

**MECANISMO DE FLOTABILIDAD DE CAOLINITA EN PRESENCIA DE
BROMURO CETILTRIMETIL AMONIO (CTAB)**

Qca. ZORAIDA CHACÓN ORTIZ

DIONISIO LAVERDE CATAÑO

Director

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIONES EN MINERALES,
BIOHIDROMETALURGIA Y AMBIENTE
BUCARAMANGA**

2008

**MECANISMO DE FLOTABILIDAD DE CAOLINITA EN PRESENCIA DE
BROMURO CETILTRIMETIL AMONIO (CTAB)**

Qca. ZORAIDA CHACÓN ORTIZ

**Trabajo de Investigación para optar el
Título de Magíster en Ingeniería Química**



DIONISIO LAVERDE CATAÑO
Director

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIONES EN MINERALES,
BIOHIDROMETALURGIA Y AMBIENTE
BUCARAMANGA
2008**

AGRADECIMIENTOS

El autor expresa sus sinceros agradecimientos a:

DIONISIO LAVERDE. Ingeniero Metalúrgico Ph D, profesor titular de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander, por su orientación y dirección en este trabajo de investigación.

A los Profesores integrantes del GRUPO DE INVESTIGACIONES EN MINERALES BIOHIDROMETALURGIA Y AMBIENTE, de la Universidad Industrial de Santander, por su apoyo y orientación durante la investigación.

A la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (UPTC) por la realización de las pruebas de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Petrografía.

Al profesor Rafael Cabanzo adscrito a la Escuela de Física de la Universidad Industrial de Santander e integrante del LEAM por su colaboración en la realización de las pruebas LIBS.

DEDICATORIA

***A John,
Mi Compañero incondicional. Su amor
y energía son la principal fuente
para la obtención de mis logros.***

***A Sebastián
Luz de mi corazón e inspiración para
esforzarme cada día en ser mejor.***

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO CONCEPTUAL	3
1.1 GENERALIDADES SOBRE CAOLINES	4
1.1.1 Tipos de Caolín	4
1.1.2 Carga Superficial	4
1.1.3 Estructura de la Caolinita	5
1.2 ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO DE FLOTACIÓN EN MINERALES	6
1.2.1 Reactivos de Flotación	7
1.2.2 Sistema de Flotación por espuma	7
1.2.3 Flotación de Caolinita	8
1.2.4 Adsorción de Aminas sobre Caolinita	9
1.2.5 Potencial Zeta en la flotación de minerales silicatos	10
1.2.5.1 La doble capa eléctrica	10
1.2.5.2 Punto de carga cero (PZC) y Punto Isoeléctrico (IEP)	12
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	13
2.1 MATERIALES UTILIZADOS	13
2.2 REACTIVOS UTILIZADOS	13
2.3 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL CAOLÍN	13
2.4 MEDIDAS DE POTENCIAL ZETA DEL CAOLÍN	14
2.5 ENSAYOS DE FLOTACIÓN DE LA CAOLINITA	14
2.6 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA Y MORFOLÓGICA DEL CAOLÍN	14
2.7 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DEL CAOLÍN	15
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	16
3.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA Y MINERALÓGICA DE MUESTRAS DE CAOLÍN CRUDO	16

3.1.1	Composición Química	16
3.1.2	Características Físicoquímicas de las muestras de caolín	17
3.1.3	Caracterización Mineralógica de muestras de caolín	18
3.2	ESTUDIO DEL POTENCIAL ZETA Y MOVILIDAD ELECTROFORÉTICA DEL CAOLÍN	19
3.2.1	Efecto del pH	19
3.2.2	Efecto de la adición de electrolitos	20
3.2.3	Efecto de la adición del colector de flotación	22
3.2.4	Efecto de la concentración del colector	24
3.2.5	Efecto del depresante de cuarzo	27
3.3	ESTUDIO DE FLOTACIÓN DE CAOLINITA EN TUBO HALLIMOND	28
3.3.1	Determinación de las condiciones de operación de la microcelda	28
3.3.1.1	Porcentaje de sólidos	28
3.3.1.2	Flujo de aire en la microcelda de flotación y formación de espuma	28
3.3.1.3	Efecto del pH	30
3.3.1.4	Velocidad de agitación de la pulpa y tiempo de acondicionamiento	31
3.3.1.5	Efecto de la concentración del colector	32
3.4	CARACTERIZACIÓN QUÍMICA, PETROGRÁFICA Y MORFOLÓGICA DEL CAOLÍN CRUDO Y CONCENTRADO	33
3.4.1	Análisis Químico mediante LIBS	33
3.4.2	Análisis Petrográfico	41
3.4.3	Análisis Morfológico	48
3.4.3.1	Efecto del pH	50
3.4.3.2	Efecto de la concentración del colector	52
3.5	ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO MEDIANTE FTIR DE LA INTERACCIÓN MINERAL-COLECTOR	53
3.6	PARÁMETROS ESTUDIADOS DURANTE LA	

	INTERACCIÓN MINERAL-COLECTOR	55
3.6.1	Influencia de la concentración del colector	55
3.6.2	Influencia del pH	57
3.7	MECANISMO DE INTERACCIÓN CTAB-CAOLINITA EN EL PROCESO DE FLOTACIÓN	60
3.7.1	Influencia de la longitud de la cadena hidrocarbonada	61
3.7.2	El papel de la carga superficial	62
3.7.3	Naturaleza de los planos de la Caolinita	63
3.8	MECANISMO DE ADSORCIÓN DE LA AMINA (CTAB)	64
4.	CONCLUSIONES	69
5.	RECOMENDACIONES	71
	BIBLIOGRAFIA	72
	ANEXO A	78

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Distribución de átomos de Si, Al y O en las capas tetraédricas y octaédricas del caolín.	5
Figura 2. Tubo Hallimond	7
Figura 3. Modelo de la doble capa Eléctrica	11
Figura 4. Potencial Zeta Caolín Mina Barroblanco (CMB) y Caolín Georgia (KGa-1) en función del pH	20
Figura 5. Movilidad Electroforética Caolín Mina Barroblanco (CMB) y Caolín Georgia (Kga-1) en función del pH	20
Figura 6. Efecto de la adición de electrolitos al Caolín. (a) Cambios en el potencial zeta (b) Cambios en la movilidad electroforética	21
Figura 7. Efecto de la adición del colector en el potencial zeta del caolín	22
Figura 8. Efecto de la adición del colector en la movilidad electroforética de coloides de caolín	23
Figura 9. Variación del potencial zeta a medida que se incrementa la concentración del colector	24
Figura 10. Variación de la Movilidad electroforética de los coloides de caolín de acuerdo a la concentración del colector y el pH	26
Figura 11. Efecto de la adición del depresante de cuarzo en el potencial zeta del caolín ($2,20 \cdot 10^{-4}M$)	27
Figura 12. Efecto de la adición del depresante de cuarzo en la movilidad electroforética de coloides de caolín ($2,20 \cdot 10^{-4}M$)	27
Figura 13. Variación del porcentaje de recuperación de caolinita respecto al pH y el porcentaje de sólidos en la pulpa mineral.	28

Figura 14.	Sistema de Flotación con el Tubo Hallimond	29
Figura 15.	Porcentaje de recuperación de caolinita en función del pH con CTAB $4,76 \cdot 10^{-4}$ M y Tiempo de flotación de 5 minutos.	30
Figura 16.	Variación del porcentaje de recuperación del mineral con la velocidad de agitación de la pulpa a diferentes tiempos de acondicionamiento	31
Figura 17.	Efecto del pH entre 3.7 y 5.3 sobre la recuperación de la caolinita a diferentes concentraciones del colector (CTAB)	32
Figura 18.	Ventana 290, líneas de Magnesio y Silicio (LIBS en atmósfera de aire). 1 Mg(279.53); 2 Mg(280.27); 3 Mg(285.22); 4 Si(288.158). Caolín Sedimentado CS14	35
Figura 19.	Ventana 290, líneas de Magnesio y Silicio (LIBS en atmósfera de aire). 1 Mg(279.53); 2 Mg(280.27); 3 Mg(285.22); 4 Si(288.158). Caolinita Flotada pH=4.1 CTAB $2.0 \cdot 10^{-4}$ M	35
Figura 20.	Ventana 290, líneas de Magnesio y Silicio (LIBS en atmósfera de aire). 1 Mg(279.53); 2 Mg(280.27); 3 Mg(285.22); 4 Si(288.158). Caolinita Flotada pH=4.1 CTAB $3.75 \cdot 10^{-4}$ M	36
Figura 21.	Ventana 396, líneas de Calcio y Aluminio (LIBS en atmósfera de aire). 1 Ca(395.37); 2 Al(395.40); 3 Al(396.15); 4 Ca(396.85). Caolín Sedimentado CS14.	36
Figura 22.	Ventana 396, líneas de Calcio y Aluminio (LIBS en atmósfera de aire). 1 Ca(395.37); 2 Al(395.40); 3 Al(396.15); 4 Ca(396.85). Caolinita Flotada pH=4.1 CTAB $2.0 \cdot 10^{-4}$ M	37
Figura 23.	Ventana 396, líneas de Calcio y Aluminio (LIBS en atmósfera de aire). 1 Ca(395.37); 2 Al(395.40); 3 Al(396.15); 4 Ca(396.85). Caolinita Flotada pH=4.1 CTAB $3.75 \cdot 10^{-4}$ M	37

Figura 24.	Ventana 402, línea de Hierro (LIBS en atmósfera de aire). Caolín Sedimentado CS14	38
Figura 25.	Ventana 402, línea de Hierro (LIBS en atmósfera de aire). Caolinita Flotada pH=4.1 CTAB $3.75 \cdot 10^{-4}M$	38
Figura 26.	Ventana 334.90 y 336.12, línea de Titanio (LIBS en atmósfera de aire). Caolín Sedimentado CS14	39
Figura 27.	Ventana 334.90 y 336.12, línea de Titanio (LIBS en atmósfera de aire). Caolinita flotada pH=4.1 CTAB $3.75 \cdot 10^{-4}M$	39
Figura 28	Imágenes Petrográficas a 10 aumentos de las muestras de caolín de la Mina Barroblanco	43
Figura 29	Imágenes muestra de caolinita concentrada mediante flotación pH=4.1	45
Figura 30.	Imágenes caolinita concentrada mediante flotación a concentración de CTAB $3.75 \cdot 10^{-4} M$ y pH=4.1	46
Figura 31.	Imágenes de caolinita concentrada mediante flotación a un tiempo de 10 minutos (CTAB $3.75 \cdot 10^{-4} M$ y pH=4.1)	48
Figura 32.	Imagen SEM muestra de caolín crudo mina Barroblanco	49
Figura 33.	Análisis de dispersión de Rayos X de la muestra de caolín mina Barroblanco	49
Figura 34.	Efecto del pH en la estructura de la caolinita: (a) pH=2.6; (b) pH=4.1 y (c) pH=5.8	50
Figura 35.	Micrografías SEM de partículas de caolinita con el incremento en la concentración de CTAB a pH=4.1 (a) $2.20 \cdot 10^{-4} M$; (b) $3.06 \cdot 10^{-4} M$; (c) $3.75 \cdot 10^{-4} M$ y (d) $4.76 \cdot 10^{-4} M$	52
Figura 36.	Espectros IR de (a) Caolinita mina Barroblanco y (b) CTAB	54

Figura 37.	Espectros IR de caolinita flotada a diferentes concentraciones de CTAB: (A) $2.20 \cdot 10^{-4}M$, (B) $3.06 \cdot 10^{-4}M$, (C) $3.75 \cdot 10^{-4}M$ y (D) $4.76 \cdot 10^{-4}M$	56
Figura 38.	Espectros IR de caolinita flotada: (a) pH=2.6, (b) pH=3.5, (c) pH= 4.1 y (d) pH=5.8 con CTAB $2.20 \cdot 10^{-4}M$	57
Figura 39.	Regiones de formación de hemimicelas en el proceso de adsorción del colector sobre una superficie mineral.	61
Figura 40.	Adsorción de CTAB sobre Caolinita cara (00 $\bar{1}$) y plano (001)	65
Figura 41.	Descripción de la interacción entre partículas de caolinita con CTAB adsorbido en solución ácida	67

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición química para cada uno de los composites	16
Tabla 2. Composición química del composite final CS14	17
Tabla 3. Composición química del caolín purificado por sedimentación	17
Tabla 4. Distribución Granulométrica composite CS14	18
Tabla 5. Ventanas escogidas y elementos correspondientes en la Técnica LIBS	34
Tabla 6. Análisis cuantitativo de muestras de caolín purificado utilizando la técnica LIBS en atmósfera de aire	40
Tabla 7. Composición química de concentrados de caolín	41
Tabla 8. Descripción Microscópica y Clasificación Petrográfica muestras de caolín mina Barroblanco	42
Tabla 9. Descripción Microscópica y Clasificación Petrográfica de caolinita flotada a pH=4.1 (CTAB $9.85 \cdot 10^{-5} \text{M}$)	44
Tabla 10. Descripción Microscópica y Clasificación Petrográfica de caolinita flotada a pH=4.1 (CTAB $3.75 \cdot 10^{-4} \text{M}$)	46
Tabla 11. Descripción Microscópica y Clasificación Petrográfica de caolinita concentrada mediante flotación a un tiempo de flotación de 10 minutos (pH=4.1 (CTAB $3.75 \cdot 10^{-4} \text{M}$))	47

LISTA DE ANEXOS

Anexo A	Pág.
Figura A1. Curva de calibración para el Magnesio obtenida por la técnica LIBS en atmósfera de aire	78
Figura A2. Curva de calibración para el Silicio obtenida por la técnica LIBS en atmósfera de aire	78
Figura A3. Curva de calibración para el Aluminio obtenida por la técnica LIBS en atmósfera de aire	79
Figura A4. Curva de calibración para el Titanio obtenida por la técnica LIBS en atmósfera de aire	79
Figura A5. Curva de calibración para el Hierro obtenida por la técnica LIBS en atmósfera de aire	80

RESUMEN

TITULO: MECANISMO DE FLOTABILIDAD DE CAOLINITA EN PRESENCIA DE BROMURO CETILTRIMETIL AMONIO (CTAB)*

Autor: Chacón Ortiz, Zoraida **

Palabras Claves: Caolinita, CTAB, Flotación, FTIR

RESUMEN

En el presente estudio, se investigó las interacciones entre superficies de caolinita y el colector bromuro cetiltrimetil amonio (CTAB), empleado en el proceso de flotación de la caolinita. Utilizando medidas de potencial zeta y flotación en tubo Hallimond, se confirmó que la flotación de la caolinita es dependiente del pH y de la concentración del colector. Las condiciones de mejor flotabilidad se presentan a pH=4.1 y $3.75 \cdot 10^{-4}$ M de CTAB. La interacción mineral/colector ocurre mediante un mecanismo adsorción/precipitación.

