561
	Decano	23,8000	0,000249425	2,4943
	Dodecano	25,3500	0,000270499	2,7050
1,5 kg/ton de colector AERO 6494	Octano	21,6000	0,000303249	3,0325
	Decano	23,8000	0,000339037	3,3904
	Dodecano	25,3500	0,000365680	3,6568
2 kg/ton de colector AERO 6494	Octano	21,6000	0,00039024	3,9024
	Decano	23,8000	0,000424476	4,2448
	Dodecano	25,3500	0,000458226	4,5823

Figura 35. Gráficas para determinación de r^* en muestras de anatasa sin colector y con AERO 6494 en diferentes dosificaciones como colector.

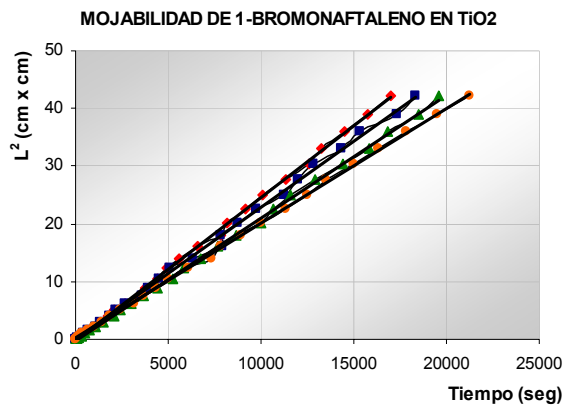


6.4.2 Determinación de Ángulo de contacto

La determinación del ángulo de contacto se realiza siguiendo el procedimiento aplicado a las anteriores muestras utilizando los mismos líquidos de prueba.

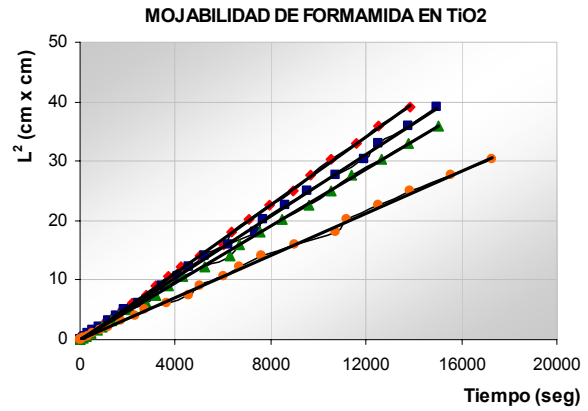
Las Figuras 36 y 37 muestran los resultados de mojabilidad de anatasa con y sin tratamiento de colector (hidroxamato), en contacto con líquidos polares.

Figura 36. Mojabilidad de líquidos polares sobre anatasa sin colector y con diferentes concentraciones de AERO 6494 como colector. (a)1-bromonaftaleno, (b)Formamida, (c)Agua.



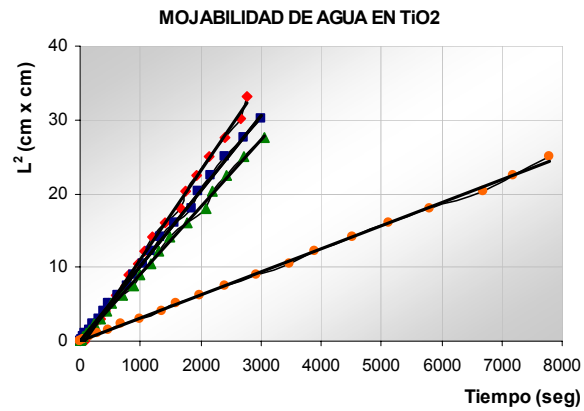
$y = 0,00249x - 0,1633$ — SIN COLECTOR
 $y = 0,0023x + 0,0511$ — 1 Kg/Ton AERO 6494
 $y = 0,0021x - 0,1077$ — 1,5 Kg/Ton AERO 6494
 $y = 0,002x + 0,2839$ — 2 Kg/Ton AERO 6494

(a)



$y = 0,00286x - 0,0903$ — SIN COLECTOR
 $y = 0,0026x + 0,1637$ — 1 Kg/Ton AERO 6494
 $y = 0,0024x - 0,0427$ — 1,5 Kg/Ton AERO 6494
 $y = 0,0018x + 0,0608$ — 2 Kg/Ton AERO 6494

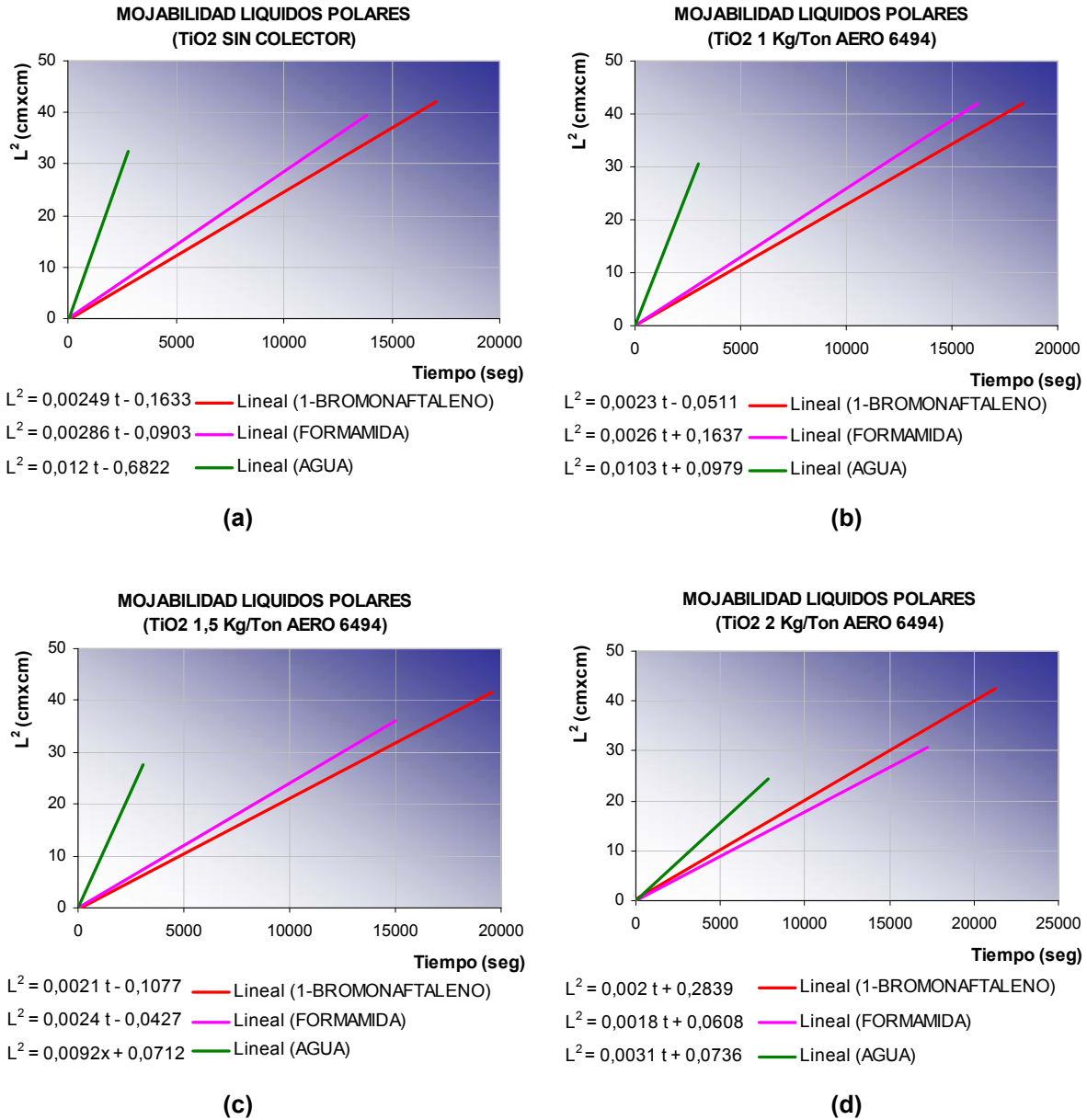
(b)



$y = 0,012x - 0,6822$ — SIN COLECTOR
 $y = 0,0103x + 0,0979$ — 1 Kg/Ton AERO 6494
 $y = 0,0092x + 0,0712$ — 1,5 Kg/Ton AERO 6494
 $y = 0,0031x + 0,0736$ — 2 Kg/Ton AERO 6494

(c)

Figura 37. Líneas de tendencia de mojabilidad de líquidos polares sobre anatasa. (a) Sin colector; Colector: AERO 6494: (b) 1 kg/ton de colector, (c) 1,5 kg/ton de colector, (d) 2 kg/ton de colector.



En la Tabla 34 de muestran los valores de ángulos de contacto obtenidos para la anatasa mediante la ecuación de Washburn.

Tabla 34. Ángulo de contacto de líquidos polares sobre muestras de anatasa sin colector y con tratamiento a diferentes concentraciones de AERO 6494.

TiO₂ Sin colector		
1-bromonaftaleno	Formamida	Agua
L ² /t= 0,00249	L ² /t= 0,00286	L ² /t= 0,012
θ = 56,73768452	θ = 63,6538523	θ= 70,75123293
TiO₂ (1 Kg/Ton) AERO 6494		
1-bromonaftaleno	Formamida	Agua
L ² /t= 0,0023	L ² /t= 0,0026	L ² /t= 0,0103
θ = 69,83442	θ= 74,06603	θ= 78,89854
TiO₂ (1,5 Kg/Ton) AERO 6494		
1-bromonaftaleno	Formamida	Agua
L ² /t= 0,0021	L ² /t= 0,0024	L ² /t= 0,0092
θ = 73,84005	θ= 77,05147	θ= 81,25285
TiO₂ (2 Kg/Ton) AERO 6494		
1-bromonaftaleno	Formamida	Agua
L ² /t= 0,002	L ² /t= 0,0018	L ² /t= 0,0016
θ = 75,80104	θ= 81,05316	θ= 88,59758

6.4.3 Tensión superficial

6.4.3.1 Componentes de tensión superficial del sólido

En la Tabla 35 se presentan los sistemas de ecuaciones empleados en el cálculo de los componentes de tensión superficial para el caso de la flotación con hidroxamatos. Con base en estos resultados, en la Tabla 36 se presentan los valores de tensión superficial calculados con ayuda de las ecuaciones [5.2] y [5.3].

Tabla 35. Ecuaciones formuladas y valores obtenidos para los componentes γ_s^{LW} , γ_s^+ y γ_s^- de muestras de anatasa sin colector y con colector AERO 6494. (B=1-bromonaftaleno, F=formamida, A=agua)

TiO₂ Sin colector	L	$\gamma_s^{LW}, \gamma_s^+, \gamma_s^-$ (mJ/m²)
$(1+\text{COS}(56,7376)) 44,4 = 2 [(44,40 * \gamma_s^{LW})^{1/2} + (0 * \gamma_s^+)^{1/2} + (0 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	B	$\gamma_s^{LW}=26,6152$
$(1+\text{COS}(63,6538)) * 58 = 2 [(39 * \gamma_s^{LW})^{1/2} + (39,6 * \gamma_s^+)^{1/2} + (2,28 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	F	$\gamma_s^+=0,2481$
$(1+\text{COS}(70,7512)) * 72,8 = 2 [(21,8 * \gamma_s^{LW})^{1/2} + (25,5 * \gamma_s^+)^{1/2} + (25,5 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	A	$\gamma_s^-=18,6322$
TiO₂ (1 Kg/Ton) AERO 6494		
$(1+\text{COS}(69,8344)) 44,4 = 2 [(44,40 * \gamma_s^{LW})^{1/2} + (0 * \gamma_s^+)^{1/2} + (0 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	B	$\gamma_s^{LW}=20,0722$
$(1+\text{COS}(74,0660)) * 58 = 2 [(39 * \gamma_s^{LW})^{1/2} + (39,6 * \gamma_s^+)^{1/2} + (2,28 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	F	$\gamma_s^+=0,2228$
$(1+\text{COS}(78,8985)) * 72,8 = 2 [(21,8 * \gamma_s^{LW})^{1/2} + (25,5 * \gamma_s^+)^{1/2} + (25,5 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	A	$\gamma_s^-=15,8546$
TiO₂ (1,5 Kg/Ton) AERO 6494		
$(1+\text{COS}(73,8400)) 44,4 = 2 [(44,40 * \gamma_s^{LW})^{1/2} + (0 * \gamma_s^+)^{1/2} + (0 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	B	$\gamma_s^{LW}=18,1385$
$(1+\text{COS}(77,0514)) * 58 = 2 [(39 * \gamma_s^{LW})^{1/2} + (39,6 * \gamma_s^+)^{1/2} + (2,28 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	F	$\gamma_s^+=0,2328$
$(1+\text{COS}(81,2528)) * 72,8 = 2 [(21,8 * \gamma_s^{LW})^{1/2} + (25,5 * \gamma_s^+)^{1/2} + (25,5 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	A	$\gamma_s^-=15,0864$
TiO₂ (2 Kg/Ton) AERO 6494		
$(1+\text{COS}(75,8010)) 44,4 = 2 [(44,40 * \gamma_s^{LW})^{1/2} + (0 * \gamma_s^+)^{1/2} + (0 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	B	$\gamma_s^{LW}=17,2133$
$(1+\text{COS}(81,0531)) * 58 = 2 [(39 * \gamma_s^{LW})^{1/2} + (39,6 * \gamma_s^+)^{1/2} + (2,28 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	F	$\gamma_s^+=0,2197$
$(1+\text{COS}(88,5975)) * 72,8 = 2 [(21,8 * \gamma_s^{LW})^{1/2} + (25,5 * \gamma_s^+)^{1/2} + (25,5 * \gamma_s^-)^{1/2}]$	A	$\gamma_s^-=9,4854$

Tabla 36. Tensión superficial de muestras de anatasa sin tratamiento superficial y con colector AERO 6494.

Muestras de anatasa	γ_s^{LW} (mJ/m²)	γ_s^{AB} (mJ/m²)	γ_s (mJ/m²)
TiO ₂ sin colector	26,62	4,30	30,92
TiO ₂ : 1 kg/Ton ácido oleico	20,07	3,76	23,83
TiO ₂ : 2 kg/Ton ácido oleico	18,14	3,75	21,89
TiO ₂ : 3 kg/Ton ácido oleico	17,21	2,89	20,10

6.4.3.2 Tensión interfacial

La Tabla 37 muestra los resultados obtenidos para la tensión en la interfase anatasa/agua con y sin tratamiento superficial con hidroxamato.

Tabla 37. Tensión interfacial en la interface anatasa/agua (mJ/m^2) para muestras de mineral (TiO_2) sin tratamiento superficial y con colector AERO 6494.