Se emplearon técnicas de caracterización como Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Difracción de Rayos X (DRX), Petrografía y Espectroscopia en Plasma Generado por Ablación Láser (LIBS) para correlacionar los resultados de la concentración de la caolinita durante el proceso de flotación.

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) permitió determinar que los cationes de la amina forman enlaces fuertes, tipo puentes de hidrógeno, con los grupos silanol presentes en la superficie mineral. Se observa la evolución de bandas características de especies adsorbidas correspondientes a las vibraciones N-H, O-H, Si-OH y Si(Al)-O. La atracción de CTAB sobre la superficie de caolinita causa una reducción en las intensidades de las bandas correspondientes a las vibraciones OH y aparecen nuevas bandas en la región comprendida entre 3500 y 3700 cm^{-1} . Al trabajar con concentraciones del colector de $4.76 \cdot 10^{-4}$ M se aprecia la formación de estructuras micelares fuertes sobre la superficie de la caolinita y se observa un decrecimiento en la respuesta de flotación.

* Trabajo de Investigación

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Maestría en Ingeniería Química. Dionisio Laverde Cataño.

ABSTRACT

TITLE: MECHANISM OF FLOTABILITY OF KAOLINITE IN PRESENCE OF **BROMIDE CETYLTRIMETHYL AMMONIUM***

Author: Chacón Ortiz, Zoraida **

Keywords: Kaolinite, CTAB, Flotation, FTIR

ABSTRACT

In the present study, was investigated the interactions between kaolinite surfaces and the collector bromide cetyltrimethyl ammonium (CTAB), employed in the process of flotation of the kaolinite. Using measures of zeta potential and flotation in tube Hallimond, confirmed that the flotation of the kaolinite is dependent of the pH and of the concentration of the collector. The conditions of better flotability are presented to pH=4.1 and $3.75 \cdot 10^{-4}$ M of CTAB. The interaction mineral/collector happens by means of a mechanism adsorption/precipitation.

The techniques of characterization such as Scanning Electronic Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD), Petrography and Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) were used to correlate the results of concentration of the kaolinite during the process of flotation.

The infrared spectroscopy for transformed of Fourier (FTIR) it allowed to determine that the cations of the amine forms strong bonding, type bridges of hydrogen, with the groups present silanol in the mineral surface. The evolution of characteristic bands of species adsorbed corresponding to the vibrations N-H is observed, O-H, C-H and Si(Al)-O. The attraction of CTAB on the kaolinite surface causes a reduction in the intensities of the bands corresponding to the vibrations OH and new bands appear in the region understood between 3500 and 3700 cm^{-1} . When working with concentrations of the collector of $4.76 \cdot 10^{-4}$ M the formation of micellar structures strong it is appreciated on the surface of the kaolinite and a decrease is observed in the flotation answer.

* Investigation Work

** Department of Physicochemical Engineering, M.Sc. Chemical Engineering. Dionisio Laverde Cataño.

INTRODUCCIÓN

Las arcillas son aluminosilicatos que se encuentran en grandes depósitos en forma natural [1]. En este grupo se encuentra el caolín, cuyo mineral predominante es la caolinita, la cual está acompañada de cierto tipo de impurezas dadas en forma de óxidos de hierro y titanio, que se hace necesario eliminar para que el caolín pueda ser utilizado en diferentes industrias, ya que su presencia afecta el grado de brillo y la blancura, propiedades ópticas que se requieren para su buen aprovechamiento.

Uno de los principales procesos para la concentración de minerales es la flotación en espuma, la cual aprovecha las diferencias en las propiedades fisicoquímicas de la superficie de las partículas minerales. En la concentración por flotación, el mineral normalmente es transferido a la espuma o fracción flotante, dejando la ganga en la pulpa o las colas, *flotación directa* opuesta a la *flotación inversa*, en la cual la ganga se separa en la fracción flotada. El proceso de flotación, ya sea directo o inverso, permite eliminar impurezas y obtener minerales con mayor grado de purificación.

La posibilidad de que un mineral perteneciente a los silicatos pueda ser concentrado mediante flotación depende de varios factores, entre los que destacan: las propiedades eléctricas de la superficie, la carga eléctrica del colector, la solubilidad del mineral y la estabilidad del compuesto metal/colector. La adsorción del colector sobre silicatos procede mediante dos vías: por interacción electrostática con la superficie (adsorción física) y/o por interacción química con las especies superficiales. La adsorción de un gran número de colectores se lleva a cabo mediante interacciones electrostáticas, por lo tanto, es esencial el conocimiento o determinación del punto de carga cero (PZC) del mineral de interés. Además, la flotabilidad de los minerales presentes está

gobernada por su naturaleza hidrofóbica o hidrofílica, naturaleza que puede ser manipulada mediante la adición de un colector. Los colectores de uso industrial para silicatos son las aminas (colectores catiónicos) y los oxidrilos (carboxilatos o ácidos grasos y sulfonatos).

Las sales de alquilamonio son colectores ampliamente utilizados en el proceso de flotación de caolinita, debido a la adsorción electrostática de iones individuales, adsorción de complejos iónico-moleculares y la coadsorción de iones y moléculas, fenómenos responsables de los mecanismos de flotación de aminas [2-4]. Características como la capacidad de intercambio catiónico, hidrofobicidad, hidrofiliidad, adsorción, carga superficial, tamaño de partículas y punto isoeléctrico, propias de la caolinita, permiten determinar la interacción colector-mineral, sin embargo ésta no es muy clara debido a la presencia de cargas de dos diferentes orígenes: permanentes y dependientes del pH que le imparten comportamiento de intercambiador de aniones o cationes bajo condiciones ácidas o alcalinas.

El presente trabajo está dirigido al estudio de la química superficial de la caolinita a través de ensayos de flotación en tubo Hallimond y medidas de potencial zeta durante la adsorción de una sal de amonio cuaternaria: Bromuro de Cetiltrimetil amonio (CTAB). Para determinar las interacciones entre superficies sólidas y moléculas orgánicas, se utilizan medidas espectroscópicas que proveen información referente a la formación de enlaces. Espectros IR de caolinita [5-8] establecen asignaciones vibracionales para Si-O; Si-O-Si ;Si-O-Al; Al₂O-H y O-H las cuales son modificadas al presentarse adsorción de colectores tipo aminas. Se observan además las bandas características de especies adsorbidas, las cuales dependen del número de enlaces fragmentados Al-O y Si-O por unidad de celda que se presentan cuando ocurre flotación de aluminosilicatos en presencia de colectores catiónicos. Con el análisis espectral mediante FTIR se pudo establecer los modos de adsorción del CTAB y los fenómenos ocurrientes en la interfase colector/mineral.

1. MARCO CONCEPTUAL

Los caolines son silicatos de alúmina hidratados, de fórmula química $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en los cuales la caolinita es el mineral predominante [1]. Este mineral es de color blanco, no abrasivo, químicamente inerte y de tamaño de partícula que va desde 1 hasta 40 micras de diámetro esférico equivalente, sus láminas son de cristal perlado, su color es blanco, pero a menudo se presenta de diversos colores, debido a las impurezas. Cristaliza en el sistema triclinico, en láminas muy pequeñas, delgadas, rómbicas o de forma hexagonal; generalmente se presenta en masas arcillosas, tanto compactas como sueltas. La composición analítica de la caolinita es: Al_2O_3 39.5%, SiO_2 46.5%, H_2O 14%. Usualmente se pueden encontrar impurezas alrededor del 1% de óxidos de titanio y 0.5% de óxidos de hierro [9-10].

Las posibles impurezas existentes en los caolines modificarán su composición química, descrita en forma de óxidos de la siguiente manera:

- El cuarzo aumentará el SiO_2
- Las micas incrementarán el K_2O , Na_2O , Fe_2O_3 , y el MgO .
- Las montmorillonitas provocarán un aumento de óxidos alcalinotérreos y del Fe_2O_3 .
- Los feldespatos incrementarán fundamentalmente los óxidos alcalinos.
- La presencia de piritas y óxido de hierro aumentarán el Fe_2O_3 .

En los minerales tipo caolinita existen variedades estructurales, denominadas politipos, es el mayor o menor grado de orden en el apilamiento de las láminas estructurales 1:1 que forman los cristales, existiendo caolinitas desordenadas, semiordenadas y ordenadas. El desorden estructural de la caolinita puede obtenerse fácilmente por molienda en seco o delaminación

en húmedo. El grado de cristalinidad de la caolinita es importante en el efecto de adsorción de moléculas de agua de las suspensiones, en donde los cristales de caolinita alcanzan algún grado de hidrólisis.

1.1 GENERALIDADES SOBRE CAOLINES

Los caolines se caracterizan por tener un reducido tamaño de partícula y presencia de carga en su superficie, lo cual le otorgan propiedades fisicoquímicas muy particulares tales como: capacidad de formar agregados voluminosos o mantenerse dispersos, retención y liberación de moléculas orgánicas e inorgánicas, etc. Debido a que los caolines poseen dimensiones pequeñas, se comportan como un sistema coloidal cuando está en contacto con el agua, mientras que la presencia de cargas le permite atraer sustancias ubicadas en la solución en contacto con ella [11-16].

1.1.1 Tipos de Caolín

Caolines duros; que son de grano fino (usualmente más fino que el 80% menor de 2 micrones) y tiene altos contenidos de hierro y titanio.

Caolines blandos; (con 65% de granos menores de 2 micrones) y tienen más bajos niveles de minerales de hierro y titanio.

1.1.2 Carga superficial

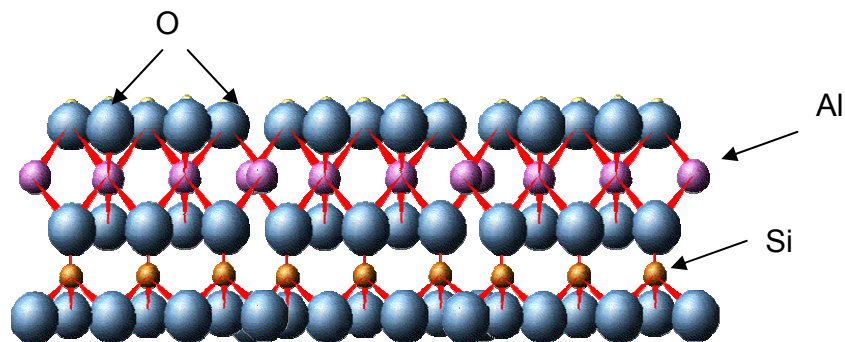
La distribución de los sitios de carga en los minerales es de gran importancia en la adsorción de iones y moléculas de agua. Cuando las láminas del mineral son neutras, los oxígenos basales son capaces de actuar como bases de Lewis débiles: donan o aportan electrones formando enlaces débiles con los complejos superficiales acuosos. Pero, a medida que se incrementan las sustituciones isomórficas dentro de las láminas de silicato, se genera exceso de carga negativa en la superficie, lo cual lleva a los oxígenos a actuar como bases fuertes de Lewis formando complejos, cada vez más estables, con moléculas de agua (dipolo) a través de la interacción tipo puente de hidrógeno [17].

El origen de las cargas de las partículas coloidales es diverso [18]. En el caso de la arcilla existen unas cargas procedentes de las sustituciones que ocurren en su estructura, y siempre tienen un valor constante y negativo, por ello a este tipo de cargas se las conoce como "*cargas fijas*". Ahora bien, hay minerales arcillosos en los que no existen sustituciones en su estructura, como sucede con la caolinita, el cual tiene un comportamiento particular cuando se encuentra en medio ácido o básico; para valores más ácidos se comporta como intercambiador de aniones, mientras que para valores más básicos el intercambio es de cationes, razón por la cual se dice que posee "*cargas variables*", en contraposición con las fijas.

1.1.3 Estructura de la caolinita

Composicionalmente, la caolinita es un aluminosilicato 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 (Fig. 1)

Figura 1. Distribución de átomos de Si, Al y O en las capas tetraédricas y octaédricas del caolín



Con respecto a otros filosilicatos, en esta estructura hay poca sustitución de dichos cationes por otros, aunque puede haber algo de Fe sustituyendo al Al y algo de Al sustituyendo al Si. La causa de las variedades estructurales, denominadas politipos, es el mayor o menor grado de orden en el apilamiento de las láminas estructurales 1:1 que forman los cristales, existiendo caolinitas desordenadas, semiordenadas y ordenadas.

1.2 ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO DE FLOTACIÓN DE MINERALES

La flotación es un proceso selectivo que se usa para llevar a cabo separaciones específicas de minerales complejos, aprovechando las diferencias en las propiedades físico-químicas de la superficie. Una vez realizado un tratamiento con reactivos, las diferencias en las propiedades superficiales de los minerales que contiene la pulpa de flotación son aparentes y para que pueda ocurrir la flotación, una burbuja de aire se debe adherir a una partícula de mineral y elevarla hasta la superficie del agua [19,20]. El proceso se aplica únicamente a partículas relativamente finas, ya que si son demasiado grandes, la adhesión entre la partícula y la burbuja será menor que el peso de la partícula y por lo tanto la burbuja deja caer su carga. Una vez que las burbujas de aire alcanzan la superficie [21], únicamente pueden continuar sosteniendo la partícula mineral si forman una espuma estable; de otro modo revientan y la partícula mineral cae.

1.2.1 Reactivos de Flotación

Para flotar los minerales se les debe impartir cierta calidad hidrofóbica, ésta se logra agregando a la pulpa reactivos químicos (surfactantes) conocidos como colectores [22], compuestos orgánicos que convierten a los minerales seleccionados en repelentes al agua, por la adsorción de moléculas o iones sobre la superficie mineral, reduciendo la estabilidad de la capa hidratada que separa la superficie mineral de la burbuja de aire, hasta un nivel tal que

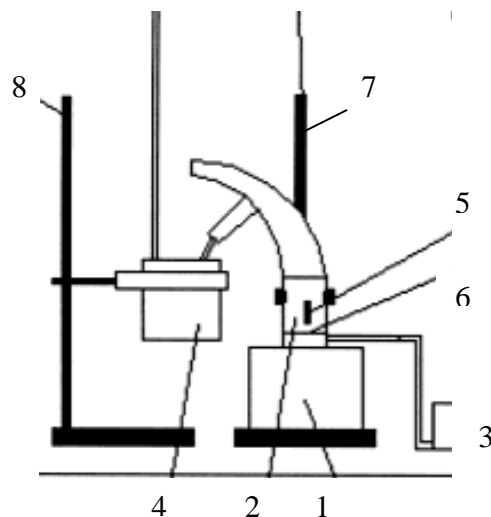
la adhesión de la partícula a la burbuja puede hacerse por contacto [23]. La posibilidad de que un mineral pueda ser concentrado mediante flotación depende de varios factores, entre los que destacan: las propiedades eléctricas de la superficie, la carga eléctrica del colector, la solubilidad del mineral y la estabilidad del compuesto metal/colector [24].