Fase sólida: anatasa Colector: AERO 6494	γ_s	γ_s^{LW}	γ_s^+	γ_s^-	γ_{sL} ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$)
TiO ₂ sin colector	30,92	26,62	0,248	18,632	6,9151
TiO ₂ : 1 kg/Ton	23,83	20,07	0,223	15,855	9,8135
TiO ₂ : 2 kg/Ton	21,89	18,14	0,233	15,086	10,8157
TiO ₂ : 3 kg/Ton	20,10	17,21	0,220	9,485	18,3189
Fase líquida: Agua	γ_L	γ_L^{LW}	γ_L^+	γ_L^-	
H ₂ O	72,8	21,8	25,5	25,5	

6.4.4 Cambio de energía libre superficial de interacción de Gibbs (ΔG_{131})

Conociendo los componentes de la tensión superficial de la anatasa, se utilizó nuevamente la ecuación [5.5] para el cálculo del cambio en la energía libre de Gibbs entre dos partículas idénticas de anatasa (1) sumergidas en medio acuoso (3). Los resultados se presentan en la Tabla 38.

Tabla 38. Cambio de energía libre superficial de interacción de Gibbs ΔG_{131} (mJ/m^2) para partículas de anatasa (TiO_2) sin colector y con tratamiento superficial con colector AERO 6494.

Fase sólida: anatasa Colector: AERO 6494	γ_s	γ_s^{LW}	γ_s^+	γ_s^-	ΔG_{131} (mJ/m^2) (1): TiO_2 (3): H_2O
CaCO ₃ sin colector	30,92	26,62	0,248	18,632	-13,83
CaCO ₃ : 1 kg/Ton	23,83	20,07	0,223	15,855	-19,63
CaCO ₃ : 2 kg/Ton	21,89	18,14	0,233	15,086	-21,63
CaCO ₃ : 3 kg/Ton	20,10	17,21	0,220	9,485	-36,64
Fase líquida: Agua	γ_L	γ_L^{LW}	γ_L^+	γ_L^-	
H ₂ O	72,8	21,8	25,5	25,5	

6.4.5 Potencial Zeta (ζ) y Movilidad Electroforética

Para la construcción de curvas de potencial Potencial Zeta (ζ) y Movilidad Electroforética se utilizó agua desionizada, como se explicó en la sección 6.2.5, utilizando NH_4OH y HCl para fijar el pH. En la Figuras 38 y 39 se presentan los resultados obtenidos.

Figura 38. Gráficas de potencial Zeta (ζ) para muestras de anatasa (TiO_2) con diferente condición superficial.

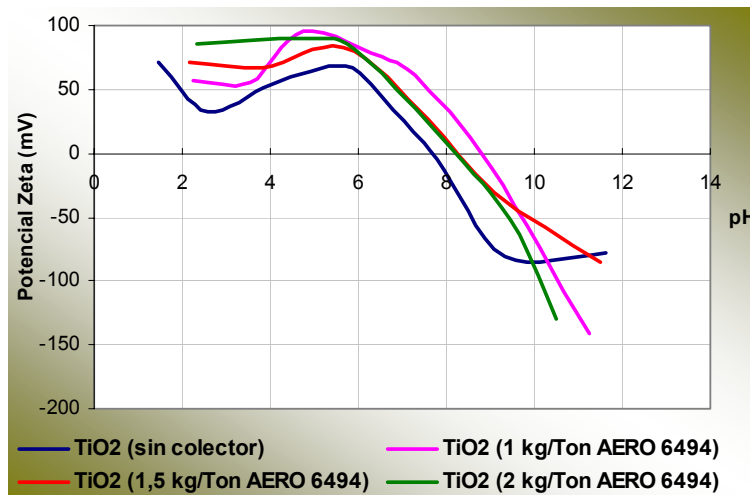
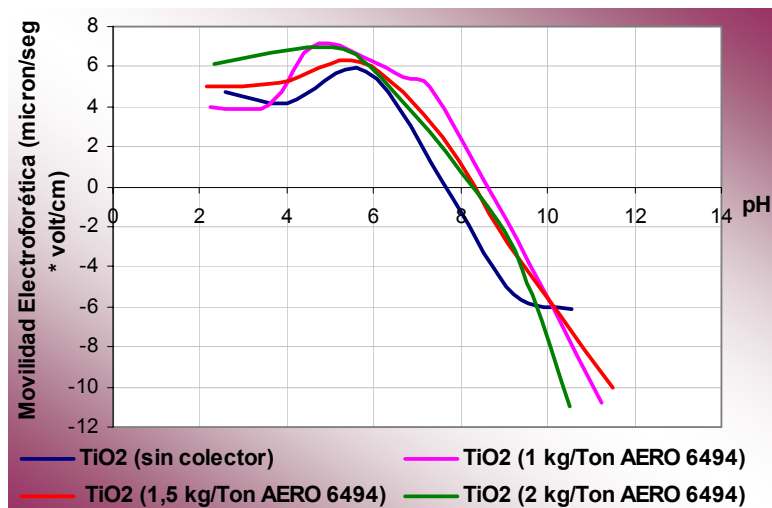


Figura 39. Gráficas de movilidad electroforética para muestras de anatasa (TiO_2) con diferente condición superficial.



6.5 RESULTADOS DE PRUEBAS DE FLOTACIÓN Y ULTRAFLOTACIÓN DE CAOLÍN

6.5.1 Ultraflotación con ácido oleico en microcelda Tubo Hallimond

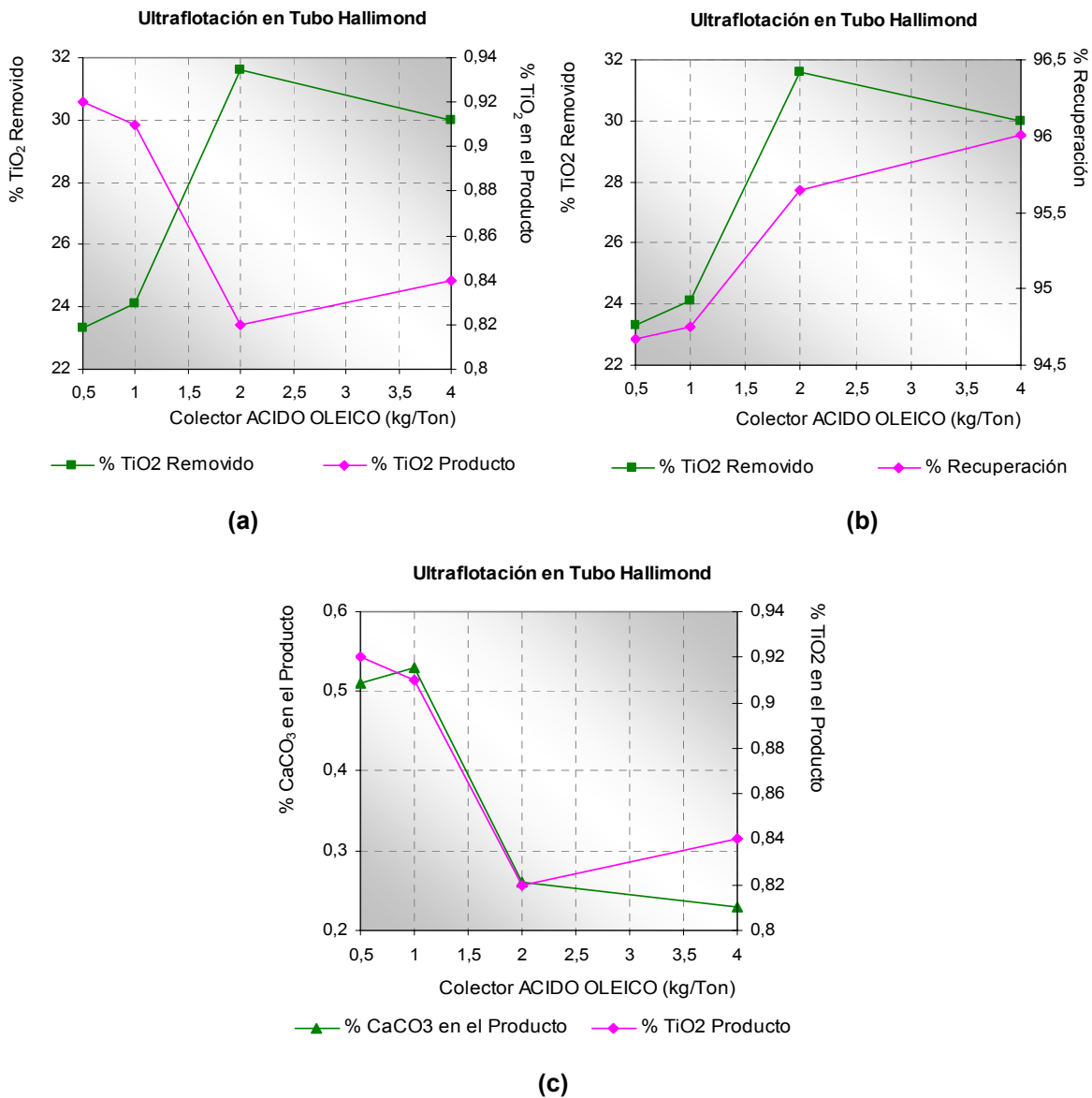
Como se explicó en la metodología, previamente a las pruebas de flotación se sometió el mineral a etapas de dispersión y sedimentación con el fin de eliminar la mayor cantidad posible de cuarzo presente en el mineral.

Tabla 39. Condiciones y resultados de operación de los procesos de dispersión y sedimentación

DISPERSIÓN		
Parámetro	Valor	Unidad
Análisis químico del mineral	SiO ₂ : 61,49 Al ₂ O ₃ : 27,3 Fe ₂ O ₃ : 0,64 TiO ₂ : 1,42 K ₂ O : 4,82 MgO : 0,57	% en peso
SEDIMENTACIÓN		
Análisis químico de suspendidos	SiO ₂ : 51,35 Al ₂ O ₃ : 38,18 Fe ₂ O ₃ : 0,88 TiO ₂ : 1,20 K ₂ O : 6,01 MgO : 0,72	% en peso
Análisis químico de hundidos	SiO ₂ : 84,06 Al ₂ O ₃ : 3,08 Fe ₂ O ₃ : 0,11 TiO ₂ : 1,9 K ₂ O : 2,17 MgO : 0,24	% en peso

La fracción de suspendidos saliente de esta etapa es el alimento a los diferentes procesos de flotación (tubo Hallimond y celda Denver). En la Tabla 39 se presentan los resultados de estas etapas previas al proceso de flotación, junto con los datos de caracterización del mineral. Como se puede observar, el producto suspendido mostró un contenido de TiO_2 de 1,20% en peso. El mineral proveniente de estas etapas correspondiente a la fracción de suspendidos es alimentado al tubo Hallimond para llevar a cabo la flotación. Los resultados obtenidos en esta etapa se resumen en la Figura 40.

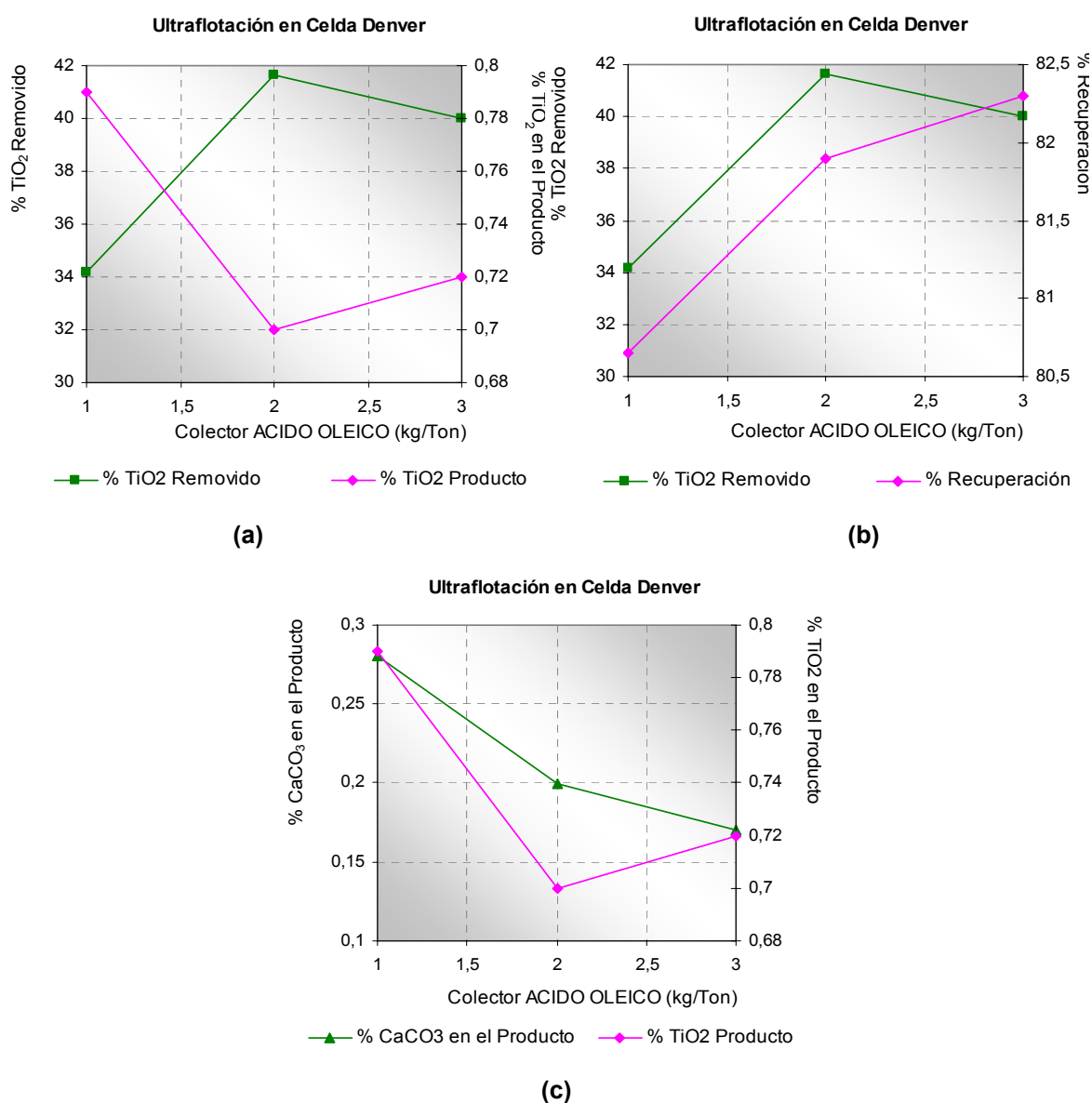
Figura 40. Resultados de Ultraflotación en microcelda Tubo Hallimond



6.5.2 Ultraflotación con ácido oleico en Celda Denver

Estas pruebas se realizaron con el fin de someter el mineral a un proceso más cercano a las condiciones reales de la flotación. A partir de los datos preliminares obtenidos en las pruebas realizadas en Tubo Hallimond, se evaluaron tres concentraciones de colector: 1, 2 y 3 kg/Ton de mineral. Los resultados se presentan en la Figura 41.