1.2.2 Sistema de Flotación por espuma

Para la flotación de minerales a escala de laboratorio, se utiliza una micro columna conocida como Tubo Hallimond (Fig.2) la cual fue diseñada por Fuerstenau en 1957.

Figura 2. Tubo Hallimond

1. Agitador magnético
2. Tubo Hallimond
3. Compresor
4. Vaso colector espuma
5. Barra magnética
6. Capa porosa tubo H.
7. Soporte Hallimond
8. Soporte vaso colector



El Tubo Hallimond consiste en una micro celda de vidrio que puede ser desensamblada para llevar a cabo operaciones de limpieza o remoción de muestras. La micro columna cuenta con una entrada de aire que proviene de un compresor (3) el cual pasa a través de un disco de vidrio sinterizado, en el fondo de la celda (6). La agitación se consigue por un agitador magnético (1). La muestra es acondicionada con los reactivos de flotación durante un tiempo determinado a una adecuada agitación para así posibilitar el contacto del mineral con la solución de flotación. El material flotado en forma de espuma, es

colectado (4) y el material hundido es recogido una vez la celda ha sido desensamblada.

1.2.3 Flotación de Caolinita

La flotación de caolinita desde suspensiones ha sido estudiada desde hace varios años, los colectores pertenecientes al grupo de las aminas son los más utilizados para su concentración, la cual está influenciada por varios factores: la carga, el radio iónico y las interacciones hidrofóbicas [25-27]. Además, existen otros parámetros que determinan la eficiencia en el proceso de flotación, tales como la velocidad de colisión entre partículas y burbujas, la probabilidad de adhesión del colector sobre la superficie de la caolinita y la probabilidad de que las partículas adheridas no puedan ser recuperadas terminado el proceso [28-30].

Estudios de flotación de caolinita realizados por Hu, Y; Liu, X y Xu, Zhenghe [31], determinaron la influencia de la estructura cristalina en el proceso de flotación inversa usando colectores catiónicos. El análisis de la estructura cristalina muestra que el plano basal (001) de la estructura de la caolinita exhibe la naturaleza de las fuerzas moleculares, enlaces de hidrógeno y enlaces iónicos/covalentes, que determinan su flotabilidad.

Estudios electrocinéticos y de flotación de caolinita con bromuro de cetiltrimetilamonio -CTAB- [32,33] mostraron que el punto de carga cero (PZC) de la caolinita se presentó a pH= 4.3 y se observó que la flotabilidad de la caolinita decrece con el incremento del pH; la flotación catiónica del mineral puede ser atribuida a la agregación o dispersión de la caolinita en varios rangos de pH [33,34]; debido a la diferencia en la carga natural de los planos basales y bordes de la superficie mineral.

1.2.4 Adsorción de Aminas sobre Caolinita

El entendimiento de los mecanismos de adsorción de aminas sobre aluminosilicatos y las propiedades de las capas adsorbidas formadas es una herramienta muy importante para una variedad de aplicaciones industriales. En particular, para los procesos de flotación utilizando sales de alquilamonio [35], cuya presencia en la fase adsorbida explicaría la existencia de puntos de inversión de carga (PRC) en las curvas potencial zeta-pH, condiciones en las cuales la microflotabilidad es máxima.

La adsorción de aminas sobre silicatos puede darse mediante el modelo de formación de hemimicelas, formulado por Gaudin Fuerstenau,(1955), en el cual se postula que las aminas son adsorbidas en la capa de Stern, debido a la atracción electrostática por sitios cargados negativamente; lográndose la adsorción de surfactantes sobre la superficie, antes de alcanzarse la concentración hemimicelar crítica (CHC) [35-37].

Otro modelo de adsorción de aminas sobre silicatos está relacionado con la Teoría de La Condensación (CT) formulada por Cases y Villieras [38]; que predice que hay un incremento de iones amonio en la concentración del bulk (seno de la solución) involucrando la hidrólisis de los cationes que forman la red del mineral [39]; éste hecho ha sido evidenciado para minerales silicatos por la evolución de bandas características de especies adsorbidas correspondientes a las vibraciones N-H, O-H y Si-OH y puede presentarse también en minerales tipo caolinita [36].

Los mecanismos de adsorción de alquilaminas de cadena larga se pueden presentar mediante dos tipos de precipitación, 2D y 3D, en regiones donde ocurre la concentración micelar crítica. Los grupos silanol interactúan con la cabeza de grupos amonio a través de enlaces tipo puente de hidrógeno, mientras que las cadenas hidrocarbonadas presentan una ordenación caótica, pero a medida que se incrementa el número de protones se forman

moléculas neutras que precipitan lo cual permite establecer los mecanismos de precipitación [36,37].

La estructura de las capas adsorbidas de surfactantes sobre los minerales consiste en agregados esféricos y globulares y la adsorción de surfactantes catiónicos como el CTAB ocurre primariamente sobre los planos basales de caolinita [40].

1.2.5 Potencial Zeta en la flotación de minerales silicatos

La adsorción de colectores y agentes modificantes en la flotación de minerales silicatos es controlada por la doble capa eléctrica, que se establece en la interfase mineral/agua. Los conceptos de la doble capa y el potencial electrocinético son de gran importancia en la interpretación del fenómeno de la flotación, ya que permiten establecer los efectos fisicoquímicos relacionados con las suspensiones minerales, tales como: cambios en la densidad de carga superficial, capacidad de adsorción, interacciones partícula/burbuja y relación hidrofobicidad/hidrofilicidad.

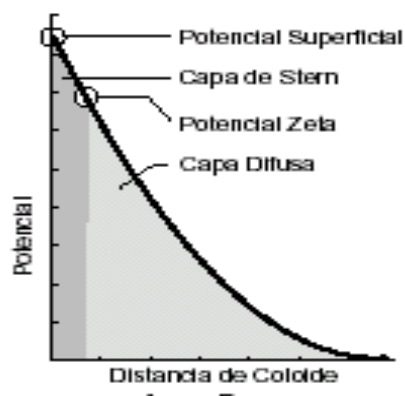
1.2.5.1 La doble capa eléctrica. El modelo de la doble capa se usa para visualizar la atmósfera iónica en la proximidad del coloide cargado y para explicar cómo actúan las fuerzas eléctricas de repulsión. Inicialmente, la atracción del coloide negativo hace que algunos iones positivos formen una rígida capa adyacente alrededor de la superficie del coloide; esta capa de contraiones es conocida como la capa de Stern. Otros iones positivos adicionales son atraídos por el coloide negativo, pero son rechazados por la capa de Stern, al igual que otros iones positivos que se acercan al coloide. Cuando esto ocurre resulta un equilibrio dinámico y se forma una *capa difusa* de contraiones, que tienen una alta concentración cerca de la superficie, la cual disminuye gradualmente con la distancia hasta alcanzar un equilibrio con la concentración de los contraiones en el seno de la disolución. En la capa difusa hay un déficit de iones negativos, llamados coiones, que tienen la misma carga que el coloide. Su concentración se incrementa al alejarse del

coloide, mientras que las fuerzas repulsivas del coloide son compensadas por los iones positivos hasta que se alcanza nuevamente el equilibrio.

Los contraiones de la capa de Stern y de la capa difusa son los que, juntos, se llaman la *doble capa*. El espesor de esta capa depende del tipo y concentración de los iones de la solución. La distribución de las cargas en exceso sobre la superficie y en la solución constituye la doble capa eléctrica.

La inmersión de un sólido en una solución acuosa produce una región de heterogeneidad eléctrica en la interfase sólido/solución. Un exceso de cargas (positivas o negativas) aparentemente fijadas sobre la superficie sólida es exactamente balanceada por una región difusa de igual magnitud pero de carga opuesta (región de contra iones), a esta región se le conoce como la doble capa eléctrica. La Figura 3 es una representación esquemática de un modelo simple de la doble capa eléctrica en la interfase mineral/agua, allí se muestra la carga sobre una superficie sólida y la capa difusa de los contra iones extendiéndose sobre la fase acuosa.

Figura 3. Modelo de la doble Capa Eléctrica



1.2.5.2 Punto de carga cero (PZC) y Punto Isoeléctrico (IEP). Según la IUPAC, (1991, 63,902) una superficie cargada tiene un punto de carga cero

cuando la densidad de carga superficial es cero ($\sigma_0=0$) y se consigue el punto isoeléctrico cuando el potencial zeta toma el valor de cero. En el caso de la caolinita, se ha establecido que su carga es la suma de una carga superficial permanente (dependiente del pH) y una no permanente (no dependiente del pH) [41]. La superficie basal de la caolinita lleva una carga permanente negativa atribuida al reemplazo de Si^{4+} por Al^{3+} en las capas tetraédricas y a las sustituciones isomorfas que se puedan presentar por contaminación de la arcilla. La carga superficial no permanente es el resultado de alguno de los siguientes procesos:

- Protonación y desprotonación de grupos aluminol en las caras ($>\text{AlOH}$)
- Desprotonación de grupos silanol en las caras ($>\text{SiOH}$)
- Protonación o desprotonación de grupos hidroxilos en los planos basales que son coordinados con dos átomos de aluminio ($>\text{Al}_2\text{OH}$)

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 MATERIALES UTILIZADOS

Los minerales que se utilizaron en esta investigación fueron muestras de Caolín procedentes de la Mina Barroblanco ubicada en el municipio de Oiba, departamento de Santander y muestras de Caolín purificado y cristalizado (KGa-1) obtenido de Georgia -USA-. La muestra de caolín crudo utilizado para este estudio fue inicialmente sedimentada y caracterizada de acuerdo a su grado de humedad y distribución de tamaño de partícula.

2.2 REACTIVOS UTILIZADOS

Se utilizó como colector una Amina cuaternaria del 99% de pureza, Bromuro de Cetiltrimetilamonio ($C_{19}H_{42}N.Br$) y como depresante de cuarzo el Acido Lignosulfónico Sal de Sodio, grado analítico, los reactivos obtenidos en la compañía Aldrich Chem. Co. Para el ajuste de pH en los ensayos de potencial zeta y flotación se utilizó NaOH y HCl. El agua desionizada cuya conductancia específica fue 0,7 a $1.97 \mu S cm^{-1}$, se utilizó para todos los experimentos, excepto en los de flotación.

2.3 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL CAOLÍN

El análisis de composición química elemental de la muestra cruda y los concentrados de caolinita se realizó empleando dos técnicas, Espectrofotometría de Absorción Atómica y Espectroscopia en Plasma Inducido por Ablación Láser (LIBS); en ésta última, el plasma que se genera sobre la superficie de la muestra durante el proceso de ablación es llamado

plasma inducido por láser (LIP) y la técnica que estudia sus características se conoce como “Laser Induced Breakdown Spectrometry” (LIBS), utiliza como fuente de radiación el segundo armónico (532 nm) de un láser Nd:YAG pulsado a una frecuencia de 10 Hz y ancho temporal de 8 ns y detector piroeléctrico PE50-BB-DIF-SH para el registro de la intensidad.

2.4 MEDIDAS DE POTENCIAL ZETA DEL CAOLÍN

Los potenciales zeta fueron medidos utilizando un Zeta Meter Plus 4.0. Las muestras fueron preparadas utilizando suspensiones al 0,01% en peso de sólidos, como electrolitos se utilizó NaCl y KCl en concentraciones 10^{-3} M, acondicionadas por una hora a temperatura ambiente en presencia de las muestras preparadas a diferentes pH. El pH de las soluciones y el tiempo de las mediciones se reporta en los resultados.

2.5 ENSAYOS DE FLOTACIÓN DE LA CAOLINITA

Los ensayos de flotación se llevaron a cabo en Tubo Hallimond de capacidad de 100 ml. Exactamente 1.0 g de muestra mineral fue acondicionada primero con 100 ml de soluciones del colector de concentración predeterminada por un tiempo de 8 minutos y la suspensión obtenida fue transferida al Tubo Hallimond. La flotación fue conducida por 5, 10 y 15 minutos con un flujo de aire de 8 cc/min. El pH de experimentación osciló entre 2.5 a 5.5.

2.6 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA Y MORFOLÓGICA DEL CAOLÍN

La caracterización mineralógica y morfológica, tanto de las muestras crudas como de las concentradas mediante flotación, se realizó utilizando tres diferentes técnicas. **Difracción de Rayos X**, utilizando un equipo Difractómetro Rigaku modelo D-MAX-III/B; para este proceso se maceró la

muestra en un mortero de ágata hasta una finura menor a la malla 325 Tyler. Posteriormente, el espécimen seleccionado de la muestra fue montado en un portamuestra de aluminio mediante la técnica de llenado lateral. Las condiciones de medición de las muestras fueron, Voltaje, 40 kV; Corriente: 20 mA; Velocidad de barrido: 3°/min; Muestreo: 0,02°; Rango de medición: 2 – 70°; Radiación: CuK α ; Monocromador: Grafito. **Petrografía**, realizando secciones pulidas y **Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)**, mediante un equipo LEO ELECTRÓN MICROSCOPY 430 empleando la técnica de polvo.

2.7 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DEL CAOLÍN

Los espectros infrarrojo se obtuvieron con un espectrómetro Shimadzu Modelo 8337. Las muestras se prepararon con proporciones 1:5 (caolín-KBr). Los espectros fueron tomados con 20 scans a una resolución de 4 cm⁻¹ en los modos de Transmitancia y Absorbancia con un barrido de longitud de onda de 500 a 4000 cm⁻¹.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA Y MINERALÓGICA DE LAS MUESTRAS DE CAOLÍN CRUDO

Inicialmente se obtuvieron 3 muestras de caolín de la Mina Barroblanco, de los tres diferentes frentes de explotación y se formaron composites para cada uno de ellos, denominados CS11, CS12 y CS13. De acuerdo a los resultados de la composición química presentados en la Tabla 1 para cada uno de los composites, se optó por formar un composite final denominado CS14, el cual representa la muestra de caolín crudo utilizado en esta investigación, dado que los contenidos de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , CaO , MgO y TiO_2 fueron similares.

3.1.1 Composición Química.

La composición química de cada uno de los composites obtenidos en los tres frentes de explotación se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química para cada uno de los composites

Muestra	% SiO_2	% Al_2O_3	% K_2O	% CaO	% MgO	% Fe_2O_3	% TiO_2
C-S11	66,40	17,98	3,70	0,20	0,84	1,00	0,96
C-S11	68,16	20,13	4,16	0,25	0,93	1,05	0,96
Muestra	% SiO_2	% Al_2O_3	% K_2O	% CaO	% MgO	% Fe_2O_3	% TiO_2
C-S12	51,84	22,04	4,19	0,20	0,457	1,13	1,65
C-S12	54,53	22,24	4,83	0,21	0,406	1,11	1,61
Muestra	% SiO_2	% Al_2O_3	% K_2O	% CaO	% MgO	% Fe_2O_3	% TiO_2
C-S13	61,48	19,24	3,97	0,28	0,347	0,88	1,80
C-S13	59,39	18,74	3,74	0,30	0,344	0,91	1,93

Una vez determinadas las similitudes en composición química se procedió a mezclar en proporciones iguales cada uno de los composites CS11, CS12 y CS13 hasta obtener el composite final CS14 cuya composición química es presentada en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición química del composite final CS14

Muestra	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%K ₂ O	%CaO	%MgO	%Fe ₂ O ₃	%TiO ₂
CS14	66,93	22,56	4,19	0,22	0,55	0,61	1,40
CS14	64,04	22,42	4,65	0,18	0,59	0,66	1,43

3.1.2 Características Fisicoquímicas de las muestras de caolín.

La reducción del contenido de cuarzo del composite CS14 se realizó mediante el proceso de sedimentación, en el estudio realizado por Mejía y Mora [42] se evaluó el porcentaje de sólidos en la pulpa, tipo de dispersante, dosificación del dispersante, pH de la pulpa y tiempo de sedimentación; las variables respuestas analizadas se refirieron al porcentaje de recuperación y la relación Al₂O₃/SiO₂ en el mineral suspendido, cuyo valor aproximado debe estar en 0,85, valor que es indicativo de la relación de caolinita e illita en el mineral puro. Los resultados de los ensayos de sedimentación muestran que las mejores condiciones de sedimentación se lograron en un tiempo de 70 minutos, obteniéndose un porcentaje de recuperación del 69,6% y una relación Al₂O₃/SiO₂ de 0,74; la composición química del composite CS14 después de la sedimentación se presenta en la Tabla 3.

Tabla 3. Composición química del caolín purificado por sedimentación

Muestra	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%K ₂ O	%CaO	%MgO	%Fe ₂ O ₃	%TiO ₂
CS14	51,35	30,18	6,01	0,11	0,72	0,88	1,20

El porcentaje de humedad de las muestras de caolín de la Mina Barroblanco fue del 29.23%, la acidez de 4.3, la densidad real promedio de 2,6 g/cm³ y la distribución granulométrica obtenida mediante un fotosedimentador marca LUMOSSED se presenta en la Tabla 4.

Tabla 4. Distribución Granulométrica Composite CS14

COMPOSITE C-S14	
Tamaño partícula [μm]	%pasante acumulado
150	99.4
75	98.5
53	97.6
45	96.2
25.6	93
17.9	89
12.5	84.4
10.1	81.2
7.7	76.1
5.7	72.1

3.1.3 Caracterización Mineralógica de las Muestras de Caolín.

El análisis de los componentes mineralógicos para cada uno de los composites CS11, CS12 y CS13 se efectuó mediante la técnica de Difracción de Rayos X. Se realizó una identificación cualitativa de las fases que están presentes en una determinada muestra, para ello se compararon las reflexiones del perfil observado con las reflexiones del perfil reportado en una base de datos estandarizada. Con el análisis DRX se encontraron varias fases cristalinas cuya abundancia en cada una de las muestras se presenta como: SiO₂ (Cuarzo) > (K,H₃O)Al₂Si₃AlO₁₀(OH)₂ (Illita) > Al₂(Si₂O₅)(OH)₄ (Caolinita) > K₂(Al_{3.74}Fe_{0.26})(Si₆Al₂O₂₀)(OH)₄ (Moscovita) > TiO₂ (Anatasa).

3.2 ESTUDIO DEL POTENCIAL ZETA Y MOVILIDAD ELECTROFORÉTICA DEL CAOLÍN

El estudio de los fenómenos electrocinéticos pone en evidencia la carga superficial de un sólido como el caolín, sumergido en una solución acuosa. El signo y el valor del potencial zeta se relacionan directamente con la naturaleza y cantidad de especies adsorbidas a través de fuerzas electrostáticas. Los sólidos pueden de esta forma considerarse como intercambiadores de iones, cuya capacidad de intercambio depende en la mayor parte de los casos, del pH de la solución.

3.2.1 Efecto del pH

Los resultados en las mediciones del potencial zeta del caolín tanto de la mina Barro Blanco como el de Georgia, muestran que este mineral posee una carga superficial neta altamente negativa. El potencial se hizo cada vez menos negativo a medida que se disminuyó el pH, agregando pequeñas dosificaciones de HCl, pero no se obtuvo un punto de inversión de carga. En teoría, las arcillas como el caolín suelen comportarse como intercambiadores de aniones o cationes dependiendo del pH de la solución en que se encuentren; en este caso, a pesar de haber realizado una alta protonación (pH=2), no se logró compensar su carga negativa y por lo tanto no se consiguió el punto isoeléctrico del mineral. En la Fig. 4 se aprecia la disminución del potencial zeta en función del pH de la solución.

Otro parámetro indicativo del comportamiento del mineral cuando se encuentra en forma coloidal (en solución) es la movilidad electroforética, la cual está íntimamente ligada con el potencial zeta. Los resultados obtenidos (Fig 5) muestran que sí hay cambios en la carga de los coloides del mineral, ya que a medida que se disminuye el pH se obtienen valores positivos en la movilidad electroforética, lo cual es indicativo que está ocurriendo un intercambio de iones en la superficie mineral, es decir, algunos contraiones

presentes en la solución (H^+) se aproximan a la nube negativa que rodea los coloides y ocurre un pequeño intercambio catiónico $H^+ - OH^-$.

Figura 4. Potencial Zeta Caolín Mina Barroblanco (CMB) y Caolín Georgia (KGa-1) en función del pH

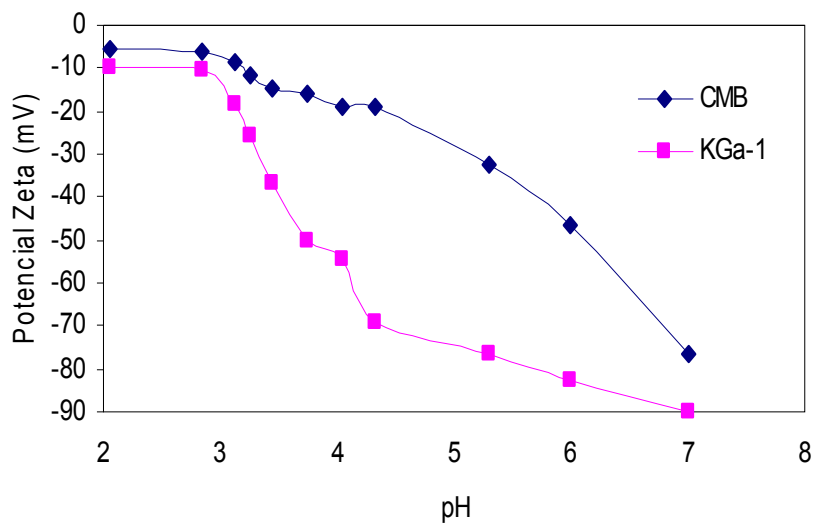
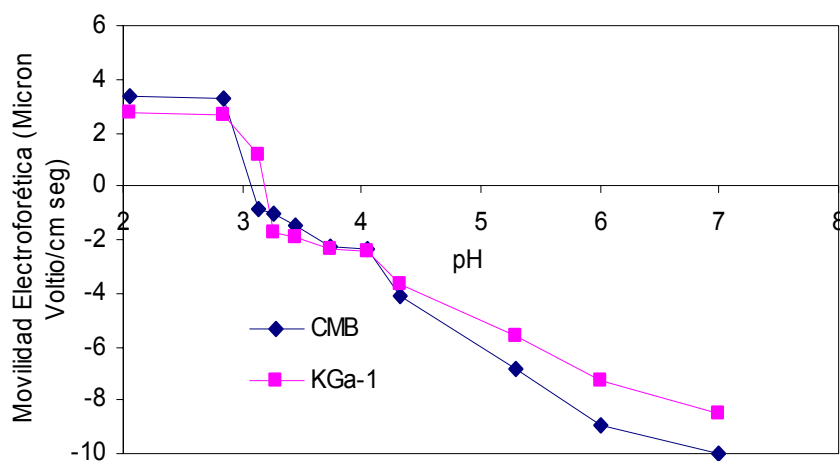


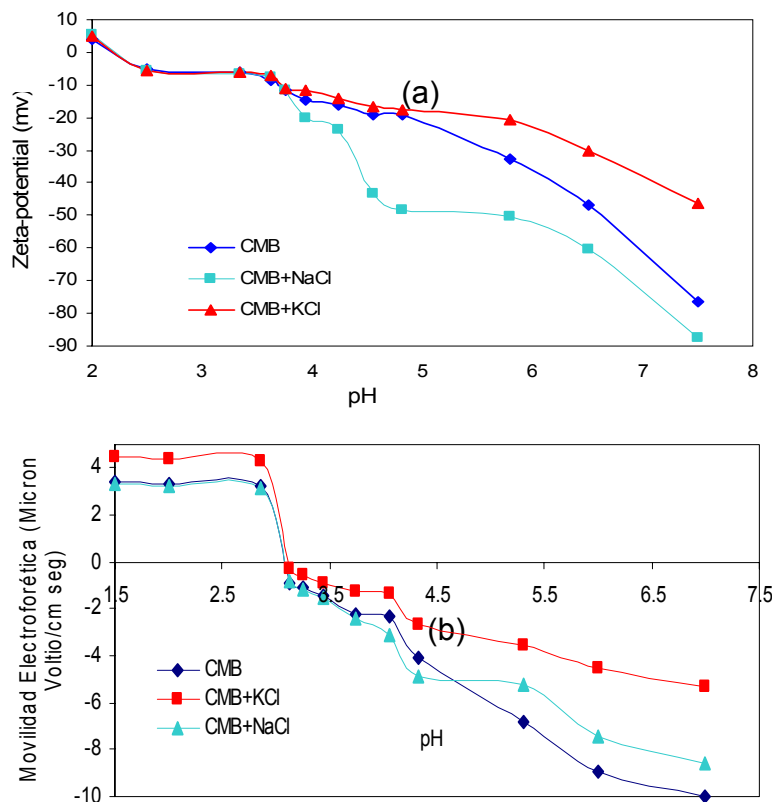
Figura 5. Movilidad Electroforética Caolín Mina Barroblanco (CMB) y Caolín Georgia (Kga-1) en función del pH



3.2.2 Efecto de la adición de electrolitos

Para corroborar los resultados en las medidas de potencial zeta y movilidad electroforética del caolín de la mina Barroblanco, se optó por realizar las mediciones utilizando dos electrolitos indiferentes: NaCl y KCl, los cuales permiten verificar la obtención de puntos de inversión de carga, ya que su función es la de dar mayor movilidad a los coloides. Las mediciones presentadas anteriormente se realizaron en ausencia de electrolitos. En la Fig. 6 se observa que al utilizar los electrolitos no se presentan cambios significativos en el potencial zeta, se observa una fuerte función del pH, variando de +0.7 mV a pH = 2.0 a -90 mV a pH = 7.6 para las muestras tratadas con las sales, estos resultados presentados en la Fig. 6 indican que el pretratamiento de las muestras no afectó el potencial zeta ni la movilidad electroforética de las muestras de caolín.

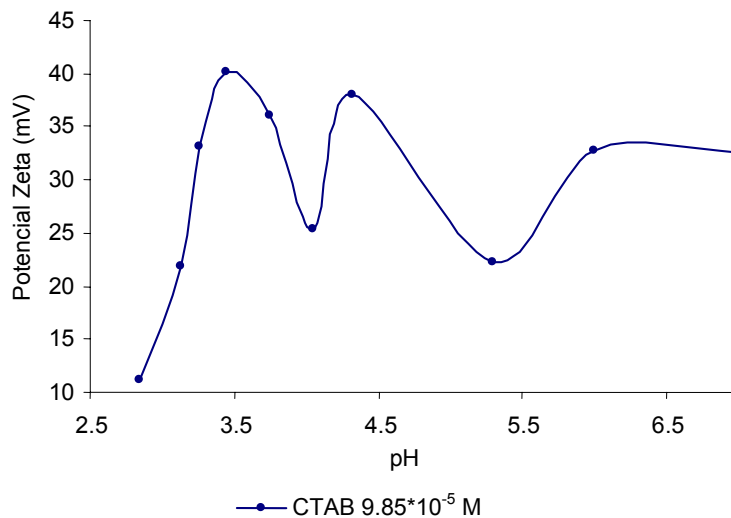
Figura 6. Efecto de la adición de electrolitos al Caolín. (a) Cambios en el potencial zeta (b) Cambios en la movilidad electroforética



3.2.3 Efecto de la adición del colector de flotación

En la Fig. 7 se observa cómo la carga superficial negativa del mineral cambia completamente cuando éste se encuentra en presencia de la sal de amonio cuaternaria (CTAB) utilizada como reactivo de flotación para la caolinita. Cuando el mineral se encuentra en solución con una sal, tras un determinado tiempo se produce una disminución en la concentración catiónica de la solución, señal de que se ha producido una adsorción, por parte del mineral, de los cationes que faltan en la solución, y por tanto la carga residual negativa es compensada completamente, hasta tal punto que se logra la formación de una nube de carga positiva alrededor de las partículas coloidales.

Figura 7. Efecto de la adición del colector en el potencial zeta del caolín

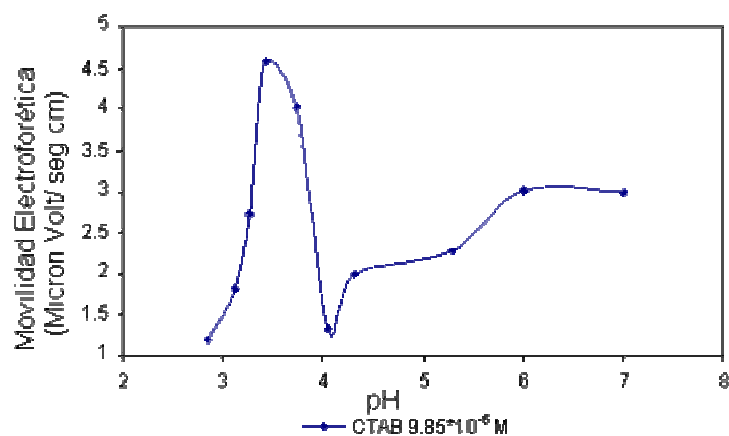


Las medidas de potencial zeta se realizaron añadiendo una solución de Bromuro de cetiltrimetil amonio de concentración $9.85 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; los resultados muestran que a medida que el pH se hace menos ácido los valores en el potencial zeta se incrementan, lográndose obtener a valores de pH cercanos a 3.5 el mayor valor del potencial (40.1 mV). Para pH superiores a 3.5 el

potencial zeta describe fluctuaciones en su comportamiento, ya que a pH de 4.0 y 4.75 baja hasta 25 y 22.3 mV respectivamente, y a pH de 4.32 y 6.0 toma valores 38.1 y 32.78 mV. Estas fluctuaciones en el potencial pueden aparecer debido a que en el borde de las capas tetraédricas del caolín quedan expuestos algunos átomos de oxígeno que tendrían una carga negativa sin satisfacer, que no fue compensada completamente por los cationes de la sal.