Figura 41. Resultados de Ultraflotación en celda Denver



6.5.3 Ultraflotación con ácido oleico en Columna de Flotación

Con base en los resultados obtenidos en los dos procesos de flotación anteriores, se observó que la mejor concentración de colector para el sistema de ultraflotación, con respecto a la remoción de TiO_2 , es de 2 kg/Ton de ácido oleico. Con el fin de complementar los resultados obtenidos se realizaron pruebas en columna de flotación manteniendo esta concentración de colector y evaluando las variables operacionales del proceso, las cuales se presentaron en la Tabla 12 de la sección 5.2.2.3. Los resultados obtenidos de la flotación en columna bajo esas condiciones se muestran en la Tabla 40. El mineral de alimento para estos ensayos tenía la composición mostrada con anterioridad, en la Tabla 39.

Tabla 40. Resultados de ultraflotación en columna con 2 kg/Ton de ácido oleico como colector y calcita como mineral cargador.

ULTRAFLOTACIÓN EN CELDA COLUMNAR	
COMPOSICIÓN FLOTADOS	
SiO_2 : 21,58 Al_2O_3 : 14,55 Fe_2O_3 : 0,645 TiO_2 : 2,36 K_2O : 0,20 MgO : 0,028 $CaCO_3$: 58,41	% en peso
COMPOSICIÓN NO FLOTADOS	
SiO_2 : 51,04 Al_2O_3 : 38,30 Fe_2O_3 : 0,81 TiO_2 : 0,76 K_2O : 6,52 MgO : 0,78 $CaCO_3$: 0,50	% en peso
Porcentaje de recuperación (no flotados) : 81%	
Remoción de anatasa : 42%	

Como se puede observar, el producto de la flotación en columna presentó un contenido de 0,76% de TiO_2 , lo cual representa una remoción del 42% bajo las condiciones empleadas.

6.5.4 Flotación con Hidroxamatos en microcelda Tubo Hallimond

El mineral empleado para estos ensayos fue previamente disgregado y sedimentado, con lo cual se obtuvieron los productos cuya composición se muestra en la Tabla 41.

Tabla 41. Resultados de los procesos de dispersión y sedimentación del mineral alimentado a las etapas de flotación con hidroxamatos

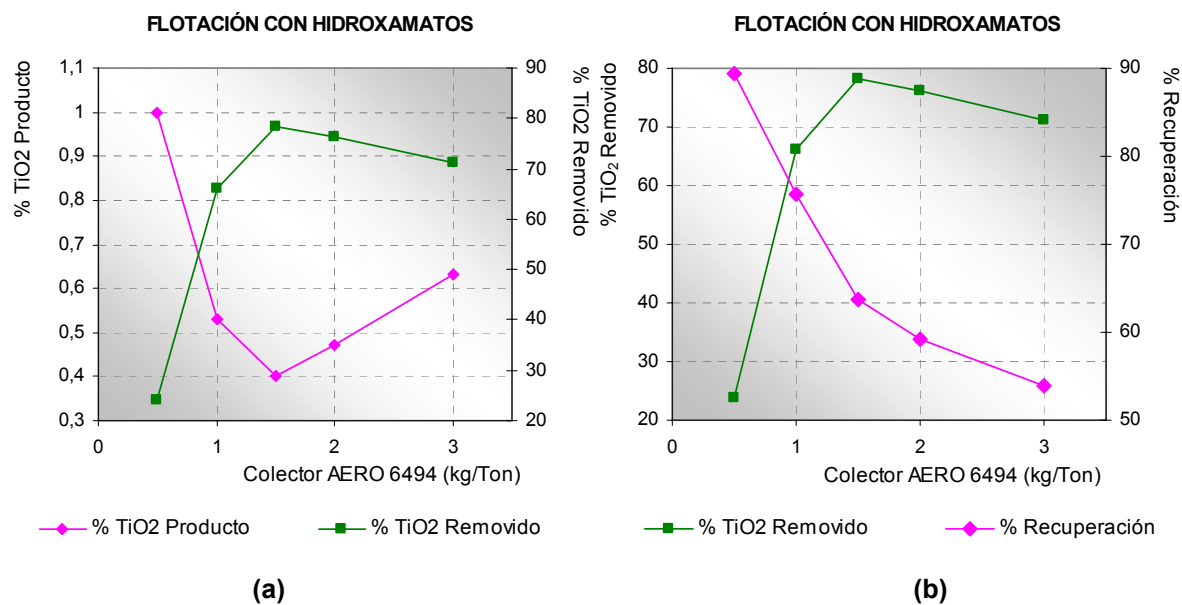
DISPERSIÓN		
Parámetro	Valor	Unidad
Análisis químico del alimento	SiO_2 : 61,51 Al_2O_3 : 27,61 Fe_2O_3 : 1,07 TiO_2 : 1,38 K_2O : 4,73 MgO : 0,74	% en peso
SEDIMENTACIÓN		
Parámetro	Valor	Unidad
Análisis químico de suspendidos	SiO_2 : 52,38 Al_2O_3 : 38,18 Fe_2O_3 : 0,82 TiO_2 : 0,86 K_2O : 6,55 MgO : 0,88	% en peso
Análisis químico de hundidos	SiO_2 : 83,46 Al_2O_3 : 9,83 Fe_2O_3 : 0,63 TiO_2 : 2,28 K_2O : 2,96 MgO : 0,60	% en peso

La respuesta del mineral al proceso de flotación en tubo Hallimond con hidroxamatos no fue favorable. No se observó una disminución efectiva del contenido de TiO_2 en el caolín tratado, por lo cual los resultados obtenidos no permitieron obtener ninguna información concluyente sobre este sistema de flotación. A manera de explicar este comportamiento, es muy posible que durante el proceso en el tubo Hallimond ocurra la flotación, y que el mecanismo de flotación con hidroxamatos no puede ser adecuadamente reproducido en el mismo, ya que no se desarrolla completamente la química del proceso.

6.5.5 Flotación con Hidroxamatos en Celda Denver

Los ensayos de flotación con hidroxamatos en una celda convencional Denver se llevaron a cabo según el procedimiento descrito en la sección 5.2.1.2. Al igual que en los procesos de flotación anteriores, el mineral alimentado estuvo sujeto a una etapa previa de dispersión y sedimentación. Los resultados de la flotación se presentan en la Figura 42, según los cuales la dosificación que presentó el más alto nivel de remoción de anatasa fue la de 1,5 kg/Ton.

Figura 42. Resultados de flotación con hidroxamatos en celda Denver



En la Tabla 42 se presenta la caracterización de los productos de la flotación aplicando las condiciones operativas más favorables seleccionadas a partir de los resultados de las pruebas de laboratorio.

Tabla 42. Datos y resultados de flotación con dosificación de 1,5 kg/Ton de colector AERO 6494

PREPARACIÓN DEL MINERAL		
SEDIMENTACIÓN		
Análisis químico de suspendidos	SiO ₂ : 52,38 Al ₂ O ₃ : 38,18 Fe ₂ O ₃ : 0,82 TiO ₂ : 0,86 K ₂ O : 6,55 MgO : 0,88	% en peso
Análisis químico de hundidos	SiO ₂ : 83,46 Al ₂ O ₃ : 9,83 Fe ₂ O ₃ : 0,63 TiO ₂ : 2,28 K ₂ O : 2,96 MgO : 0,60	% en peso
FLOTACIÓN Colector AERO 6494 (1,5 kg/Ton)		
Análisis químico de flotados	SiO ₂ : 48,11 Al ₂ O ₃ : 38,52 Fe ₂ O ₃ : 0,74 TiO ₂ : 1,87 K ₂ O : 6,40 MgO : 1,23	% en peso
Análisis químico de no-flotados	SiO ₂ : 53,61 Al ₂ O ₃ : 38,04 Fe ₂ O ₃ : 0,72 TiO ₂ : 0,31 K ₂ O : 7,17 MgO : 0,95	% en peso
Porcentaje de recuperación (no flotados) : 63,82%		
Remoción de anatasa : 78,2%		

Según los resultados anteriores, dosificaciones menores a 1,5 kg/Ton de colector AERO 6494 presentaron altos porcentajes de recuperación de la arcilla pero menores valores de remoción de la impureza debido posiblemente a la deficiencia de reactivo para cubrir todas las partículas de anatasa presentes en el mineral. Usando dosificaciones mayores de colector, se disminuye el porcentaje de remoción de TiO_2 , y se obtienen valores de recuperación aún menores.

7. ANÁLISIS DE RESULTADOS

A continuación se presentará el análisis de la variación de las propiedades fisicoquímicas de los minerales de acuerdo con el tratamiento superficial al que fueron sometidos, y se discutirá la posible relación de ésta con los resultados de las pruebas de flotación y ultraflotación descritas en los capítulos anteriores.

7.1 ANÁLISIS DEL PROCESO DE ULTRAFLOTACIÓN

7.1.1 Pruebas de Ultraflotación con ácido oleico

El estudio del proceso de ultraflotación con ácido oleico a diferentes concentraciones, se realizó en los tres dispositivos presentados en capítulos anteriores: tubo Hallimond, celda Denver y columna de flotación. En las Figuras 40 (sección 6.5.1) y 41 (sección 6.5.2) se resumen los principales resultados de estas pruebas.

Como se observa en las gráficas, los dos grupos de pruebas coincidieron en una dosificación de ácido oleico de 2 kg/Ton como la mejor en términos de remoción de anatasa, y los resultados obtenidos en la celda Denver presentan valores de remoción un poco más altos que los reportados en el tubo Hallimond. Este comportamiento puede deberse al hecho de que las condiciones de flujo y el sistema de flotación en general que se obtienen en el tubo Hallimond permiten obtener un acercamiento al proceso, pero no reproducen el ambiente hidrodinámico del sistema real de flotación. Sin embargo, las tendencias de comportamiento del mineral son similares y se encuentran muy relacionadas entre sí.

Como complemento se tomaron los resultados presentados en la sección 6.5.3., obtenidos para la flotación en columna bajo las mejores condiciones operativas. Los porcentajes de remoción de anatasa alcanzaron valores de 42%, siendo mayores que los obtenidos en la flotación en celda Denver. Se puede observar cómo las características del

sistema empleado tienen un efecto sobre el proceso de flotación a pesar de que este se lleve a cabo bajo las mismas condiciones.

Indudablemente la concentración del reactivo adicionado es un parámetro operativo que domina fuertemente el proceso de flotación. Abdel, Hassan y Arafa⁽¹⁾ desarrollaron un estudio experimental de ultraflotación de caolines en celda Denver utilizando calcita como mineral cargador. Los resultados reportados en su publicación indican que con una dosificación de ácido oleico de 1 kg/Ton se obtienen los mejores resultados del proceso en cuanto a porcentajes de remoción de anatasa y de recuperación de la arcilla. Por otra parte, en el presente trabajo de investigación, los mayores niveles de eliminación de anatasa se lograron usando 2 kg/Ton de colector, por lo cual es importante llevar a cabo el siguiente análisis de la fisicoquímica del proceso y así evaluar la respuesta metalúrgica del mineral estudiado.

7.1.2 Variación de propiedades superficiales de carbonato de calcio (CaCO_3) y anatasa (TiO_2) en la ultraflotación

En el proceso de ultraflotación la calcita se desempeña como mineral cargador de las partículas ultrafinas de anatasa con el fin de transportarlas hasta la corriente conformada por la espuma producida. Debido a que la selectividad del proceso está gobernada principalmente por la acción del colector de flotación, se presentan los resultados obtenidos sobre los dos minerales involucrados buscando determinar además, sobre cual de los dos minerales actúa al colector más fuertemente.

El conocimiento del ángulo de contacto permite cuantificar las características de mojabilidad de una superficie, y su modificación puede ser uno de los efectos de la adición de un surfactante. Retomando los valores presentados en el capítulo anterior (ver Tabla 43) se presentan las siguientes Figuras con la variación de la mojabilidad de muestras de calcita y anatasa tratadas con ácido oleico como colector de flotación a diferentes concentraciones. Los datos presentados son con respecto al agua como líquido de prueba, ya que es el medio en el cual se lleva a cabo la flotación de minerales. Todos

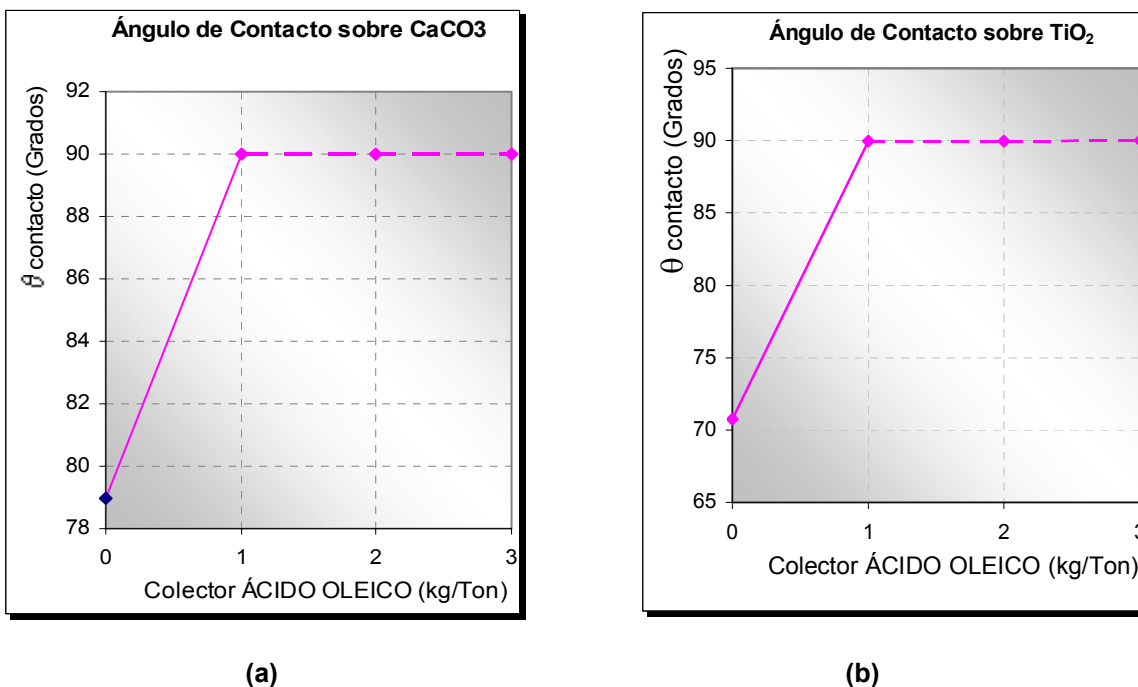
los ángulos de contacto presentados en el análisis de resultados se refieren a la interfase mineral/agua, más conocido como ángulo de contacto del agua.