De igual manera, la movilidad electroforética (Figura 8) exhibe un comportamiento similar al presentado por el potencial zeta; al poner en contacto el caolín con el colector de flotación se incrementa la movilidad de los coloides, a medida que se incrementa el pH de la solución, no obstante, se presenta una caída aguda de la movilidad a pH superior a 3.5, la cual puede atribuirse a que los oxhidrilos e hidrogeniones procedentes del agua no satisfacen los defectos de carga creados y como estos efectos siempre se presentan en pareja, pues a un borde siempre le corresponde otro, la neutralidad no puede asegurarse y por lo tanto la carga fluctúa entre borde y borde de la estructura del mineral, fenómeno que también puede apreciarse a pH superiores a 4.0.

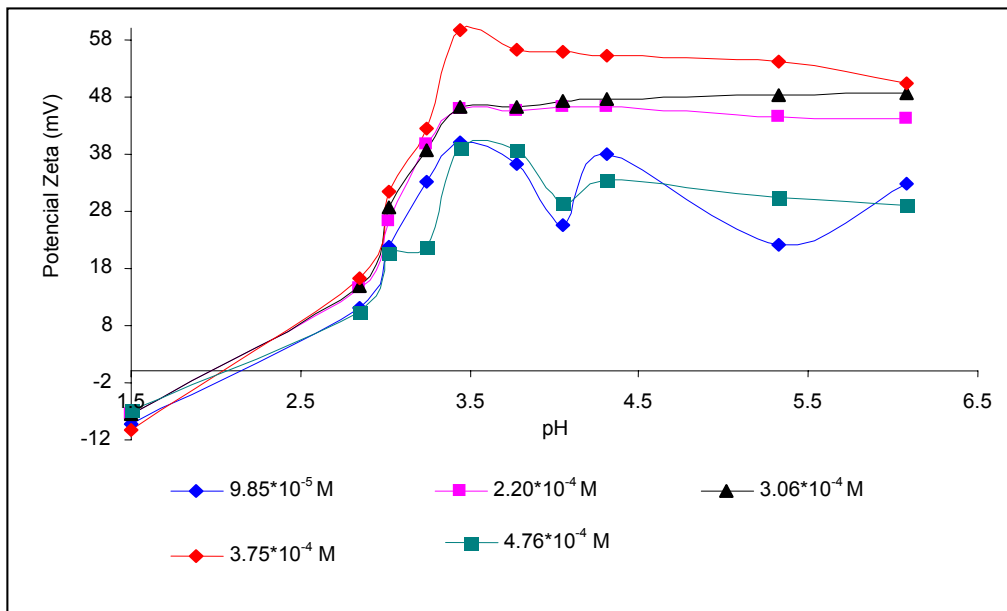
Figura 8. Efecto de la adición del colector en la movilidad electroforética de coloides de caolín



3.2.4 Efecto de la Concentración del colector

En la Fig. 9 se observa la variación del potencial zeta a medida que se incrementa la concentración del colector. Aquí se pone en evidencia el enlace normal caolinita-ion alquilamonio responsable de la flotabilidad del mineral. Se puede observar en general, que a valores de pH superiores a pH 3, la carga superficial residual del sólido se reduce notablemente y cambia completamente a positiva. La presencia de un PCR dependiente de la concentración del colector en medio ligeramente ácido puede explicarse ya sea mediante adsorción específica de los iones $(RN(CH_3)_3^+)$ sobre sitios negativos y neutros de la caolinita, como también por adsorción de la amina neutra a través de puentes de hidrógeno con los sitios negativos o neutros del sólido.

Figura 9. Variación del potencial zeta a medida que se incrementa la concentración del colector

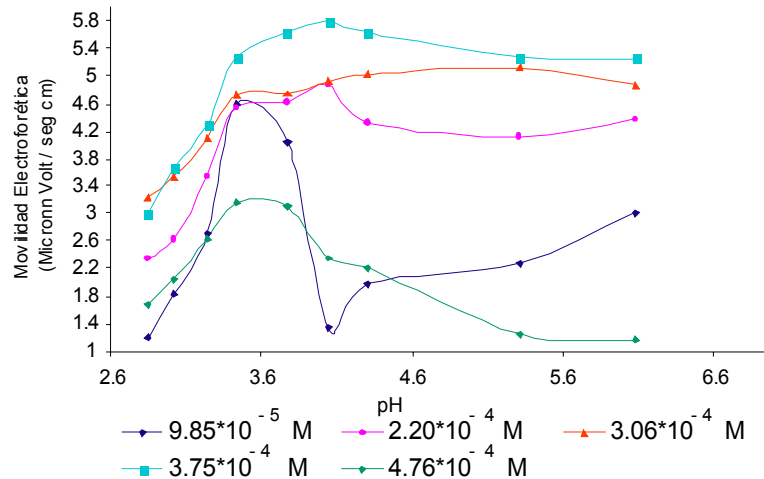


La amina posee una fuerte influencia sobre el potencial zeta del mineral, ya que el caolín logra un incremento en su carga positiva a pH de 3.74 para todas las concentraciones de colector; por debajo de este pH el potencial zeta decrece a pesar de que la superficie mineral esta fuertemente protonada y puede ocurrir un intercambio catiónico.

Para concentraciones de $2.20 \cdot 10^{-4} \text{M}$ y $3.06 \cdot 10^{-4} \text{M}$ no se presentan cambios significativos en el potencial zeta a pH superiores a 3.7 debido a que bajo estas concentraciones los coloides consiguen suplir la carga residual de los bordes y no quedan excesos de cargas positivas provenientes de la sal, se puede decir que se presenta un intercambio catiónico casi completo bajo las condiciones de pH y concentración antes mencionadas.

Cuando se trabaja con muy bajas concentraciones ($9.85 \cdot 10^{-5} \text{M}$) el potencial zeta es menos positivo, lo cual se explica por la presencia de algunas cargas en la atmósfera iónica de los coloides, que hace que la densidad de carga sea mucho menor. Al trabajar con concentraciones altas ($4.76 \cdot 10^{-4} \text{M}$) se obtienen valores en el potencial zeta menores. Bajo esta concentración la carga negativa residual se elimina, lo que hace que los coloides se aglomeren y sedimenten y por lo tanto queden pocos coloides separados en suspensión que puedan moverse libremente, este comportamiento puede observarse también en la movilidad electroforética de los coloides presentada en la Figura 10; cuando una partícula de caolín se encuentra en un medio ácido tiende a ceder parte de sus oxhidrilos para neutralizar la carga y su lugar es ocupado por el ión responsable de la acidez, pero cuando no se compensa la carga, se produce floculación, y por tanto la movilidad electroforética disminuye, tal y como se presenta a concentraciones $4.76 \cdot 10^{-4} \text{M}$.

Figura 10. Variación de la Movilidad electroforética de los coloides de caolín de acuerdo a la concentración del colector y el pH



De las curvas obtenidas anteriormente se puede concluir que la concentración hemimicelar crítica (CHC), donde ocurre un rápido incremento en las curvas de potencial zeta, se presenta aproximadamente a pH 3.13 para todas las concentraciones de CTAB. No obstante, cuando se trabaja con concentraciones de $3.75 \cdot 10^{-4}$ M se exhiben incrementos más súbitos; estos resultados muestran buena correlación con los estudios de flotación, tal como se mostrará más adelante.

3.2.5 Efecto del Depresante de Cuarzo (Ácido Lignosulfónico Sal de Sodio)

En las curvas de potencial zeta Vs. pH y Movilidad electroforética Vs. pH presentadas en las Figuras 11 y 12, se observa que el caolín al entrar en contacto con el ácido lignosulfónico sal de sodio a bajas concentraciones ($2.20 \cdot 10^{-4}$ M) tiende a mantener una carga residual negativa a pH menores a 3.1 y superiores a 3.39, logrando obtener en estos valores de pH puntos de inversión de carga, comportamiento que no permitió obtener buenos resultados en las pruebas de flotación que se presentan más adelante.

Figura 11. Efecto de la adición del depresante de cuarzo en el potencial zeta del caolín ($2,20 \cdot 10^{-4} \text{M}$)

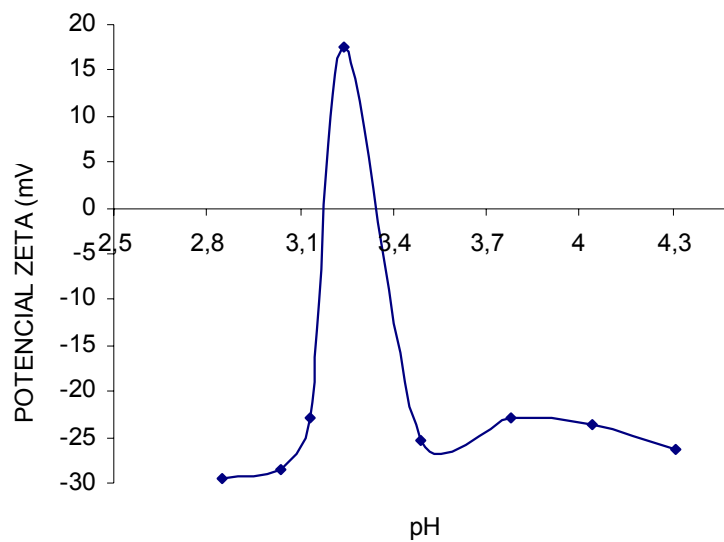
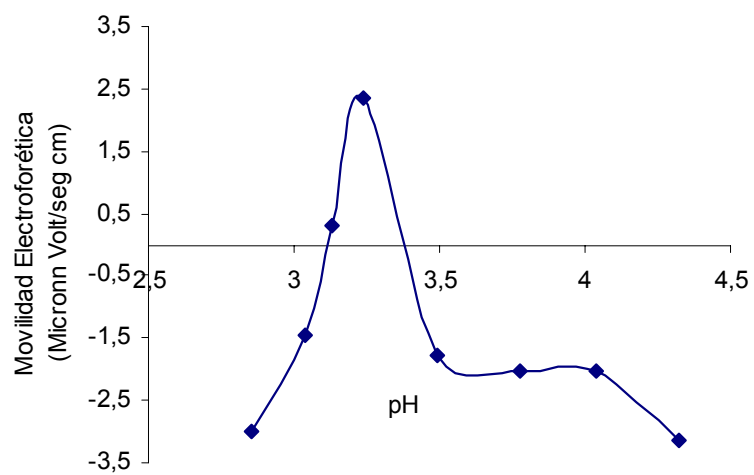


Figura 12. Efecto de la adición del depresante de cuarzo en la movilidad electroforética de coloides de caolín ($2,20 \cdot 10^{-4} \text{M}$)



3.3 ESTUDIO DE FLOTACIÓN DE CAOLINITA EN TUBO HALLIMOND

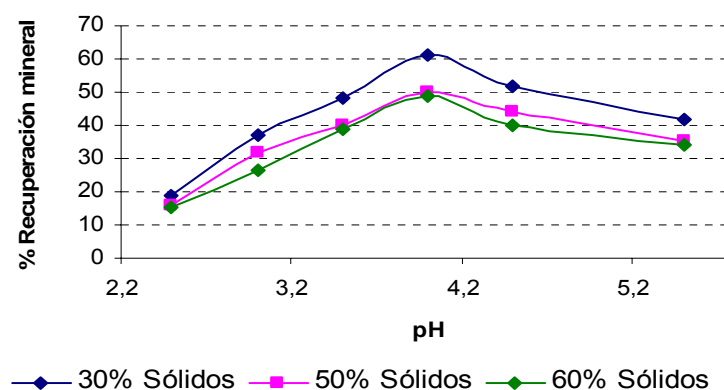
3.3.1 Determinación de las condiciones de operación de la microcelda

Utilizando el composite CS14 previamente sedimentado, se realizaron ensayos preliminares para determinar las condiciones de funcionamiento del tubo Hallimond, tales como: porcentaje de sólidos, flujo de aire, formación de espuma, intensidad de la agitación y tiempo de acondicionamiento de la pulpa, para así obtener la máxima concentración del mineral (caolinita).

3.3.1.1 Porcentaje de Sólidos

Se realizaron ensayos tomando porcentajes de sólidos del 30, 50 y 60%, obteniéndose los mejores resultados al trabajar con el 30%, ya que al aumentar el porcentaje de sólidos en la pulpa aumentaba el porcentaje de cuarzo en los flotados, lo cual impedía obtener una buena concentración de caolinita. Este comportamiento se presenta en la Figura 13, en la cual se observa un decrecimiento en el porcentaje de recuperación de caolinita de cerca del 15% al aumentar la pulpa al 50% de sólidos y de un 19% al trabajar con el 60% de sólidos y una concentración de CTAB de $4,76 \cdot 10^{-4}$ M.

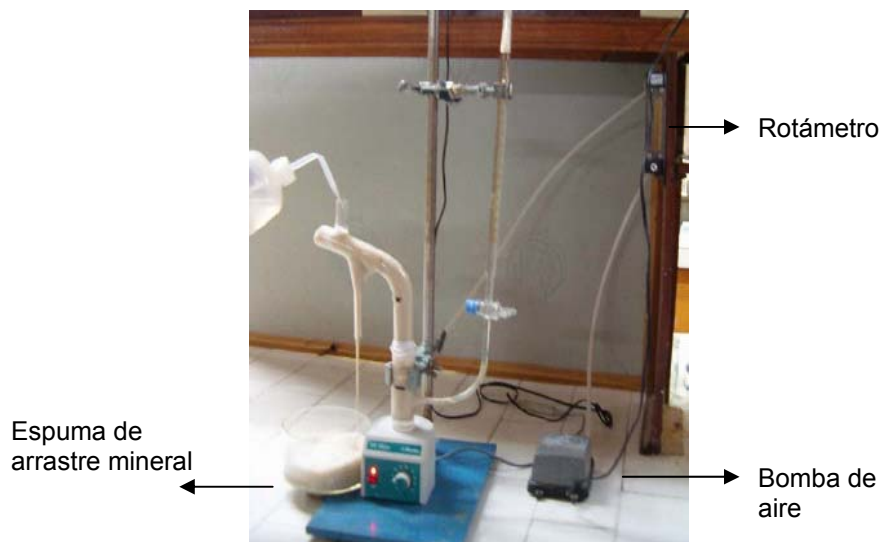
Figura 13. Variación del porcentaje de recuperación de caolinita respecto al pH y el porcentaje de sólidos en la pulpa mineral.