Tabla 43. Ángulo de contacto del agua sobre muestras de calcita y anatasa con diferente condición superficial. Colector: Ácido oleico. pH=10-10,5.

CaCO₃ Sin colector $\theta=78,998$	CaCO₃ (1 Kg/Ton) Ácido oleico $\theta=89,999$	CaCO₃ (2 Kg/Ton) Ácido oleico $\theta= 89,999$	CaCO₃ (3 Kg/Ton) Ácido oleico $\theta= 89,999$
TiO₂ Sin colector $\theta= 70,751$	TiO₂ (1 Kg/Ton) Ácido oleico $\theta= 89,944$	TiO₂ (2 Kg/Ton) Ácido oleico $\theta= 89,974$	TiO₂ (3 Kg/Ton) Ácido oleico $\theta= 89,995$

Las gráficas se han presentado tomando los valores obtenidos para cada parámetro sobre todas las muestras de mineral, es decir, sin y con tratamiento superficial.

Figura 43. Variación del ángulo de contacto de muestras de calcita y anatasa con adición de ácido oleico.



Se ha graficado la variación de las propiedades fisicoquímicas en función de la concentración de reactivo colector. En la Figura 43 se presenta la variación de los ángulos de contacto de las muestras de calcita y anatasa con diferente condición superficial.

En las gráficas de la Figura 43 (a) y (b) se observa que el cambio en el valor del ángulo de contacto para los dos minerales presenta la misma tendencia. Se presenta un cambio drástico en el valor del ángulo sobre las muestras sin tratamiento superficial, con la adición de pequeñas dosificaciones de colector de flotación.

Para la calcita, el ángulo pasó de un valor de $78,9^\circ$ a $89,99^\circ$ con la adición de 1 kg/Ton de ácido oleico, y para la anatasa esta concentración de colector lo varió desde un valor de $70,75^\circ$ a uno de $89,94^\circ$. Inicialmente se puede notar que la calcita, que actúa como mineral cargador de las partículas de anatasa en el proceso de ultraflotación, posee características hidrofílicas en ausencia de surfactante, y los resultados obtenidos confirman que el colector ácido oleico actúa sobre esta especie mineralógica modificando su mojabilidad hacia patrones de hidrofobicidad. Igualmente, la anatasa en ausencia de surfactante es hidrofílica, pero su mojabilidad es mayor que la de la calcita que presenta un ángulo más grande a las mismas condiciones superficiales.

De la Tabla 43 se observa que existe una tendencia de aumento en el valor del ángulo de contacto a de la anatasa a medida que se adicionan mayores cantidades de colector. A pesar de esto, la mayor concentración de ácido oleico utilizada (3 kg/Ton) no alcanza a proporcionar sobre la superficie la misma hidrofobicidad obtenida sobre la calcita, ya que el mayor valor obtenido es de $89,995^\circ$. Sin embargo, el orden de magnitud del cambio en estos valores los hace despreciables, por lo que se puede concluir que con una concentración de 1 kg/Ton de reactivo se logra la hidrofobicidad sobre la superficie de los dos minerales analizados.

Finalmente, en términos generales, tanto la calcita como la anatasa poseen superficies hidrofílicas que son fuertemente modificadas con pequeñas adiciones de ácido oleico como surfactante. Con bajas concentraciones de este reactivo se obtienen valores de ángulo de contacto cercanos a los 90° para las dos especies mineralógicas, sin embargo, el cambio de mojabilidad es más fuerte sobre la superficie de la anatasa que sobre la de la calcita.

Si fuera esta propiedad el único parámetro para determinar la concentración de ácido oleico más adecuada para el proceso de ultraflotación, una dosificación de 1 kg/Ton de

colector sería recomendable, pero los valores de remoción de la impureza obtenidos en las pruebas de flotación no están de acuerdo con esto, ya que con esa concentración se obtienen resultados de flotación muy bajos tanto para la calcita como para la anatasa en los dos procesos ensayados. Es así que un análisis de los cambios en la tensión superficial de estos minerales, es necesario para comprender su comportamiento.

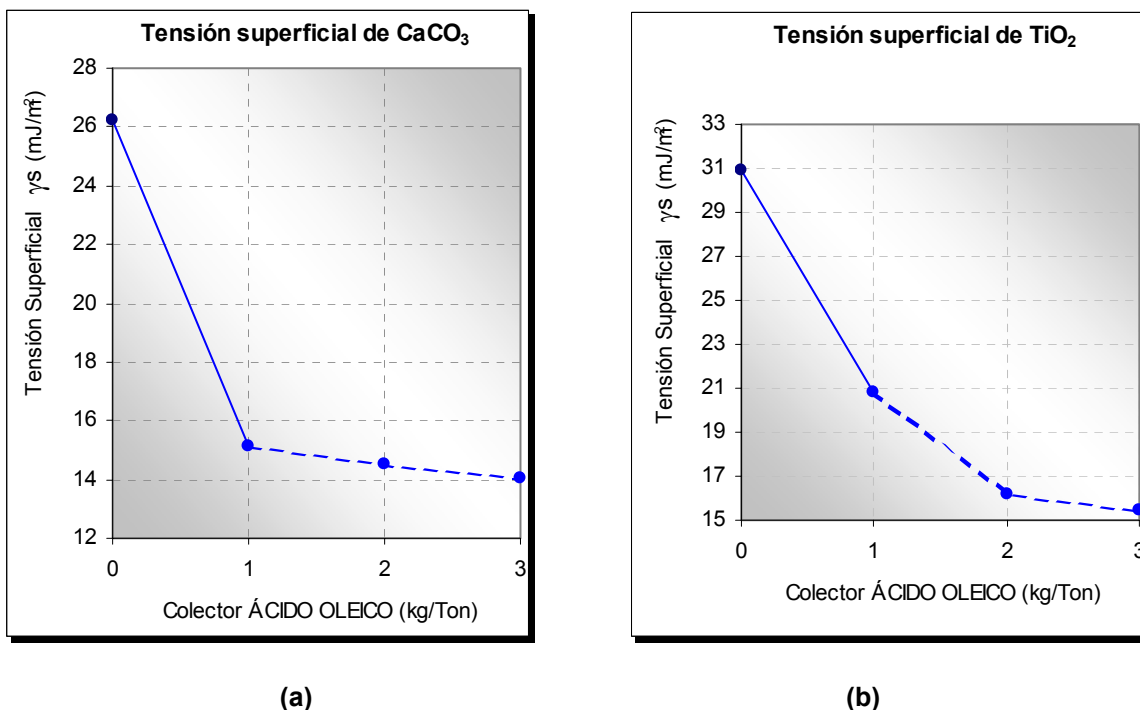
En la Tabla 44 se resumen los componentes de tensión superficial para las muestras de calcita y anatasa tratadas con ácido oleico y en la Figura 44 se grafica la variación de la tensión superficial de los dos minerales.

Tabla 44. Componentes de tensión superficial (mJ/m^2) para muestras de calcita (CaCO_3) y anatasa (TiO_2) sin tratamiento superficial y con colector para ultraflotación.

Fase sólida: Calcita Colector: ácido oleico	γ_s	γ_s^{LW}	γ_s^{AB}	γ_s^+	γ_s^-
CaCO ₃ sin colector	26,22	21,32	4,90	0,452	13,267
CaCO ₃ : 1 kg/Ton	15,14	14,56	0,59	0,006	14,128
CaCO ₃ : 2 kg/Ton	14,50	14,23	0,27	0,001	14,106
CaCO ₃ : 3 kg/Ton	14,04	12,27	1,77	0,056	13,929
Fase sólida: anatasa Colector: ácido oleico	γ_s	γ_s^{LW}	γ_s^{AB}	γ_s^+	γ_s^-
TiO ₂ sin colector	30,92	26,62	4,300	0,248	18,632
TiO ₂ : 1 kg/Ton	20,80	19,32	1,479	0,048	11,358
TiO ₂ : 2 kg/Ton	16,22	15,77	0,453	0,004	12,071
TiO ₂ : 3 kg/Ton	15,49	14,18	1,311	0,034	12,551

Basados en los resultados experimentales presentados en este trabajo, se puede anotar que los cambios en la tensión superficial de los sólidos son un parámetro de gran importancia en la selectividad del proceso. La adsorción del colector es necesaria para lograr que estos minerales de características hidrofílicas obtengan la hidrofobicidad necesaria para favorecer el contacto burbuja-partícula. Sin embargo, es el cambio en los valores de tensión superficial lo que favorece esta interacción, como se presenta en las gráficas de la Figura 44.

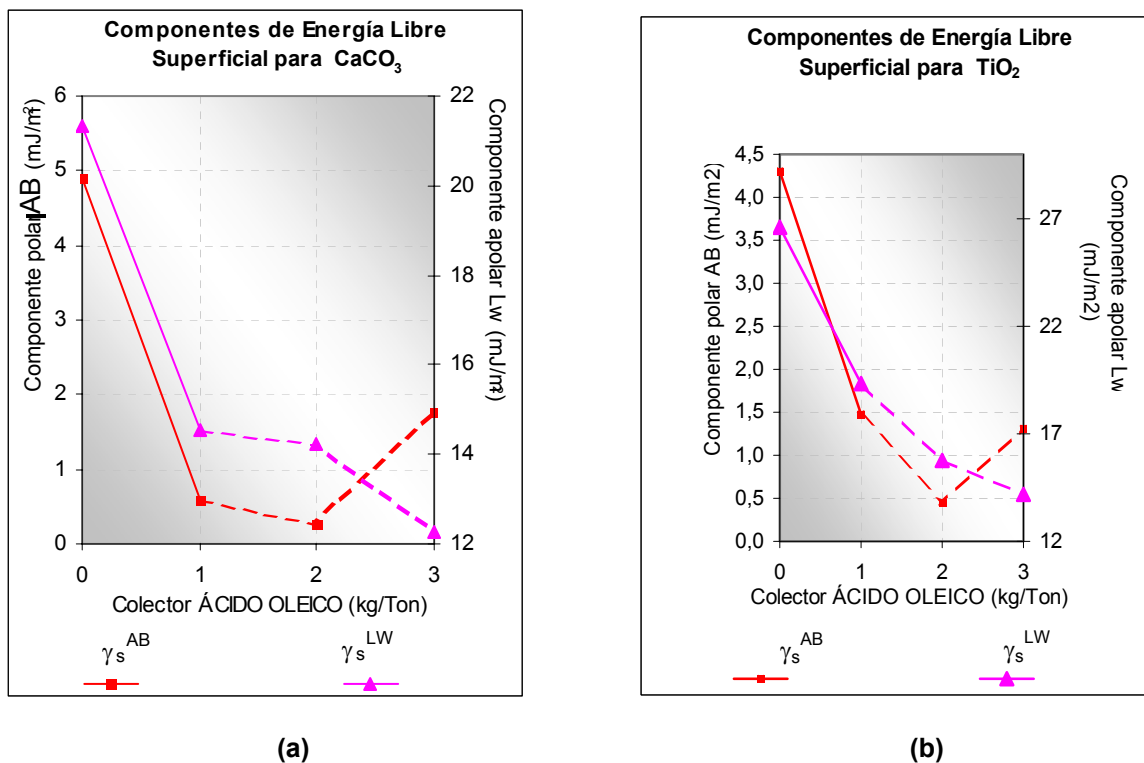
Figura 44. Efecto de la adición de ácido oleico sobre la tensión superficial de muestras de calcita (CaCO_3) y anatasa (TiO_2) en la ultraflotación.



En la Figura 44 se observa que el comportamiento de los dos minerales ante la acción del surfactante presenta la misma tendencia. A una concentración de 1 kg/Ton de ácido oleico, γ_s disminuyó desde un valor de 26,22 hasta 15,14 mJ/m^2 en las partículas de CaCO_3 , y en las de TiO_2 γ_s pasó de 30,92 a 20,80 mJ/m^2 . Aún así, los resultados de remoción de estos minerales muestran que el cambio de tensión superficial producido sobre las muestras con esta dosificación de colector no es suficiente para lograr su reporte en la espuma del proceso, por lo tanto debe haber una disminución adicional en esta energía, lográndose con una dosificación mayor de colector. Es así que estos resultados sugieren mayores concentraciones de surfactante para producir una disminución adicional en el cambio de tensión superficial de ambos minerales, y se observa que tanto a 2 kg/Ton como a 3 kg/Ton de reactivo, la disminución es más pronunciada.

Los componentes polares y apolares de la tensión superficial también experimentan cambios cuya combinación produce la disminución en el valor de la tensión superficial total del sólido, como se presenta en la Figura 45.

Figura 45. Efecto de la adición de ácido oleico sobre los componentes polares y apolares de la tensión superficial de las muestras analizadas en la ultraflotación: (a) Calcita (CaCO_3), (b) Anatasa (TiO_2).



En los dos casos mostrados con la Figura 45 se observa que el componente apolar de la tensión superficial de los dos minerales (γ_s^{LW}) es menor sobre las superficies tratadas con ácido oleico en comparación con las superficies sin tratamiento con colector. Como se presentó en el marco teórico, la reducción en éste componente está directamente relacionado con la disminución en el valor de la tensión superficial total del sólido. La tendencia de disminución en este componente se cumple para los dos minerales, presentando un cambio drástico en los valores del componente de dispersión de London-Van der Waals (γ_s^{LW}) por efecto de la adición del colector.

El componente polar de la tensión superficial (γ_s^{AB}) presenta comportamientos similares para los dos minerales del sistema. En la calcita, se observa un cambio desde un valor de $4,90 \text{ mJ/m}^2$ a partir del mineral sin tratamiento superficial, hasta $0,59 \text{ mJ/m}^2$ con la primera adición del colector (1kg/Ton). La tendencia a disminuir se mantiene hasta la concentración de 2 kg/Ton de ácido oleico con un valor de γ_s^{AB} de $0,27 \text{ mJ/m}^2$. También se observa que concentraciones adicionales de reactivo vuelven a aumentar el componente polar de la tensión superficial γ_s^{AB} .

El comportamiento de la anatasa es similar. Con una dosificación de colector de 1kg/Ton disminuye el componente polar γ_s^{AB} desde 4,3 hasta $1,47 \text{ mJ/m}^2$. Al adicionar 2kg/Ton de reactivo se observa el valor más bajo de este componente ($0,453 \text{ mJ/m}^2$), presentando un nuevo aumento con adiciones mayores.

La disminución del componente polar γ_s^{AB} de los dos minerales se da bajo las condiciones a las cuales se adsorbe el surfactante sobre grupos polares de las superficies, proporcionando áreas no-polares que presentan características hidrofóbicas de baja energía.