3.3.1.2 Flujo de Aire en la Microcelda de Flotación y Formación de espuma

Generalmente, al realizar un proceso de flotación por espuma se hace necesario utilizar un reactivo espumante que ayude al arrastre del mineral a concentrar o de las impurezas a remover; en esta investigación, inicialmente se utilizó como espumante el Lauril Sulfato de Sodio, comercialmente denominado Genapol; pero, al utilizar sólo el reactivo colector (CTAB) se logró obtener una espuma estable, lo cual hizo que se disminuyera el consumo de reactivos para la concentración de la caolinita. El flujo de aire que se utilizó para obtener la espuma estable y una homogénea interacción entre el colector y la pulpa minera, fue de 15 cc/minuto controlado por un rotámetro. En la figura 14 se aprecia el Tubo Hallimond en funcionamiento.

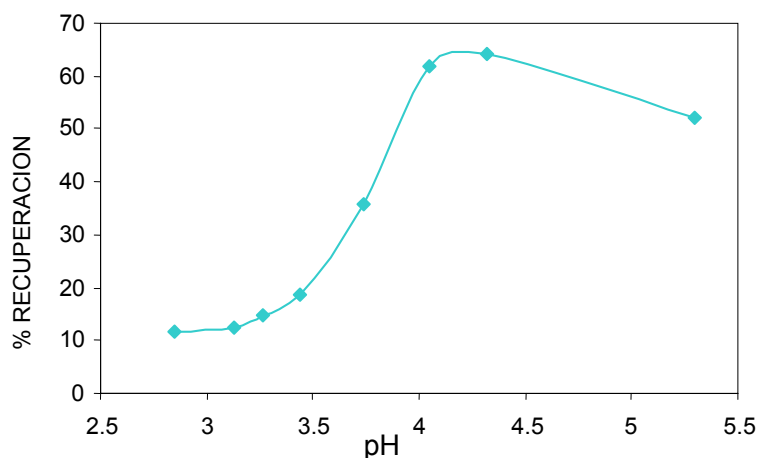
Figura 14. Sistema de Flotación con el Tubo Hallimond



3.3.1.3 Efecto del pH

El pH es un parámetro muy importante en los estudios de flotación para la concentración de minerales, ya que permite identificar la afinidad que posee el colector con el mineral a flotar. La flotación de caolinita en función del pH de la suspensión se presenta en la Figura 15 allí se observa que el pH de mejor flotabilidad es pH 4.1, alcanzándose un porcentaje de recuperación del 62%. Cuando se disminuye la protonación de la suspensión se observa una disminución de la recuperación, esto debido a que en medios más alcalinos el mineral se comporta como intercambiador de aniones, y pierde la hidrofobicidad dada por las especies CTA^+ en solución que no alcanzan a compensar toda la carga residual negativa.

Figura 15. Porcentaje de recuperación de caolinita en función del pH con CTAB $4,76 \cdot 10^{-4}$ M y Tiempo de flotación de 5 minutos.



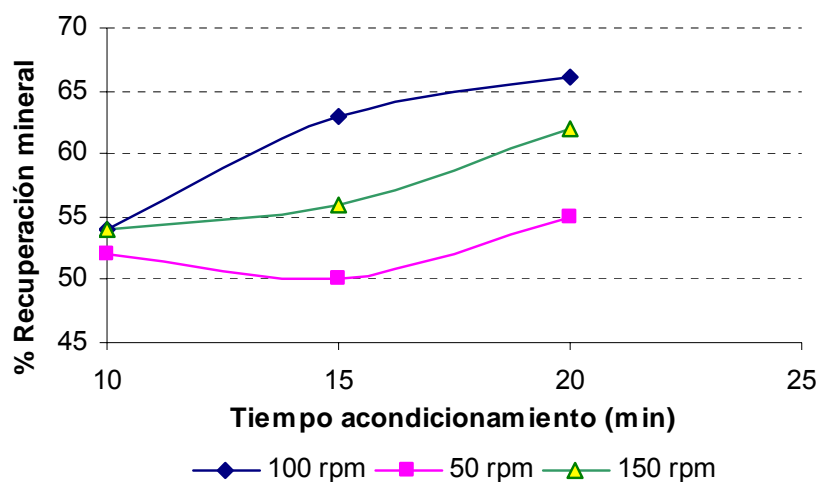
La disminución en el porcentaje de recuperación cuando se trabaja a pH menores a 3.7 ocurre debido a que hay una menor densidad de carga residual negativa de la superficie mineral, es decir, el pH se aproxima al punto isoeléctrico de la caolinita, entonces, para lograr la máxima

recuperación se requiere una mayor concentración del colector, que pueda generar hidrofobicidad al mineral, y así presentar una máxima flotabilidad.

3.3.1.4 Velocidad de Agitación de la pulpa y tiempo de acondicionamiento

Los ensayos referentes a la velocidad de agitación y el tiempo de acondicionamiento se llevaron a cabo directamente en el tubo Hallimond. Para el acondicionamiento de la pulpa se trabajó con tres tiempos: 10, 15 y 20 minutos, esto con el fin de dejar interactuar la pulpa mineral con los reactivos de flotación, en este caso sólo el colector, ya que se obvió la utilización del espumante. En la Figura 16 se observa que la velocidad de agitación de la pulpa para obtener un mayor porcentaje de recuperación fue de 100 rpm al trabajar con un tiempo de acondicionamiento de 20 minutos y pH=4.1.

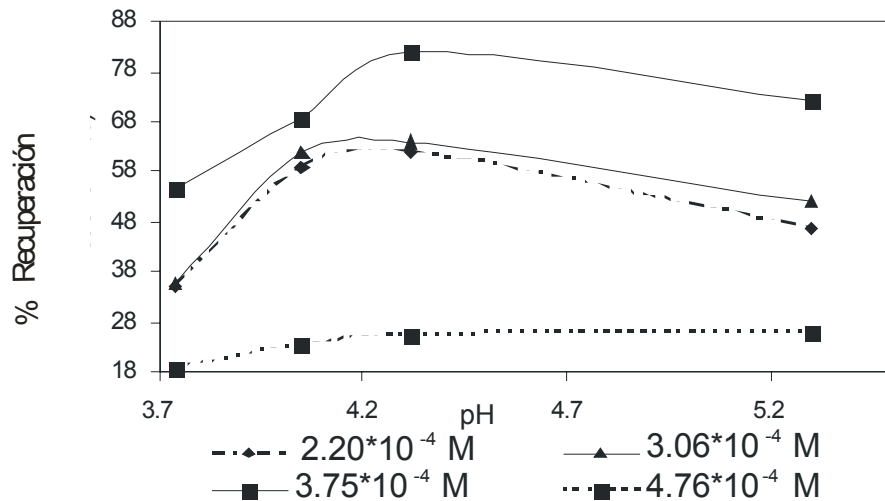
Figura 16. Variación del porcentaje de recuperación del mineral con la velocidad de agitación de la pulpa a diferentes tiempos de acondicionamiento



3.3.1.5 Efecto de la concentración del colector

La Figura 17 presenta el efecto de la concentración de CTAB a pH entre 3.7 y 5.3 en la flotabilidad de la caolinita; allí se evidencia la formación de flóculos cuando la concentración es $4.76 \cdot 10^{-4}$ M, a esta concentración se sobrepasa la concentración micelar crítica en el sistema y en respuesta se observa la reducción del porcentaje de recuperación.

Figura 17. Efecto del pH entre 3.7 y 5.3 sobre la recuperación de la caolinita a diferentes concentraciones del colector (CTAB)



A concentraciones bajas e intermedias del colector ($2.20 \cdot 10^{-4}$ M y $3.06 \cdot 10^{-4}$ M) se puede afirmar que la hidrofobicidad del mineral depende fundamentalmente del enlace normal colector-superficie mineral, debido a que en estas condiciones las moléculas se adsorben independientemente, sin interacción lateral. Por otra parte, la cadena larga del colector influye en las interacciones laterales entre las cadenas hidrocarbonadas adsorbidas, en sitios contiguos; por ello a concentraciones elevadas ($>4. \cdot 10^{-4}$ M) la naturaleza electrostática de la interacción ion alquilamonio-mineral y la competencia entre dichos iones y los protones H_3O^+ muy móviles juegan un papel importante en la flotabilidad de la caolinita.

3.4 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA, PETROGRÁFICA Y MORFOLÓGICA DEL CAOLÍN CRUDO Y CONCENTRADO

3.4.1 Análisis químico mediante LIBS

La introducción de la Espectroscopia en Plasma generado por Ablación Láser (LIBS) en el análisis químico para la caracterización de minerales, se ha establecido desde hace ya varios años [43-45]. Los métodos que involucran plasma como fuente de excitación, respecto de las demás técnicas, tienen como ventajas que las muestras puedan ser evaluadas en cualquier estado de agregación (gas, líquido o sólido); las cantidades de muestras requeridas son del orden de los microgramos; se realice un tratamiento mínimo o nulo a las muestras favoreciendo su exactitud y disminuyendo el tiempo de medición, y, que puedan ser determinados todos los elementos, teniendo en cuenta los límites de detección para cada uno [46].

Los resultados de la caracterización química de las muestras de caolín crudo CS14 y de concentrados mediante flotación, empleando LIBS, se presentan en las figuras 18 a 27. Allí se observan las líneas de intensidad correspondientes a los elementos de interés, las cuales abarcan una región del espectro desde 202,55 nm (línea analítica del zinc) a 769,90nm (línea analítica del potasio) lo que corresponde a un intervalo espectral de 567,45 nm. Teniendo en cuenta que la cámara con la cual se detecta una región espectral es de aproximadamente 36 nm, fue necesario dividir el intervalo espectral de interés en secciones del tamaño de la región vista por la cámara; estos intervalos de observación se denominan “ventanas espectrales” las cuales se designan según la longitud de onda detectada en la cámara.

Se tomaron espectros de pastillas de cada una de las muestras crudas y concentradas y se identificaron las líneas correspondientes a los elementos de interés, que en nuestro caso se presentan a continuación en la Tabla 5.

Tabla 5. Ventanas escogidas y elementos correspondientes en la técnica LIBS

Elemento	Ventanas	Longitud de onda (nm)
Si	290	288.16
Al	326	308.22 y 309.27
Al	396	395.40
Ca	438	422.67
Fe	402	401.68
K	791	766.49 y 769.9
Mg	290	279.53, 280.27 y 285.23
Ti	326	334.37 y 396.85
Ca	396	395.37 y 396.85

La cuantificación de los elementos de interés requiere la realización de curvas de calibración (Señal analítica Vs. Concentración) tomando como referencia la longitud de onda de cada uno de los elementos. Se tomaron muestras de 1.0 gramo y fueron concentradas en proporciones 1:1; 1:5; 1:10; 1:15; 1:30; 1:50 y 1:75 Caolín/KBr para realizar la curva de calibración y así obtener la caracterización de las muestras presentada en la Tabla 6; las curvas de calibración y las ecuaciones de regresión para cada uno de los elementos de interés obtenidas por la técnica LIBS en atmósfera de aire se presentan en el Anexo 2.

En las figuras 18 a 20 se puede observar el decrecimiento en la intensidad de las líneas correspondientes al Silicio y el Magnesio a medida que se concentran las muestras.

Figura 18. Ventana 290, líneas de Magnesio y Silicio (LIBS en atmósfera de aire). 1 Mg(279.53); 2 Mg(280.27); 3 Mg(285.22); 4 Si(288.158). Caolín Sedimentado CS14

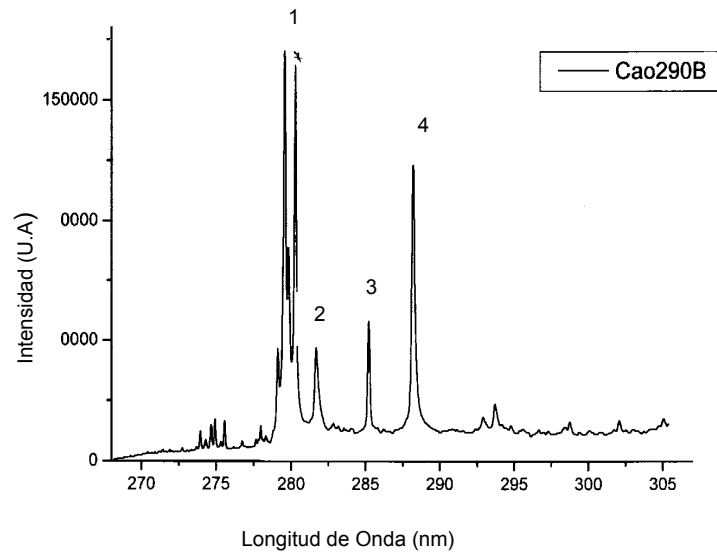


Figura 19. Ventana 290, líneas de Magnesio y Silicio (LIBS en atmósfera de aire). 1 Mg(279.53); 2 Mg(280.27); 3 Mg(285.22); 4 Si(288.158). Caolinita Flotada pH=4.1 CTAB $2.0 \cdot 10^{-4}M$

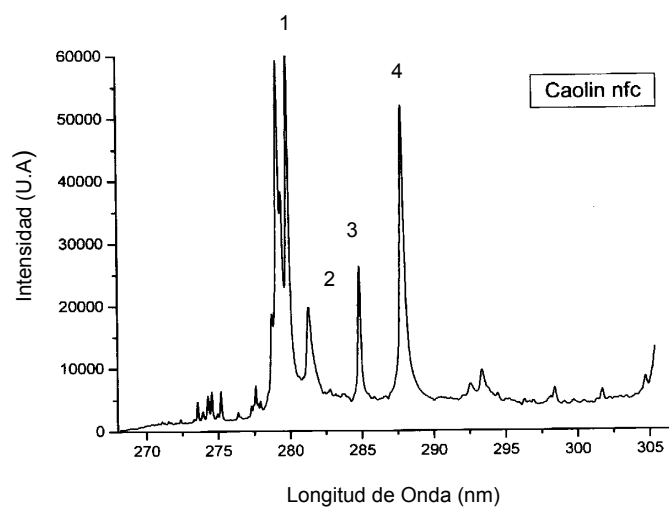


Figura 20. Ventana 290, líneas de Magnesio y Silicio (LIBS en atmósfera de aire). 1 Mg(279.53); 2 Mg(280.27); 3 Mg(285.22); 4 Si(288.158). Caolinita Flotada pH=4.1 CTAB $3.75 \cdot 10^{-4}M$

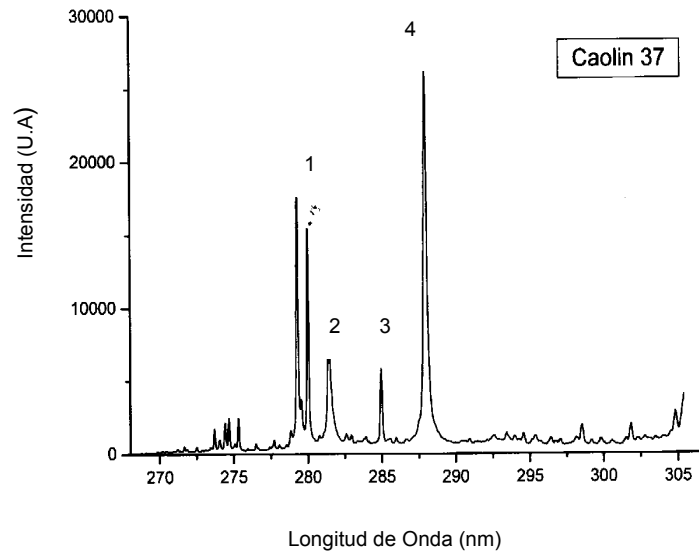


Figura 21. Ventana 396, líneas de Calcio y Aluminio (LIBS en atmósfera de aire). 1 Ca(395.37); 2 Al(395.40); 3 Al(396.15); 4 Ca(396.85). Caolín Sedimentado CS14.