A partir del cambio en los componentes polares y apolares de la tensión superficial, se puede sustentar el comportamiento del mineral en las pruebas de flotación desarrolladas.

En la Figura 45 se han graficado estos componentes para la calcita y la anatasa, respectivamente, y se observa que la condición a la cual el componente polar (γ_s^{AB}) presenta su valor mínimo es a una dosificación de 2 kg/Ton de ácido oleico. Esta podría ser la causa de los altos porcentajes de remoción de TiO_2 y CaCO_3 en ese rango de concentración.

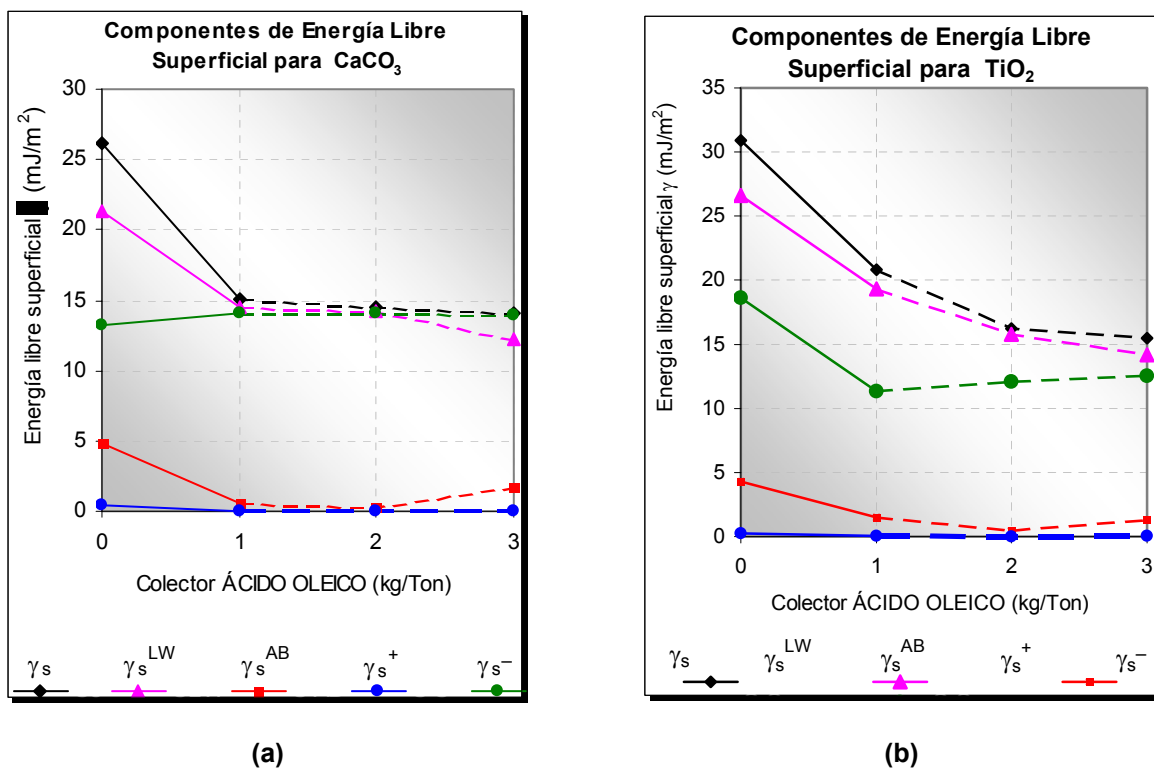
Igualmente, a menores y mayores dosificaciones de surfactante, la flotabilidad de la anatasa está relacionada con el valor del componente polar de su tensión superficial, ya que este va en aumento en ambos casos, disminuyendo la probabilidad del contacto burbuja-partícula, por el alto carácter polar de la superficie mineral.

Es así, que no solo los valores de mojabilidad dados por el ángulo de contacto pueden tomarse como criterio principal en la determinación de las mejores condiciones de flotación para una especie mineralógica.

Los cambios de la tensión superficial son un parámetro de mucha importancia, pero tal vez el análisis más relevante puede ser motivado por el comportamiento de los componentes polares y apolares de la tensión superficial a las condiciones de operación.

En la Figura 46 se presentan todos los componentes de la tensión superficial de las muestras.

Figura 46. Efecto de la adición de ácido oleico sobre la tensión superficial de muestras de calcita (CaCO_3) y anatasa (TiO_2) en la ultraflotación.



En la Figura 46 se puede observar que para ambos minerales el componente polar donador de electrones (γ_s^-) es mayor que el componente polar aceptor de electrones (γ_s^+)

en todas las condiciones superficiales de las muestras. Sin embargo, en las muestras de calcita el componente polar γ_s^- permanece casi constante.

Contrario a esto, la anatasa presenta una disminución del componente γ_s^- con la primera adición de colector (18,63 hasta 11,35 mJ/m²), aumentando levemente al realizar adiciones mayores de reactivo.

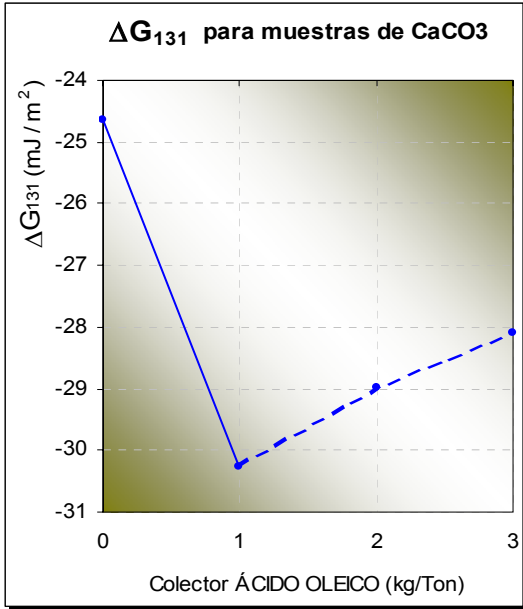
La tendencia observada está de acuerdo con los datos reportados en la literatura para muestras minerales con tratamiento superficial⁽¹⁴⁾ en los cuales se sugiere que la superficie de anatasa tratada es más básica que ácida. Esta basicidad está representada por el alto valor del componente donador de electrones de la tensión superficial comparado con el componente aceptor de los mismos.

A continuación, en la Tabla 45 se retoman los datos del cambio de energía libre de interacción para las muestras de calcita y anatasa y para el sistema total, y las respectivas gráficas para analizar los cambios ocurridos en esta propiedad termodinámica se presentan en la Figura 47.

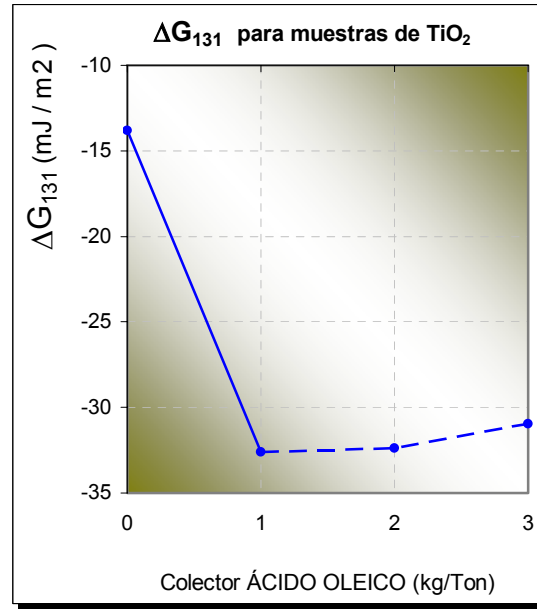
Tabla 45. Cambio de energía libre superficial de interacción de Gibbs, (mJ/m²). ΔG_{131} para partículas de anatasa (TiO₂) y calcita (CaCO₃). ΔG_{132} para todo el sistema en medio acuoso.

Fase sólida Colector: ácido oleico	ΔG_{131} (mJ/m ²) (1): CaCO ₃ (3): H ₂ O	ΔG_{131} (mJ/m ²) (1): TiO ₂ (3): H ₂ O	ΔG_{132} (mJ/m ²) (1): TiO ₂ (2) CaCO ₃ (3): H ₂ O
TiO ₂ , CaCO ₃ : sin colector	-24,65	-13,830	-316,8525887
TiO ₂ , CaCO ₃ : 1 kg/Ton	-30,28	-32,601	-232,4815198
TiO ₂ , CaCO ₃ :2 kg/Ton	-28,99	-32,385	-244,4513776
TiO ₂ , CaCO ₃ :3 kg/Ton	-28,08	-30,960	-249,1197138

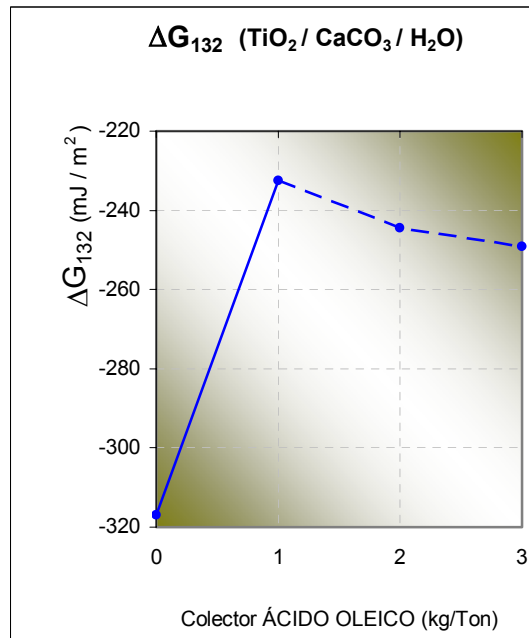
Figura 47. Efecto de la adición de ácido oleico sobre el cambio de energía libre superficial de interacción de Gibbs (mJ/m²). ΔG_{131} para partículas de anatasa (TiO₂) y calcita (CaCO₃). ΔG_{132} para todo el sistema en medio acuoso.



(a)



(b)



(c)

En las gráficas de la Figura anterior se observa que todos los valores determinados para el cambio de energía libre superficial de interacción son negativos. Debido a que esta es una medida de la capacidad de agregación de las partículas en un medio dado, se puede decir que tanto la calcita como la anatasa tienden a formar agregados de manera espontánea, cuando se encuentran en un medio acuoso. Sin embargo, la acción del colector de flotación sobre estos dos minerales produce cambios significativos, como se explica a continuación.

En la Figura 47 (a) se presenta la tendencia hacia valores más negativos en el valor de ΔG_{131} para la calcita al adicionar 1 kg/Ton de ácido oleico. Este primer cambio es muy marcado, indicando una tendencia de agregación entre las partículas de mineral mucho más fuerte con la adición del surfactante. Sin embargo, con concentraciones mayores de colector se observa un cambio hacia valores mayores de energía, aunque éstos siguen siendo más negativos que los reportados por el mineral sin tratamiento superficial.

En el caso de la anatasa, se observa en la Figura 47 (b) que la tendencia de agregación de las partículas sin tratamiento superficial es menor que la de la calcita, pues presenta valores menos negativos, pero pequeñas adiciones de ácido oleico disminuyen de manera muy marcada el valor de ΔG_{131} , confirmando que una de las consecuencias del contacto con el reactivo es un aumento significativo de la tendencia de formación de agregados anatasa-anatasa. En el caso de este mineral, al aumentar la dosificación de colector se presenta el mismo comportamiento de la calcita, aunque el aumento en el valor de ΔG_{131} es menos pronunciado.

A pesar de los aumentos en el valor del cambio de energía libre superficial de interacción presentados por adiciones mayores de surfactante, se puede decir que el efecto total de pequeñas adiciones de colector de ácido oleico, en términos de tendencia de agregación es a la formación de agregados de partículas idénticas ($\text{CaCO}_3\text{-CaCO}_3$, $\text{TiO}_2\text{-TiO}_2$), por presentar valores de energía muy bajos con respecto a los exhibidos por los minerales en ausencia de tratamiento superficial.

Examinando la Figuras 47 (c), que incluye las interacciones entre las dos entidades sólidas, calcita y anatasa en medio acuoso (ΔG_{132}), se observa que los valores de energía de interacción para todo el sistema son mas negativos que los presentados por los minerales individuales, llegando a alcanzar valores casi diez veces mas negativos. Sin embargo, la respuesta del sistema total es contraria a la que presentan los minerales por separado, ya que la adición de 1 kg/Ton de ácido oleico produce una disminución de la tendencia de formación de agregados calcita-anatasa, manifestada en valores del cambio de energía libre superficial ΔG_{132} hacia valores menos negativos que los observados en el sistema con los minerales sin tratamiento superficial. Además de lo anterior, se aprecia que con mayores adiciones de colector predomina la tendencia de cambio hacia valores más negativos en la energía de interacción, revelando de nuevo que con mayores cantidades de surfactante se reactiva en el sistema total la tendencia de formación de agregados de partículas.

A pesar de la disminución inicial en la tendencia de agregación, se deben considerar los valores altamente negativos que se mantienen en todas las condiciones superficiales de las muestras, indicando que sigue predominando una fuerte tendencia de agregación espontánea de los sólidos presentes en el medio acuoso.

Por ejemplo, en las muestras de calcita sin tratamiento superficial se obtiene un ΔG_{131} de $-24,65 \text{ mJ/m}^2$, y en las de anatasa este valor es de $-13,83 \text{ mJ/m}^2$. Para las mismas muestras el valor de ΔG_{132} es de $-316,8 \text{ mJ/m}^2$. En los minerales con tratamiento superficial se observa el mismo fenómeno. A partir de estos valores de energía se sustenta la eficiencia de la calcita como mineral portador de la anatasa en el proceso de ultraflotación, ya que a pesar de que los dos minerales tienen una tendencia de agregación individual, el efecto de encontrarse en un mismo sistema se refleja en valores altamente negativos en el cambio de energía libre superficial de interacción. Gracias a esto la anatasa es transportada con éxito a la espuma del proceso junto con la calcita.

Es importante señalar que no es posible confrontar los resultados de caracterización fisicoquímica con la literatura, pues la información disponible con respecto al proceso de ultraflotación se limita a estudios experimentales de la eficiencia del proceso en función de

la variación de parámetros operativos y concentración de reactivos, pero no se encuentran reportes de los fenómenos fisicoquímicos presentes en el sistema.

7.2 ANÁLISIS DEL PROCESO DE FLOTACIÓN CON HIDROXAMATOS

7.2.1 Pruebas de flotación con AERO 6494

El proceso de flotación con hidroxamatos analizado en el presente trabajo se realizó tomando como base los resultados obtenidos en pruebas de flotación en celda Denver, ya que las realizadas en tubo Hallimond no presentaron una respuesta favorable, probablemente debido a que la complejidad del sistema no permite que este sea reproducido a una escala tan pequeña. El colector utilizado para este análisis fue el hidroxamato AERO® 6494 a diferentes dosificaciones, con el fin de evaluar la más adecuada para la remoción de la anatasa presente en el caolín. Los resultados reportados en estas pruebas de flotación se presentaron en la sección 6.5.5., y corresponden a la Figura 42.

Las gráficas presentadas muestran que la dosificación de colector a la cual se obtuvieron los mayores porcentajes de remoción de anatasa corresponde a 1,5 kg/Ton, coincidiendo con los menores valores de la impureza en el producto no flotado del proceso. Al realizar la flotación utilizando esta concentración de colector y las condiciones operativas más favorables, se logró disminuir el contenido de anatasa desde 0,86% presente en el mineral proveniente del pretratamiento de sedimentación, hasta un valor de 0,31% en el producto de la fracción no flotada presentando una recuperación del 63.8% del caolín beneficiado. Esta disminución en el contenido de anatasa corresponde a una remoción del 78.2% de la impureza presente en el caolín original ingresado al proceso de beneficio.

En el trabajo desarrollado por Yildirim⁽²⁶⁾, se compararon los métodos de flotación y floculación selectiva de la anatasa a partir de arcilla de caolín utilizando 2 kg/Ton de AERO 6493 como reactivo de flotación y como acondicionante para la floculación posterior. Ese autor concluye que la floculación permite remover mayores porcentajes de

la impureza, obteniendo porcentajes de recuperación de la arcilla hasta 12% más altos que los obtenidos con el proceso de flotación y sugiere que las limitaciones asociadas con la flotación de impurezas ultrafinas de anatasa serían disminuidas al emplear el proceso de floculación selectiva, pero utilizando el reactivo hidroxamato en una previa etapa de acondicionamiento.

El autor señala la importancia de la creciente hidrofobicidad superficial de la anatasa con sucesivas adiciones de colector de flotación para los dos procesos aplicados: flotación y floculación, y los mejores resultados de remoción de anatasa y recuperación de la arcilla fueron obtenidos con una dosificación de 2 kg/Ton de colector (4 lb/Ton). Se observó que al incrementar la dosificación de hidroxamato desde 0,5 hasta 2 kg/Ton, los procesos de flotación y floculación incrementaron su selectividad, sugiriendo que esta es fuertemente dependiente de la cantidad de surfactante utilizado y por lo tanto, del grado de hidrofobicidad del mineral.

Según los resultados reportados por Yildirim, existen diferencias entre la respuesta del mineral correspondiente a su investigación y el beneficiado en el actual proyecto, procedente de la región de Oiba, Santander, pues el segundo no presenta respuestas más favorables al proceso de flotación con mayores adiciones de reactivo colector.

7.2.2 Variación de propiedades superficiales de la anatasa (TiO₂) en la flotación con hidroxamatos

Como se mencionó en la metodología experimental, se trabajó con muestras de anatasa tratada superficialmente con diferentes dosificaciones de colector. Los resultados obtenidos con la anatasa sin tratamiento superficial se han presentado en la sección anterior en el análisis del proceso de ultraflotación, sin embargo, en esta sección serán retomados con el fin de evaluar los cambios sufridos por el mineral como consecuencia de la acción del surfactante empleado, AERO 6494.

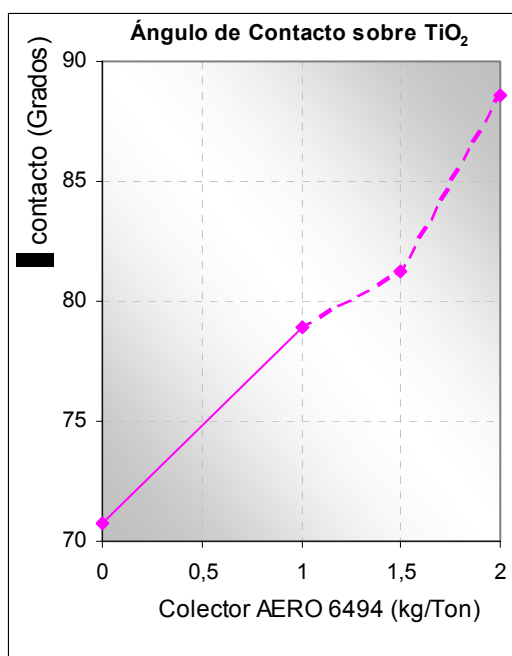
El análisis de las propiedades fisicoquímicas del mineral será similar al aplicado en el proceso de ultraflotación, teniendo en cuenta que la flotación con hidroxamatos no requiere el uso de mineral cargador para las impurezas a eliminar. En la Tabla 46 se

presentan los valores determinados para el ángulo de contacto de las diferentes muestras, y en la gráfica de la Figura 48 se observa la variación de este parámetro con respecto a la concentración de colector de flotación.

Tabla 46. Ángulo de contacto del agua sobre muestras de anatasa con diferente condición superficial para flotación con hidroxamatos.

TiO ₂ Sin colector	TiO ₂ (1 Kg/Ton) AERO 6494	TiO ₂ (1,5 Kg/Ton) AERO 6494	TiO ₂ (2 Kg/Ton) AERO 6494
$\theta = 70,7512329$	$\theta = 78,89854$	$\theta = 81,25285$	$\theta = 88,59758$

Figura 48. Variación del ángulo de contacto de muestras de anatasa con adición de AERO 6494.



El valor determinado para el ángulo de contacto de la anatasa sin tratamiento superficial fue de 70,7° y como se mencionó en la sección anterior, en ausencia de colector el mineral se comporta como un sólido hidrofílico. La adición de este reactivo produce un aumento gradual en el valor del ángulo de contacto, dándole de esta manera propiedades hidrofóbicas que favorecen su flotabilidad.

Según los resultados reportados en el trabajo de Yildirim⁽²⁶⁾, se encontró un valor de ángulo de contacto de 75,9° sobre la superficie de anatasa tratada con 1 kg/Ton de AERO 6493, y sobre el mineral tratado con 2 kg/Ton se detectó un incremento hasta un valor de 87,5°. Comparando estos valores con los resultados obtenidos en el presente trabajo, se observa que se encuentran razonablemente cercanos, teniendo en cuenta que los colectores utilizados en los dos trabajos son diferentes, aunque ambos son del tipo hidroxamato.

El cambio de mojabilidad de la anatasa en contacto con hidroxamatos es muy diferente al presentado por este mismo mineral tratado superficialmente con ácido oleico, ya que en este último caso su aumento es muy drástico con pequeñas adiciones del reactivo, y se logran valores muy cercanos a los 90°.

El tratamiento con AERO 6494 cambia las características superficiales del mineral proporcionando el mayor ángulo con una concentración de colector de 2 kg/Ton resultando en un valor de 88,5°, sin embargo, en las pruebas de flotación se observa que la concentración que proporciona los mejores porcentajes de remoción de esta impureza corresponde a 1,5 kg/Ton y que adiciones mayores disminuyen gradualmente la selectividad del proceso y producen bajos porcentajes de recuperación del mineral. Es posible que al haber un exceso de reactivo éste actúe sobre otras especies mineralógicas reportándolas a la espuma, y por lo tanto se produzca la flotación de otros minerales, lo que da como resultado la disminución en el porcentaje de arcilla recuperada, ya que esta logra flotar junto con las impurezas a altas concentraciones de colector.

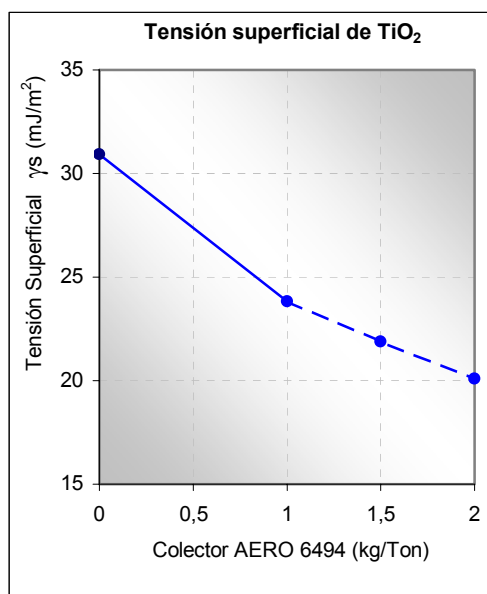
Para este proceso de flotación, la concentración de colector es un parámetro fundamental a evaluar en el análisis de las variables. Sin embargo, las variables operativas juegan un papel muy importante, ya que se requieren características dinámicas muy fuertes, como alta agitación con bajos porcentajes de sólidos en la etapa de acondicionamiento, que permite obtener la temperatura adecuada para lograr las condiciones fisicoquímicas apropiadas para el proceso de flotación.

En la Tabla 47 se recopilan los resultados del cambio en la energía libre superficial del sólido, la tensión superficial y sus componentes. A continuación se analizan los cambios observados.

Tabla 47. Datos de caracterización fisicoquímica superficial de muestras de anatasa (mJ/m^2) con diferente condición superficial (tratamiento AERO 6494).

Fase sólida: Anatasa Colector: AERO 6494	γ_s	γ_s^{LW}	γ_s^{AB}	γ_s^+	γ_s^-	ΔG_{131} 1: TiO_2 3: H_2O
sin colector	30,92	26,62	4,300	0,248	18,6322	-13,8302
1 kg/Ton	23,8309	20,0722	3,7587	0,2228	15,8546	-19,6270
1,5 kg/Ton	21,8867	18,1385	3,7481	0,2328	15,0864	-21,6313
2 kg/Ton	20,1006	17,2133	2,8873	0,2197	9,4854	-36,6378

Figura 49. Efecto de la adición de AERO 6494 sobre la tensión superficial de muestras de anatasa (TiO_2)



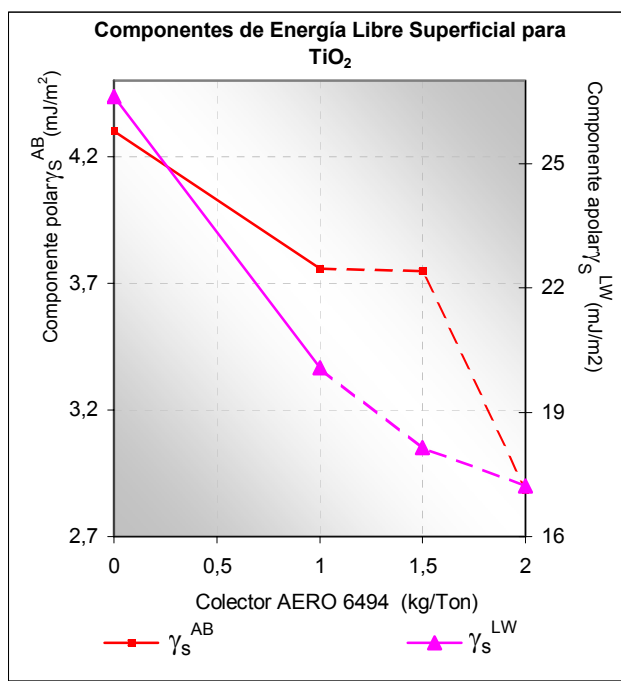
Aplicando el mismo análisis realizado en el sistema de ultraflotación, se ha graficado la variación de la tensión superficial de las muestras en función de la concentración de colector de flotación (Figura 49). El comportamiento observado en este proceso presenta la misma tendencia que tuvo el mineral al ser sometido a tratamiento con ácido oleico en

cuanto a la disminución de la tensión superficial con la adición de colector. Sin embargo, los valores de tensión superficial que exhiben estas muestras son mayores que en el caso de la ultraflotación.

Con la adición de 1kg/Ton de colector, la tensión superficial de la anatasa pasa de un valor de 30,92 kJ/m² hasta uno de 23,83 kJ/m², y el valor más bajo de esta propiedad se obtiene con una concentración de 2 kg/Ton que corresponde a 20,1 kJ/m².

Ya que el cambio en la tensión superficial del sólido favorece la adhesión de las partículas a las burbujas, se puede decir que sucesivas adiciones de colector AERO 6494 aumentan el carácter hidrofóbico de la superficie mineral, pero es necesario tener en cuenta los componentes de la tensión superficial con el fin de analizar el fenómeno superficial presente y poder sugerir la concentración mas adecuada de surfactante.

Figura 50. Efecto de la adición de AERO 6494 sobre los componentes polares y apolares de la tensión superficial de muestras de anatasa (TiO₂).



En las gráficas de la Figura 50 se muestra que el componente apolar de la tensión superficial (γ_s^{LW}) de las muestras de anatasa presenta reducciones muy fuertes con la

adición del colector de flotación, comparando los valores de las muestras con tratamiento superficial y las muestras en ausencia de este tratamiento.

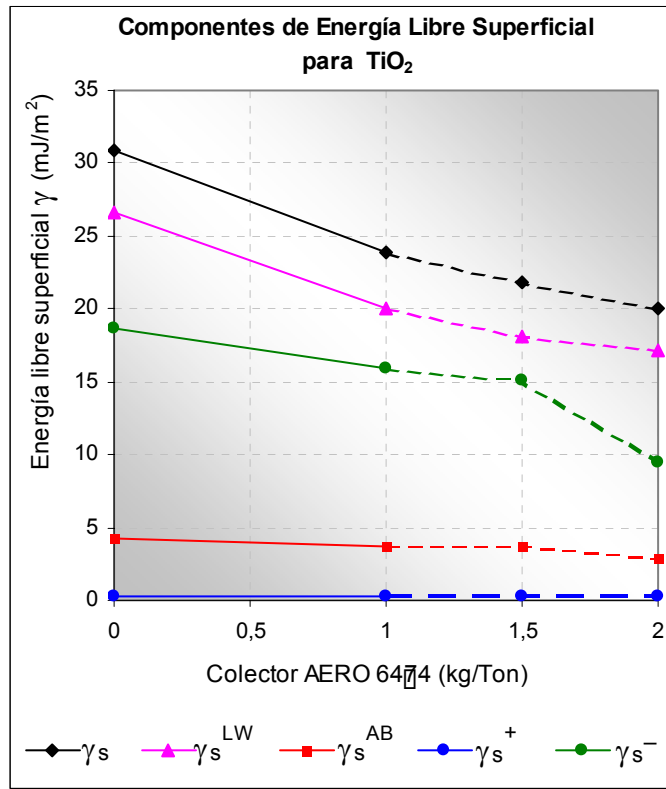
La tendencia de disminución se mantiene a medida que se adicionan mayores concentraciones de reactivo, redundando por lo tanto en una disminución de la tensión superficial total del sólido. Sin embargo, el componente polar (γ_s^{AB}) de la tensión superficial disminuye con la primera adición del surfactante (26,62 a 20,07 mJ/m²), manteniéndose estable en adiciones sucesivas, para resultar finalmente en una segunda caída hacia el menor valor obtenido en las muestras analizadas con una concentración de 2 kg/Ton (2,88 mJ/m²).