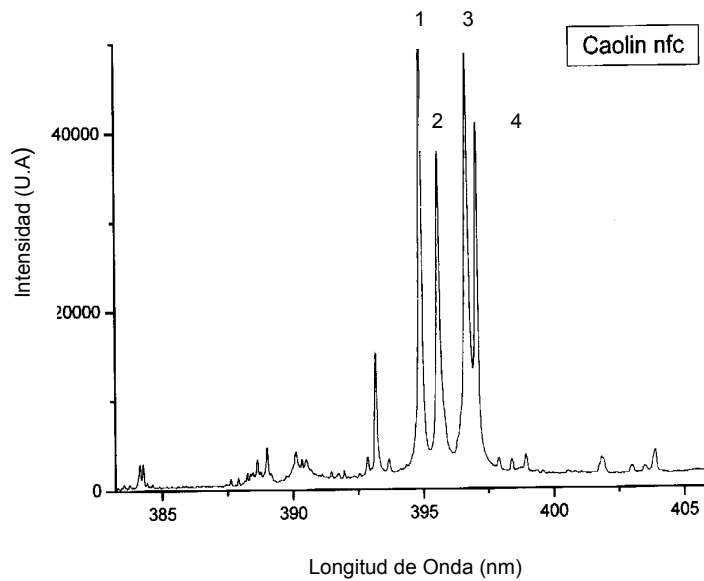


Figura 22. Ventana 396, líneas de Calcio y Aluminio (LIBS en atmósfera de aire). 1 Ca(395.37); 2 Al(395.40); 3 Al(396.15); 4 Ca(396.85). Caolinita Flotada pH=4.1 CTAB $2.0 \cdot 10^{-4}M$

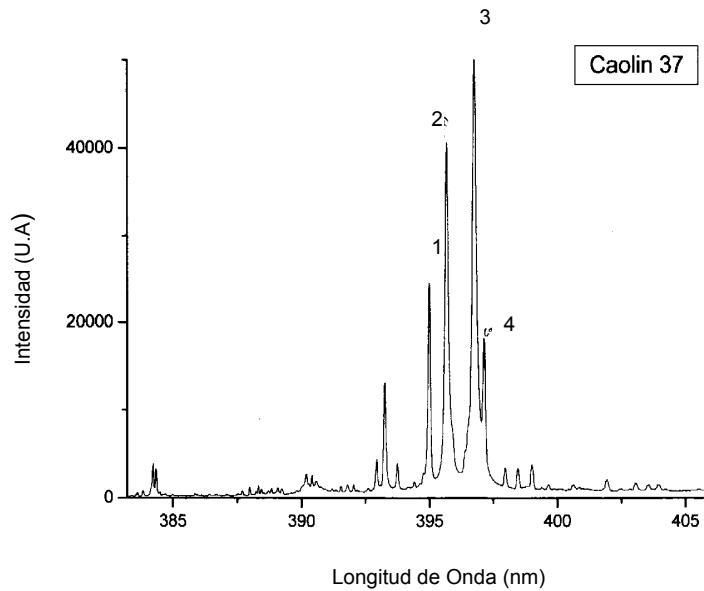


Figura 23. Ventana 396, líneas de Calcio y Aluminio (LIBS en atmósfera de aire). 1 Ca(395.37); 2 Al(395.40); 3 Al(396.15); 4 Ca(396.85). Caolinita Flotada pH=4.1 CTAB $3.75 \cdot 10^{-4}M$

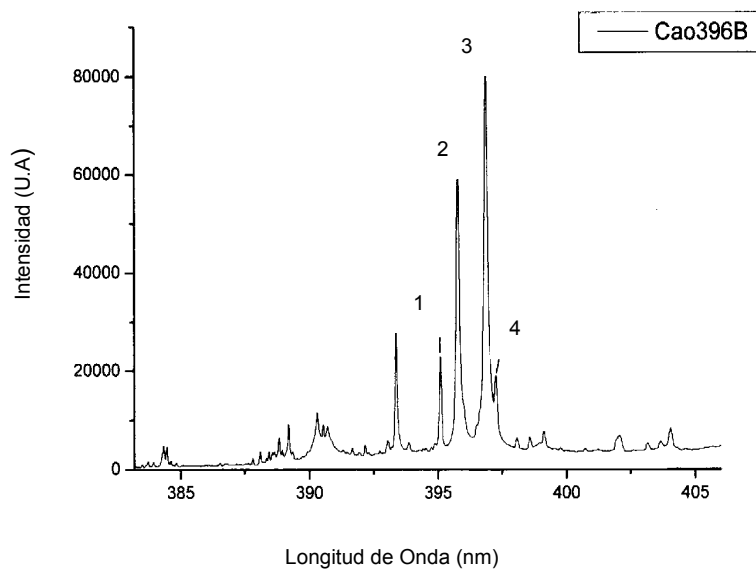


Figura 24. Ventana 402, línea de Hierro (LIBS en atmósfera de aire). Caolín Sedimentado CS14

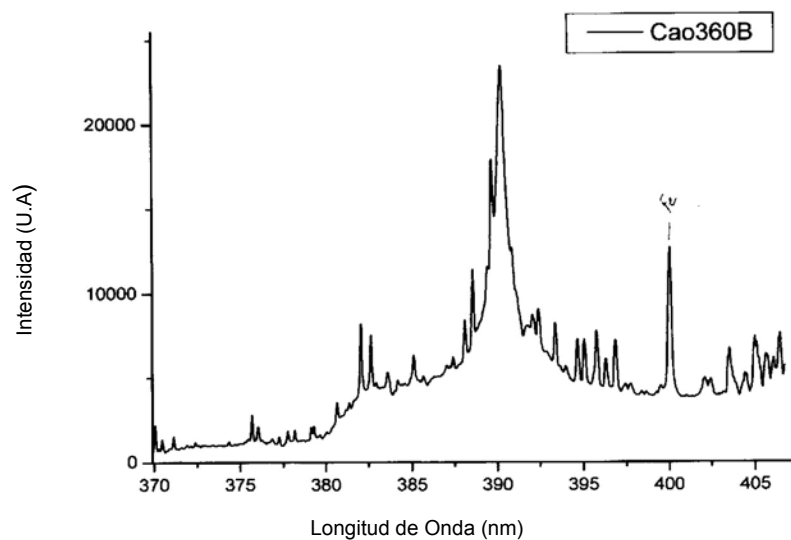


Figura 25. Ventana 402, línea de Hierro (LIBS en atmósfera de aire). Caolinita Flotada pH=4.1 CTAB $3.75 \cdot 10^{-4}M$

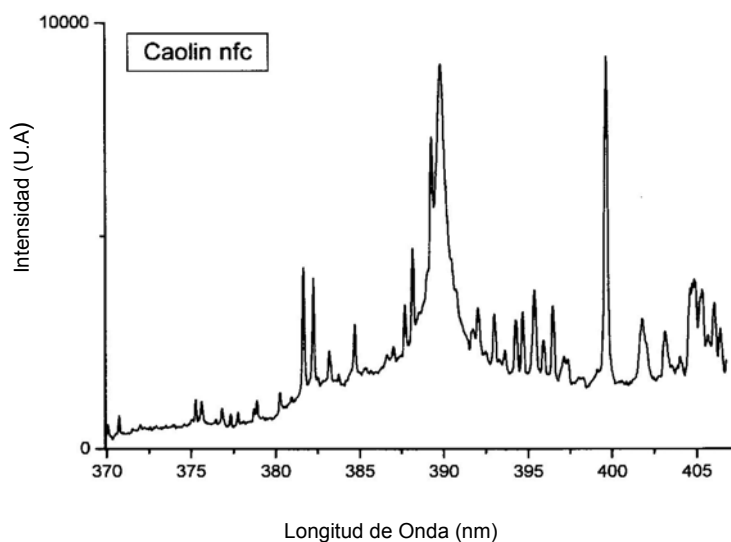


Figura 26. Ventana 334.90 y 336.12, línea de Titanio (LIBS en atmósfera de aire).
Caolín Sedimentado CS14

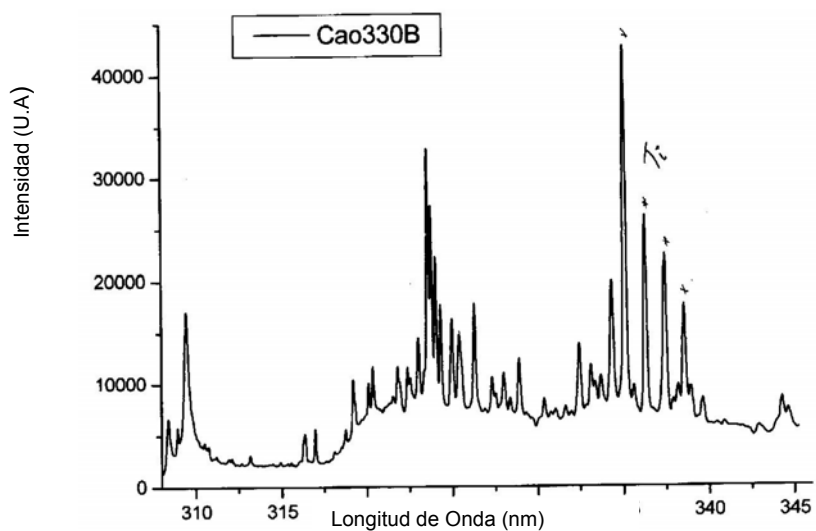


Figura 27. Ventana 334.90 y 336.12, línea de Titanio (LIBS en atmósfera de aire).
Caolinita flotada pH=4.1 CTAB $3.75 \cdot 10^{-4}M$

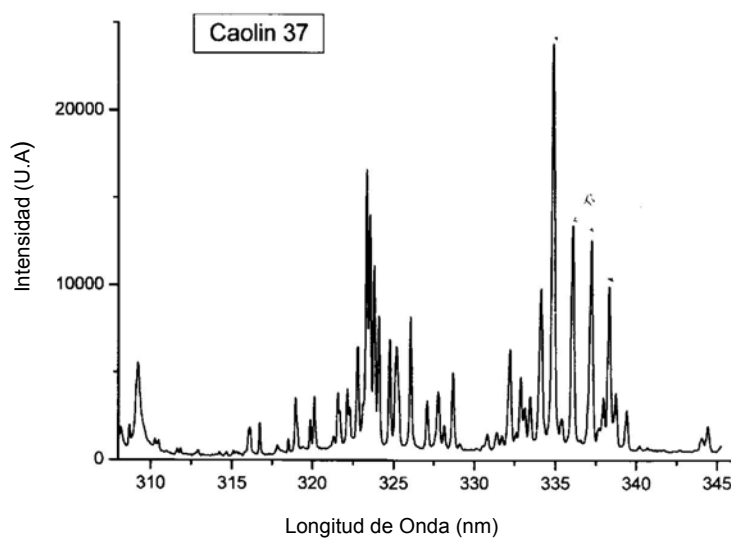


Tabla 6. Análisis cuantitativo de muestras de caolín purificado utilizando la técnica LIBS en atmósfera de aire.

Elemento	Concentración de elementos de interés en muestras (ppm)							
	CS	C1	C2	C3	C4	P1	P2	P3
Al	4521.32	4216.32	7096.58	9744.92	7256.33	4158.77	4703.32	4306.25
Si	14125.21	13454.12	12213.47	11068.74	12547.11	13998.20	13822.12	12754.09
Ti	524.36	425.63	387.01	329.64	333.65	512.11	512.63	498.69
Fe	112.41	95.21	74.25	70.1	70.24	108.72	99.36	96.27
Mg	95.2	63.21	55.2	64.2	63.21	82.08	74.26	76.21
Ca	32.4	22.12	19.65	19.52	19.35	25.66	32.12	30.07
K*	875.23	756.28	825.63	801.30	754.21	725.31	730.47	733.34

K* = Concentración dada de acuerdo al potasio en la muestra y el porcentaje de KBr añadido para realizar la curva de calibración.

CS = Caolín sedimentado muestra CS14

C1 = Caolinita concentrada mediante flotación con CTAB $2.20 \cdot 10^{-4}$ M a pH= 4.1

C2 = Caolinita concentrada mediante flotación con CTAB $3.06 \cdot 10^{-4}$ M a pH=4.1

C3 = Caolinita concentrada mediante flotación con CTAB $3.75 \cdot 10^{-4}$ M a pH=4.1

C4 = Caolinita concentrada mediante flotación con CTAB $4.76 \cdot 10^{-4}$ M a pH=4.1

P1 = Caolinita concentrada mediante flotación a pH= 2.6 y CTAB $2.20 \cdot 10^{-4}$ M

P2 = Caolinita concentrada mediante flotación a pH= 4.5 y CTAB $2.20 \cdot 10^{-4}$ M

P3 = Caolinita concentrada mediante flotación a pH= 5.8 y CTAB $2.20 \cdot 10^{-4}$ M

Con los anteriores datos se pudo establecer que las mejores condiciones para concentrar el mineral caolinita se establecieron a concentraciones del colector (CTAB) de $3.75 \cdot 10^{-4}$ M y pH=4.1, obteniéndose un 37.27% de Al_2O_3 y un 48.51% de SiO_2 , la relación de estos dos componentes (Al_2O_3/SiO_2) debe aproximarse a 0,85%, valor establecido para minerales caoliniticos [46,47], en este caso se consiguió una relación de 0,77%. En la Tabla 7 se presentan los porcentajes en composición obtenidos para cada uno de los ensayos realizados durante la concentración por flotación de la caolinita.