A partir de 1,5 kg/Ton se observa una disminución en el componente polar, sugiriendo que con esta dosificación, y mayores, se puede lograr la flotación de TiO₂ en el sistema estudiado.

A continuación se presentan las gráficas de todos los componentes de la tensión superficial del sólido y su variación por efecto del tratamiento con colector hidroxamato.

Observando la gráfica de la Figura 51, se comprueba la basicidad de las muestras de anatasa con tratamiento superficial al igual que en la ultraflotación, dado que el componente donador de electrones γ_s^- sigue siendo significativamente mayor que el componente aceptor de electrones γ_s^+ , para todas las muestras en cualquier condición superficial. En cuanto a este componente polar γ_s^{AB} , la tendencia observada para los valores de γ_s^+ y γ_s^- sobre superficies de anatasa se encuentra de acuerdo con la reportada en otros trabajos publicados^(7,14,20). En estos trabajos se sugiere que la superficie de anatasa sometida a tratamiento superficial es esencialmente más básica que ácida. La basicidad superficial ha sido atribuida a la molécula básica de oxígeno que queda expuesta como resultado de la capa adsorbida de moléculas de agua sobre la superficie de la anatasa.

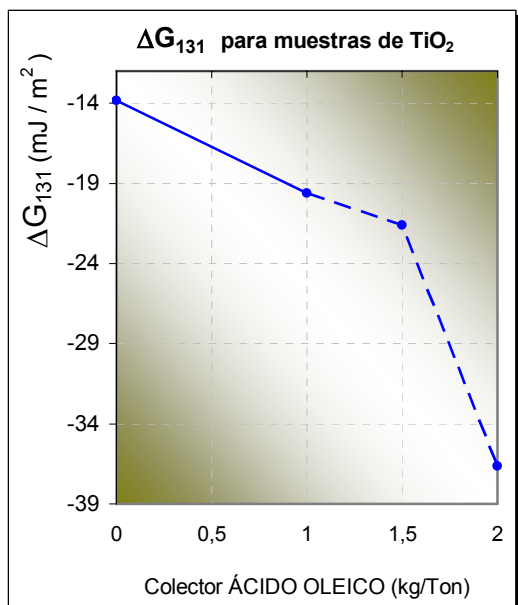
Figura 51. Efecto de la adición de AERO 6494 sobre los componentes de la tensión superficial de muestras de anatasa (TiO_2).



El efecto del colector hidroxamato de flotación produce una disminución en todos los componentes de la energía libre superficial, dando como respuesta el comportamiento presentado en la Figura 51, donde se observa que el efecto neto sobre la tensión superficial del sólido γ_s es una disminución gradual de tipo lineal con cada adición de surfactante.

En la siguiente Figura se presentan los cambios de energía libre superficial de interacción como producto de la acción del colector hidroxamato.

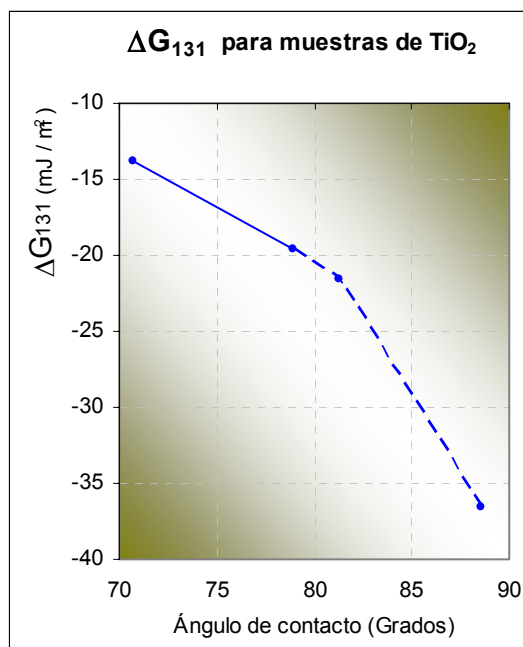
Figura 52. Efecto de la adición de AERO 6494 el cambio de energía libre superficial de interacción de Gibbs ΔG_{131} (mJ/m²) para partículas de anatasa (TiO₂).



En la Figura 52, se observa que en todas las dosificaciones de colector analizados, e incluso en las muestras sin tratamiento superficial, se presenta una tendencia de agregación espontánea de las partículas de anatasa, ya que los valores de energía tienen signo negativo, favoreciendo las condiciones para que el proceso de flotación sea exitoso. Con la adición de surfactante se produce un fuerte cambio en la magnitud de ΔG_{131} hacia valores cada vez más negativos, confirmando el hecho de que los hidroxamatos se comportan como excelentes colectores en el proceso de flotación de anatasa.

La dosificación de surfactante que produce los valores más negativos del cambio de energía libre superficial de interacción, y por lo tanto la mayor tendencia de formación de agregados anatasa-anatasa es de 2 kg/Ton, produciendo un cambio en el valor de ΔG_{131} desde -13,83 en las muestras sin tratamiento superficial, hasta -36,63 mJ/m². Debido a que una de las principales dificultades de la flotación de anatasa radica en las bajas granulometrías, esta dosificación de colector favorecería el reporte de las impurezas a la espuma del proceso, ya que la formación de agregados aumenta la posibilidad del contacto mineral-burbuja, por tratarse de entidades de mayor tamaño que las partículas individuales.

Figura 53. Efecto del ángulo de contacto sobre el cambio de energía libre superficial de interacción de Gibbs ΔG_{131} (mJ/m²) para partículas de anatasa (TiO₂).



Analizando la relación presentada en las gráficas de la Figura 53, es interesante observar que a medida que aumenta el valor del ángulo de contacto, ΔG_{131} disminuye hacia valores más negativos de una manera muy marcada. Este comportamiento es el resultado de una mayor tendencia de agregación de las partículas de anatasa sumergidas en un medio acuoso, demostrando de nuevo que el aumento de la hidrofobicidad superficial redonda en condiciones termodinámicas más favorables para el proceso de flotación.

Los resultados de caracterización superficial obtenidos están de acuerdo con otras investigaciones realizadas con anatasa en presencia de hidroxamatos⁽²⁶⁾, aunque los mayores niveles de remoción de anatasa se lograron con mayores concentraciones de colector. En términos de la tensión superficial, según la bibliografía, la mayor flotabilidad se lograría con una dosificación de 2 kg/Ton de AERO 6494 y en éste trabajo se encontró que una concentración de 1,5 kg/Ton sería suficiente para lograr niveles de remoción adecuados.

Este comportamiento puede ser explicado con base en las características de la arcilla natural tratada, ya que, como se mencionó en la metodología, las pruebas de caracterización fisicoquímica se llevaron a cabo con minerales puros, y es probable que la presencia de otras especies mineralógicas durante la flotación modifique la acción del surfactante, o disminuya la selectividad del proceso de beneficio. Esta observación es aún más válida teniendo en cuenta las complejas características superficiales de los minerales arcillosos, que conlleva la ocurrencia de numerosos procesos superficiales durante la flotación.

Finalmente, con base en las tendencias de cambio observadas en los componentes de la tensión superficial de los minerales involucrados en los procesos de flotación y ultraflotación, cabe anotar que con el análisis realizado se observó que tanto la calcita como la anatasa sometida a los dos tratamientos superficiales experimentan una fuerte disminución en los componentes polares y apolares de la tensión superficial (γ_s^{AB} , γ_s^{LW}) en comparación con los valores obtenidos sobre las muestras en ausencia de este tratamiento.

Chibowski y Holysz⁽⁷⁾, encontraron una drástica reducción en el componente polar de la energía libre superficial del cuarzo desde 115 mJ/m² en la superficie sin tratamiento hasta 7,2 mJ/m² con adsorciones superficiales menores a una monocapa de DAH⁺. Estos autores también encontraron que con recubrimientos de una monocapa, la recuperación en la flotación fue máxima y la interacción polar en la interface cuarzo-agua deja de existir. El componente de dispersión London-van der Waals (γ_s^{LW}) también fue medido y cambió desde un valor inicial de 76 mJ/m² hasta 28,2 mJ/m² con recubrimientos menores a una monocapa de DAH⁺. Reducciones similares en los valores de γ_s^{LW} y γ_s^{AB} fueron obtenidos por Yoon and Yordan⁽³⁴⁾, quienes trataron placas de silicio fundido con diferentes cantidades de TMCS ó DAHCl.

7.3 CURVAS DE POTENCIAL ELECTROKINÉTICO ZETA (ζ)

Generalmente el fenómeno de agregación ha sido interpretado por medio de la teoría DLVO. Esta teoría es útil para el caso de agregación con reactivos inorgánicos tales como

sulfato de aluminio y cloruro férrico, pero no siempre es aplicable al caso de surfactantes y floculantes poliméricos⁽²⁶⁾. De acuerdo con esta teoría, los factores importantes son el potencial superficial de los sólidos en el medio y el espesor de la doble capa eléctrica. En presencia de surfactantes con grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, sin embargo, el mecanismo de agregación depende fundamentalmente de la concentración del surfactante⁽²⁶⁾. El potencial zeta de los sólidos es responsable de fenómenos como la floculación a bajas concentraciones, mientras que la hidrofobicidad inducida depende de la adsorción de surfactantes.

No obstante lo anterior, y como complemento a la etapa de caracterización superficial, en el capítulo anterior se presentan las curvas de potencial zeta obtenidas para la calcita y la anatasa antes y después de someterlas a tratamiento superficial con colector. Este análisis se realizó con el fin de tener una aproximación experimental al tipo de adsorción presentado por acción de los surfactantes empleados.

Debido a que el equipo Zeta-Meter 3.0+ calcula este potencial a partir de las medidas de la movilidad electroforética, las gráficas de movilidad presentan la misma forma que las de potencial zeta, y la diferencia entre los dos parámetros radica sólo en las unidades utilizadas, ya que los valores de potencial zeta expresan el verdadero fenómeno involucrado y no el efecto físico del potencial, el cual es la movilidad. Por lo tanto, las gráficas de movilidad electroforética se utilizaron como un método de comprobación de la exactitud de los resultados de potencial zeta, y no fueron objeto de análisis adicional.

El potencial superficial de la calcita en función del pH en presencia de varias concentraciones de ácido oleico se presentó en la Figura 24 (sección 6.2.5). Como se puede observar, el ZPC de la calcita ocurre a un pH aproximado de 9. El colector tiene un marcado efecto sobre el potencial superficial del sólido, dado que con la adición de ácido oleico se observan valores de potencial bastante negativos a valores de pH correspondientes al ZPC del mineral sin tratamiento superficial.

Según la literatura, el ácido oleico en agua empieza a precipitar a un pH de alrededor 8,3⁽²⁶⁾ y el ZPC de la calcita se ha encontrado a un pH de 9. Debido a que los mejores resultados de la flotación ocurren a valores de pH mayores que el ZPC, a los cuales el colector no se encuentra disociado, se podría pensar que la adsorción del colector es predominantemente quimisorción.

Según la Figura 31 (sección 6.3.5.) el ZPC del mineral de anatasa es cercano a 7,7. De manera similar que la calcita, se observa un cambio hacia valores negativos de potencial con sucesivas adiciones de colector. No obstante, esta modificación de la carga superficial es menos marcada pero se mantiene en un amplio rango de pH, incluso sin presentar el límite de adsorción con respecto al pH que se presenta con el mineral de calcita. Igualmente, el fenómeno de adsorción dominante en la calcita es la quimisorción por encontrarse los mejores resultados de flotación a pH mayores que el ZPC, donde las superficies tienen carga negativa y la sal de ácido oleico no se encuentra disociada.

En la Figura 38 de la sección 6.4.5. se presenta la variación de carga superficial de la anatasa por efecto de la adición de hidroxamato, se presenta un comportamiento opuesto al exhibido por este mismo mineral en contacto con colector de ácido oleico. La adición de AERO 6494 cambia el potencial superficial hacia valores menos negativos, lo cual no puede ser explicado a través de los alcances de esta investigación, ya que se esperaría un cambio contrario debido a la naturaleza aniónica del reactivo surfactante. Es necesario profundizar acerca de los mecanismos de adsorción y los fenómenos involucrados en los cambios de esta carga superficial, para poder sustentar químicamente el comportamiento eléctrico de los sólidos con tratamiento superficial. Sin embargo se puede dar una aproximación al tipo de interacción presentado entre el mineral y el colector.

El pKa de los hidroxamatos usualmente es de 9, coincidente con el pH al cual se obtienen buenos resultados del proceso de flotación (a pH entre 9 y 9,5). Bajo estas condiciones, el colector se encuentra en forma molecular promoviéndose un fenómeno de quimisorción. A valores de pH menores, se observa una disminución en la flotabilidad del mineral, debido posiblemente a la repulsión entre el anión proveniente de la disociación del colector y la superficie mineral cargada negativamente entre el valor del ZPC y el pH de 9. Sabiendo que la anatasa presentó el ZPC a un pH de 7,7, puede estar presentándose quimisorción

como mecanismo dominante, posiblemente involucrando el ácido hidroxámico no disociado.

La quimisorción de los hidroxamatos sobre la superficie de la anatasa ha sido identificada por Fuerstenau⁽¹¹⁾, quien atribuyó el éxito de la flotación de partículas finas de anatasa utilizando colectores de tipo hidroxamato a las interacciones químicas específicas entre el ión o molécula de colector y los sitios de cationes metálicos sobre la superficie.

8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- En el actual trabajo se analizaron dos procesos de flotación para la remoción de impurezas de anatasa a partir de caolín. Las pruebas de flotación se llevaron a cabo con mineral procedente del municipio de Oiba, Santander. En la ultraflotación se empleó calcita como mineral cargador y con una concentración de colector de ácido oleico de 2 kg/Ton de mineral se removió el 42% de la anatasa inicial obteniendo un porcentaje de recuperación de 81% en la fracción de no-flotados. En la flotación inversa con AERO 6494 se removió el 78,2% de la anatasa utilizando una concentración de colector de 1,5 kg/Ton de mineral, recuperando finalmente el 63,82% del producto en la fracción no-flotada. A partir de estos resultados se puede señalar que la flotación inversa con hidroxamatos presenta excelentes resultados, ya que los porcentajes de remoción alcanzados con este proceso superan en gran medida los obtenidos en la ultraflotación, a pesar de que se obtenga un menor porcentaje de recuperación. En este caso es más importante lograr altas remociones de anatasa en el producto, pues esto garantiza potenciales aplicaciones industriales para el producto obtenido.
- Mediante la aplicación de la relación propuesta por Washburn⁽²⁰⁾, se implementó la técnica de “mojabilidad de capas delgadas” para la medición de ángulos de contacto sobre muestras de calcita y anatasa tratadas con diferentes concentraciones de colector. La construcción de gráficas de mojabilidad con líquidos apolares, permitió determinar el radio medio de poro (r^*); con estos valores se construyeron gráficas de mojabilidad con tres líquidos polares de propiedades conocidas y se determinaron los ángulos de contacto de formados con las superficies minerales. Los valores de los ángulos oscilaron entre 78,9° y 89,9° para las muestras de calcita, y entre 70,75° y 89,9° para la anatasa, según el tipo de colector agregado. Conociendo los ángulos de contacto formados entre tres líquidos diferentes y cada muestra de mineral, se determinaron los componentes de la tensión superficial y el cambio en la energía libre superficial de interacción de Gibbs.
- Para el proceso de ultraflotación se analizaron los dos minerales a reportar en la espuma: la anatasa como impureza y la calcita como cargador. Estos fueron sometidos a tratamiento superficial con ácido oleico a concentraciones de 1, 2 y 3 kg/Ton de mineral.

Los dos minerales poseen superficies hidrofílicas que cambian a hidrofóbicas con relativamente bajas concentraciones de surfactante. Así, con 1 kg/Ton de ácido oleico se obtiene la hidrofobicidad necesaria para la flotación. En la flotación con hidroxamatos se evaluó la respuesta de la anatasa ante el tratamiento con AERO 6494 en concentraciones de 1, 1.5 y 2 kg/Ton de mineral. Las condiciones más favorables de flotación se obtuvieron con 1.5 kg/Ton de colector.

➤ Se observó que el ángulo de contacto se incrementa con la adición de reactivo colector en la flotación. Además, la adición de colector se manifestó en un cambio en la tensión superficial de las muestras con tratamiento superficial. Esta situación es necesaria para favorecer el contacto partícula-burbuja y lograr el reporte de las impurezas en la espuma del proceso. En todos los casos se observó la misma tendencia hacia valores más negativos en la tensión superficial con adiciones de colector, sin embargo, para los dos procesos evaluados los menores valores de este parámetro se dan a la mayor concentración de colector adicionado, indicando que la concentración de surfactante es el factor que controla la eficiencia de la flotación. Se puede decir que la adición de colector aumenta el carácter hidrofóbico de las superficies.

➤ Para todas las muestras tratadas se observó una disminución en el componente apolar de la tensión superficial (γ_s^{LW}) debido al tratamiento con surfactante. Esto induce la tendencia de cambio hacia valores menores en la tensión superficial total γ_s .

➤ En la ultraflotación se observó que el componente polar (γ_s^{AB}) de la tensión superficial presenta su valor mínimo a una concentración de 2 kg/Ton de ácido oleico tanto en las muestras de anatasa como en las de calcita. Esto explica los altos porcentajes de remoción de ambos minerales basándose en la sustitución de las áreas polares por áreas no-polares en la superficie de los sólidos, aumentando las zonas hidrofóbicas de baja energía. En la flotación con hidroxamatos se obtiene el menor valor del componente polar a una concentración de 2 kg/Ton de AERO 6494. Esto indica que en algunos sistemas el conocimiento de los componentes polares de la tensión superficial, brinda una aproximación a las mejores condiciones operativas del proceso.

- El componente polar donador de electrones (γ_s^-) es mayor que el componente polar aceptor de electrones (γ_s^+) para todas las muestras bajo cualquier condición superficial. Por lo tanto, se puede concluir que las especies analizadas poseen un carácter básico. Estas observaciones tienen correspondencia con los datos reportados por otros autores⁽³²⁾, confirmando que en efecto, tanto en la anatasa como en la calcita predomina la basicidad superficial cuando se someten a este tipo de colectores aniónicos.

- Todos los valores obtenidos para el cambio de energía libre superficial de interacción $\Delta\sigma_{101}$ son negativos, indicando que tanto la calcita como la anatasa tienden a la formación espontánea de agregados en medio acuoso. En la ultraflotación se presenta un efecto combinado de tendencias, predominando la de agregación. La menor concentración de colector disminuye la energía a su mínimo valor, aumentando gradualmente con otras adiciones de surfactante. Sin embargo los valores siguen siendo menores que los reportados por el mineral sin tratamiento superficial. En la anatasa tratada con hidroxamatos, el surfactante impulsa una fuerte disminución en el valor de ΔG_{131} haciéndolo cada vez más negativo con sucesivas concentraciones del reactivo. Así se confirma el excelente comportamiento de los hidroxamatos como colectores en el proceso de flotación inversa de anatasa.

- Examinando las interacciones entre las partículas de calcita y anatasa en medio acuoso, se observa que los valores de energía de interacción para el sistema total son más negativos que los presentados por los minerales individuales. La adición de 1 kg/Ton de ácido oleico produce un aumento en el cambio de energía libre superficial ΔG_{132} hacia valores menos negativos con respecto a las muestras sin tratamiento superficial. Los valores obtenidos son altamente negativos en todas las condiciones superficiales, superando los presentados para las especies individuales, concluyendo que el sistema induce a la formación espontánea de los agregados calcita/anatasa.

- Con la construcción de curvas de potencial zeta se buscó obtener un acercamiento al tipo de adsorción de los reactivos empleados sobre las especies mineralógicas analizadas. Para la ultraflotación se determinó el ZPC de la calcita a un pH de 9 y el de la anatasa se observa a un pH de 7,7. El hecho de que para los dos minerales ocurra una

adsorción significativa del surfactante en intervalos de pH diferentes al rango en el cual la superficie del mineral posee una carga positiva (cerca o menor al ZPC) y el colector se encuentre ionizado produciendo aniones (límite de solubilidad), indica que la interacción del colector con los sólidos no proviene de interacciones físicas, sino que probablemente es un tipo de quimisorción. Se observa que con la adición de colector el potencial pasa a valores más negativos para todas las condiciones de tratamiento superficial. Un comportamiento similar se observó para el caso de la flotación usando hidroxamato como colector.

A partir de las anteriores conclusiones se puede realizar la confrontación de los resultados obtenidos con las hipótesis planteadas:

➤ Primera hipótesis:

“La presencia de calcita como mineral cargador en el proceso de ultraflotación mejora apreciablemente la eliminación de anatasa durante la purificación del caolín”

A partir de los resultados obtenidos en los procesos de ultraflotación se puede concluir que, efectivamente, la calcita desempeña el papel de mineral cargador reportando las partículas de anatasa a la fracción flotada o espuma del proceso. No obstante, es importante señalar que esta variación del sistema convencional, mediante el uso de un mineral auxiliar, no necesariamente reporta los valores más altos de remoción de anatasa, ya que se observó que los mejores resultados se obtienen con el sistema de flotación inversa con hidroxamatos.

➤ Segunda hipótesis:

“El fenómeno de remoción por flotación de anatasa presente como impureza en el caolín, se relaciona con un cambio de energía libre superficial de Gibbs efectuado por la acción del colector empleado sobre las partículas de anatasa y de calcita como mineral cargador”

Debido a que se observaron cambios en la tensión superficial de la calcita y la anatasa por la acción del colector de flotación, también se observó un cambio en la energía libre superficial de interacción de Gibbs. Este cambio depende de los componentes polares y apolares de la tensión superficial de las partículas, cuyos valores fueron calculados a partir de medidas de ángulo de contacto. Se observaron dos tipos de interacciones en el sistema: entre partículas idénticas, y entre las dos especies en contacto en un ambiente acuoso. Las interacciones fueron favorecidas por la adición del colector de ácido oleico, produciendo cambios en la energía libre que favorecen en términos generales la formación de agregados $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{CaCO}_3/\text{CaCO}_3$ y $\text{TiO}_2/\text{CaCO}_3$. El mismo comportamiento se observó en el caso de la flotación con hidroxamatos, caso en el cual se promueve la formación espontánea de agregados $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$. El estudio de las propiedades fisicoquímicas superficiales de los minerales, y su variación con la presencia de reactivo colector permitió comprobar las condiciones más adecuadas para la flotación de la anatasa. Por lo tanto se puede concluir que esta hipótesis se cumple bajo las condiciones estudiadas.

BIBLIOGRAFIA

- (1) **ABDEL-KHALEK N. A., HASSAN F., ARAFA M.A.** Carrier flotation of ultrafine egyptian kaolin. Central Metallurgical Research and Development Institute CMRDI, Cairo, Egypt. *Fizykochemiczne Problemy Metalurgii*, 32 (1998), 265–273.
- (2) **ADAMSON A.**, *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley Interscience, 1967
- (3) **BENNETT, R. H. Y HULBERT, M. H.** "Clay Microstructure". Reidel Publishing Company. pp 161, 1986.
- (4) **BLAZY, Pierre.** *El Beneficio de los Minerales. Colección Rocas y Minerales. Madrid, 2001.*
- (5) **CABRERA La Rosa, A.** *Minerales no – metálicos: Caolín, Porofilitas. Bol. Serie Memorandum N° 8 del Instituto Nacional de Investigación y Fomento Mineros. Perú, 1965*
- (6) **CÁRDENAS T.; Begazo D., Márquez T., Torres M.** *Celdas Convencionales vs. Celdas Columna. Escuela de Postgrado de Ing. Metalúrgica, UNSA, ILO, junio de 2000.*
- (7) **CHIBOWSKI E., HOLYSZ. L.**, *J. of Colloid and Interface Science*, 112, pp. 15-23, 1986.
- (8) **CUNDY, E. G.** "Processing of Clay," U.S. Patent 3,450,257, 1969.
- (9) **FOWKES, F.M.** *Attractive forces at interfaces. Ind. Engng. Chem.* 56, 40–52. 1964
- (10) **FOWKES F.M.**, *Industrial and Engineering Chemistry*, 56/12, 40, 1964.
- (11) **FUERSTENAU D. W.**, in "Fine Particle Processing" (P. Somasundaran, Ed.), Vol. 1, Chap. 35, pp. 669–705. AIME, New York, 1980.

(12) **GARCÍA, R. Y SUÁREZ, M.** Las arcillas: propiedades y usos. Universidad Complutense y Universidad de Salamanca. 2002

(13) **GUSTAFSSON Jan _ , NORDENSWAN Erik, ROSENHOLM Jarl B.** Effect of pH on the sedimentation, z-potential, and rheology of anatase suspensions. Department of Physical Chemistry, Finland. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 212 (2003) 235_/247

(14) **HOLYSZ L.** Colloids and Surfaces, 134, 321 1998.

(15) **KELLY Errol., SPOTTISWOOD David.** Introducción al procesamiento de minerales. Editorial Limusa, S.A. de C.V. México, D.F. 1990.

(16) **MATHUR, Sharad.** Kaolin Flotation. Engelhard Corporation. Georgia. Agosto, 2002.

(17) **MURRIA, Haydn.** Industrial Clays Case Study. Mining, Minerals and Sustainable Development, Indiana University. 2002

(18) **PEDRAZA R. Julio E.** Apuntes de metalurgia extractiva II. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. 1995.

(19) **RAGHAVAN P., CHANDRASEKHAR S., VOGT V., GOCK E.** Separation of titaniferrous impurities from kaolin by high shear pretreatment and froth flotation. Applied Clay Science, 25 (2004) 111–120.

(20) **RAYSS, J., GORGOL A., PODKOSCIEŃLY W., WIDOMSKI J., CHOLYK M., J.** Adhesion Sci. Technol., 12, 293, 1998.

(21) **RUBIO, J Y Tessele, F.** Flotación como Proceso de Remoción de Contaminantes. Universidad Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil. 2004.

(22) SAIKIA, N. J. Characterization, beneficiation and utilization of a kaolinite clay from Assam, India. Applied CLAY Science. 2003.

(23) SALAGER Jean-Louis. Doble Capa Eléctrica Interfacial. Laboratorio FIRP Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes. Venezuela, 1987.

(24) SALAGER Jean-Louis. Fenómenos interfaciales en dispersiones polifásicas y medios porosos. Laboratorio FIRP Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes. Venezuela, 1987.

(25) SALAGER Jean-Louis. Surfactantes en Solución acuosa. Laboratorio FIRP Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes. Venezuela, 1987.

(26) SHIBATAA J., FUERSTENAU D.W. Flocculation and flotation characteristics of fine hematite with sodium oleate. Department of Chemical Engineering, Kansai University, Suita, Osaka 564-8680, Japan. Department of Materials Science and Mineral Engineering, University of California, Berkeley, USA. Int. J. Miner. Process. 72 (2003) 25– 32.

(27) VAN OSS C.J., GRIESE, R.F. Jr., Li, Z., MURPHY, K., NORRIS, J., CHAUDHURY, M. K., and GOOD, R. J., J. Adhesion Sci. and Technology, Vol. 6, No.4, 413-428, 1992.

(28) VILLANUEVA L., Villanueva M. Diseño de un sistema de beneficio para los caolines de Oiba (Santander) utilizados como materia prima en la fabricación de cemento blanco. Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander. 1992

(29) WANG, S.S., NAGARAJ, D.R. Novel collectors and processes for making and using same. US Pat. 4,871,466. 1987.

(30) WASHBURN, E. W. Physical Review, 1921.

(31) Y. HU, X. LIU, ZHENGHE XU. Role of crystal structure in flotation separation of diasporite from kaolinite, pyrophyllite and illite. Minerals Engineering 16 (2003) 219–227

(32) **YILDIRIM, Ismail.** Surface free energy characterization of powders. Virginia Polytechnic Institute and State University. Blacksburg, Virginia. 2001

(33) **YOON, R. H., HILDERBRAND, T. M.** "Purification of Kaolin Clay by Froth Flotation Using Hydroxamate Collectors," U.S. Patent 4,629,556, Dec. 16, 1986.

(34) **YOON R., YORDAN. J. L.,** J. of Colloid and Interface Science, Vol. 146, No. 2, pp. 101-108, 1991.

(35) **YOUNG, R. H., MORRIS, H. H., BROOKS, R. L.** "Method of Treating Clay to Improve its Whiteness," U.S. Patent 4,492,628, Jan. 8, 1985.

(36) **BARD, A.J., FAULKNER, L.R.** "Electrochemical Methods, Fundamentals and applications". Library of Congress, pp 137-249. 1980.

(37) **CALA Jose, GARCÍA Yezid.** Estudio del mejoramiento de la calidad de los caolines del municipio de Oiba (Santander) usando flotación columnar. Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander. 2005

(38) **MORA Leidy, MEJIA Carlos.** Propuesta de un proceso para la reducción de impurezas presentes en los caolines de oiba (santander), para la producción de cemento blanco. Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander. 2005

(39) http://www.min_no_metalico_caolin_pirofilita.pdf

(40) <http://www.Caolins Asturianos.com/ El caolín, sus formas y sus usos.htm>

(41) <http:// www.ktgeo.com>

(42) http://www.cerroblanco.com.ar/productos/cemento_tolteca.html