Tabla 7. Composición química de concentrados de caolín

Componente	CC	CS	C1	C2	C3	C4	P1	P2	P3
%Al ₂ O ₃	27.60	30.18	29.15	31.28	37.27	33.24	26.32	37.21	34.25
%SiO ₂	61.93	51.35	55.24	48.85	48.51	49.24	59.27	48.62	49.19
%TiO ₂	1.40	1.20	1.31	0.86	0.35	1.68	1.16	0.41	0.44
%Fe ₂ O ₃	0.61	0.88	0.52	0.67	0.63	1.26	1.78	0.68	0.77
%CaO	0.22	0.11	0.92	0.98	0.10	0.10	0.12	0.12	0.38
%MgO	0.55	0.72	0.66	0.60	0.62	0.61	0.63	0.62	0.57
%K ₂ O	4.79	6.01	6.17	4.54	5.11	4.26	6.78	5.26	6.07

CC = Caolín crudo composite CS14

3.4.2 Análisis Petrográfico

El análisis petrográfico indica que las muestras inicialmente contenían alrededor del 40% de caolinita y altos porcentajes de cuarzo (35-40%); en la Tabla 8 se presenta la descripción microscópica y clasificación petrográfica de 3 muestras seleccionadas de la mina para determinar su composición mineralógica y en la Figura 28 se presentan las imágenes obtenidas para cada una de ellas, las muestras A, B y C corresponden a los tres composites CS11, CS2 y CS13 respectivamente.

Tabla 8. Descripción Microscópica y Clasificación Petrográfica muestras de caolín mina Barroblanco

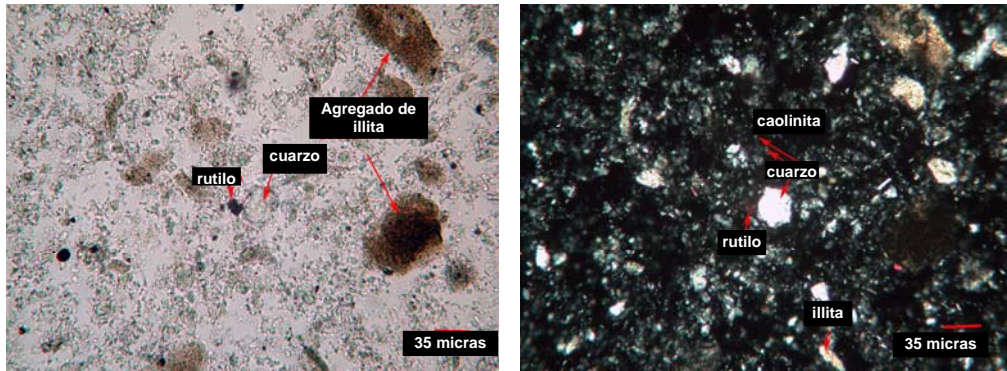
MUESTRA A			
COMPOSICION EN %		FORMA	TAMAÑO
Caolinita	40	Laminar, a/v en bloques	< 6 μm
Illita	25	Agregados, raro acicular	Máximo 150 μm
Cuarzo	35	Granular	< 35 μm
Leucoxeno	Rtr	Granular	< 3 μm
MUESTRA B			
COMPOSICION EN %		FORMA	TAMAÑO
Caolinita	50	Laminar, a/v en bloques	< 6 μm
Illita	15	Agregados, raro acicular	Aglomerados < 60 μm
Cuarzo	35	Granular	Max. 58 μm , predomina < 25 μm
Leucoxeno	Rtr	Granular	< 11,5 μm
MUESTRA C			
COMPOSICION EN %		FORMA	TAMAÑO
Caolinita	40	Laminar, a/v en bloques	< 6 μm
Illita	20	Agregados, raro acicular	Máximo 242 μm
Cuarzo	40	Granular	< 80 μm
Leucoxeno	Rtr	Granular	< 6 μm

CLASIFICACION PETROGRAFICA

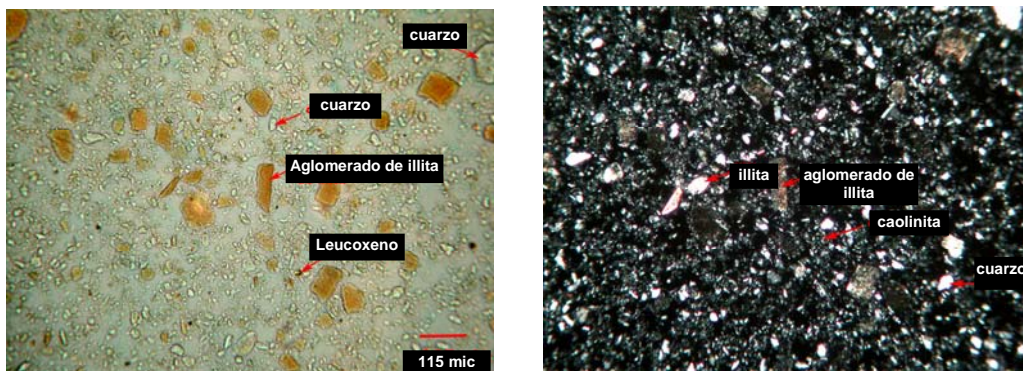
Arcilla caolinito-illitica con cuarzo

Rtr = raras trazas

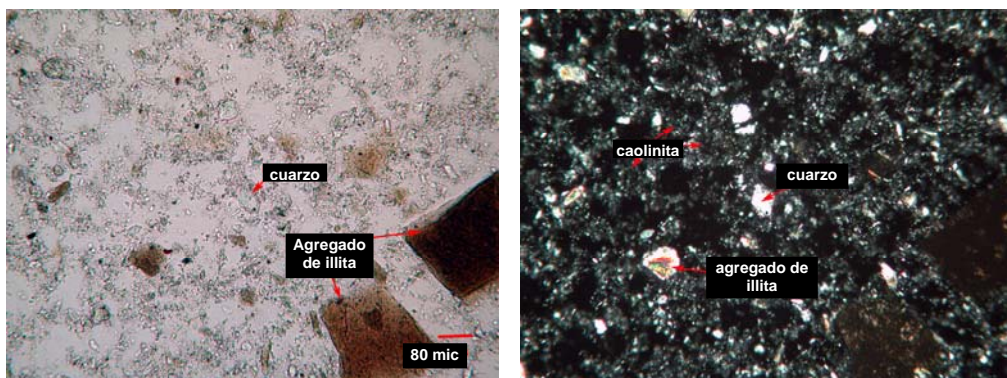
Figura 28. Imágenes Petrográficas a 10 aumentos de las muestras de caolín de la Mina Barroblanco



Muestra A. Izquierda. Nicoles paralelos, resaltan los aglomerados de illita por su coloración pardo oscura. **Derecha.** Nicoles cruzados, se observa abundante cuarzo, la caolinita esta muy fina y deslaminada



Muestra B. Izquierda. Nicoles paralelos, Se presenta abundante cuarzo, de diferentes tamaños. **Derecha.** Nicoles cruzados, es muy común la illita formando agregados



Muestra C. Izquierda. Nicoles paralelos, Se presenta abundante cuarzo diferenciable por su contorno bien definido (es incoloro). **Derecha.** Nicoles cruzados, es predominante la caolinita deslaminada de color blanco grisáceo.

Con los anteriores resultados se estableció que las 3 muestras (A, B y C) tenían la misma clasificación y sus porcentajes de caolinita y cuarzo fueron muy similares, por tanto, se mezclaron todas las muestras y se procedió a concentrar la caolinita mediante el proceso de flotación en tubo Hallimond. De acuerdo a los resultados obtenidos en este proceso, se analizaron las muestras que reportaron en los ensayos los mayores porcentajes de recuperación de caolinita de acuerdo al análisis químico realizado. Los parámetros que se evaluaron y cuyos resultados se presentan en el ítem 3.5 fueron el pH y la concentración del colector (CTAB). En los ensayos de flotación el pH de mayor respuesta de flotación fue de 4.1 y de acuerdo al análisis petrográfico, la muestra obtenida exhibe las características presentadas en la tabla 9.

Tabla 9. Descripción Microscópica y Clasificación Petrográfica de caolinita flotada a pH 4.1 (CTAB $9.85 \cdot 10^{-5} \text{M}$)

COMPOSICION EN %		FORMA	TAMAÑO
Caolinita	60	Laminar, a/v en bloques	< 6 μm
Illita	25	Agregados, raro acicular	Máximo 150 μm
Cuarzo	15	Granular	< 34 μm
Leucoxeno	Rtr	Granular	< 3 μm
Goethita	Rtr	Granular	< 46 μm
Material carbonoso	Rtr	Tabular	< 32 μm

CLASIFICACION PETROGRAFICA

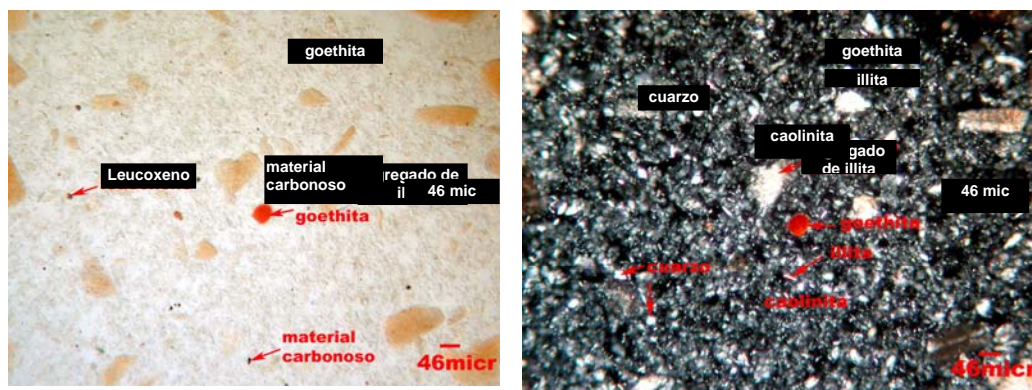
Arcilla caolinito-illítica con cuarzo

Rtr = raras trazas

De acuerdo a estos resultados cualitativos se logró obtener altos porcentajes de caolinita (60%) en las muestras analizadas de acuerdo a los ensayos de

flotación a pH=4.1 y CTAB $9.85 \cdot 10^{-5} M$, por tanto fue posible concentrar el mineral eliminando en gran medida el contenido de cuarzo. En la Figura 29 se presentan las imágenes obtenidas para este ensayo, en las cuales se observan algunas trazas de material carbonoso, leucoxeno y goethita.

Figura 29. Imágenes muestra de caolinita concentrada mediante flotación pH=4.1



En la Figura 29 a la izquierda se presenta la muestra tomada con Nícoles paralelos, allí se observan agregados de illita claramente diferenciables por su color pardo amarillento. A la derecha (Nícoles cruzados) se observa que es predominante la caolinita deslaminada de color blanco grisáceo.

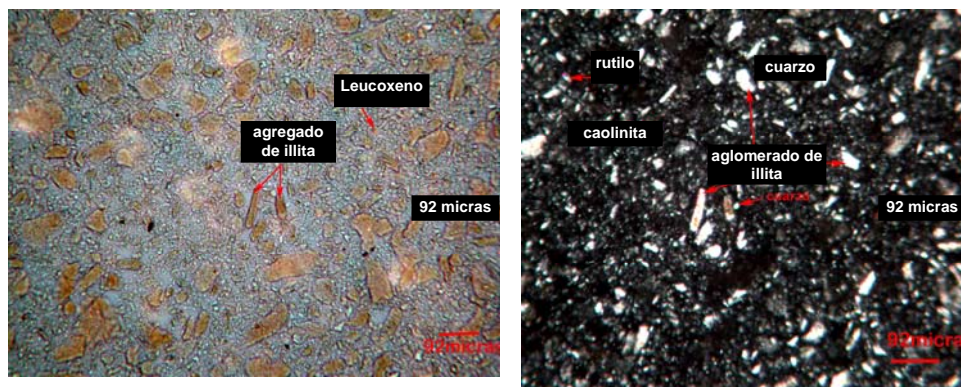
Otro ensayo que se llevó a cabo para concentrar la caolinita fue el de evaluar la concentración del colector de flotación, para ello se trabajó con 4 valores: $2.20 \cdot 10^{-4} M$, $3.06 \cdot 10^{-4} M$, $3.75 \cdot 10^{-4} M$ y $4.76 \cdot 10^{-4} M$, obteniéndose los mejores resultados en recuperación al trabajar con concentraciones de $3.75 \cdot 10^{-4} M$, el análisis petrográfico para este ensayo se presenta en la tabla 10 y en la Fig. 30.

Tabla 10. Descripción microscópica y Clasificación Petrográfica de caolinita concentrada mediante flotación a pH 4.1 y CTAB $3.75 \cdot 10^{-4}$ M

COMPOSICION EN %		FORMA	TAMAÑO
Caolinita	60	Laminar, a/v en bloques	< 6 μm
Illita	35	Agregados, raro acicular	Máximo 96 μm
Cuarzo	5	Granular	< 30 μm
Leucoxeno	Rtr	Granular	< 12 μm
Goethita	Rtr	Granular	< 25 μm
CLASIFICACION PETROGRAFICA			
Arcilla caolinito-illitica con cuarzo			

Rtr = raras trazas

Figura 30. Imágenes caolinita concentrada mediante flotación a concentración de CTAB $3.75 \cdot 10^{-4}$ M y pH=4.1



A la izquierda en la figura (Nicoles paralelos), se presenta abundantes agregados de illita claramente diferenciables por su color pardo amarillento, leucoxenos y material carbonoso de color negro. A la derecha (Nicoles cruzados), es predominante la caolinita deslaminada de color blanco grisáceo. Los resultados obtenidos muestran que a concentraciones del colector de $3.75 \cdot 10^{-4}$ M y pH=4.1 se obtiene una predominancia de caolinita (60%) y una

gran disminución del contenido de cuarzo (5%), el tiempo de flotación para estas pruebas fue de 5 minutos, al aumentar el tiempo a 10 minutos, el porcentaje de caolinita se incrementó en un 10%, pero el contenido de cuarzo también aumentó, factor que permitió establecer que el mejor tiempo de flotación estuvo en 5 minutos. En la tabla 11 y Figura 31 se presentan las características petrográficas de estos concentrados.

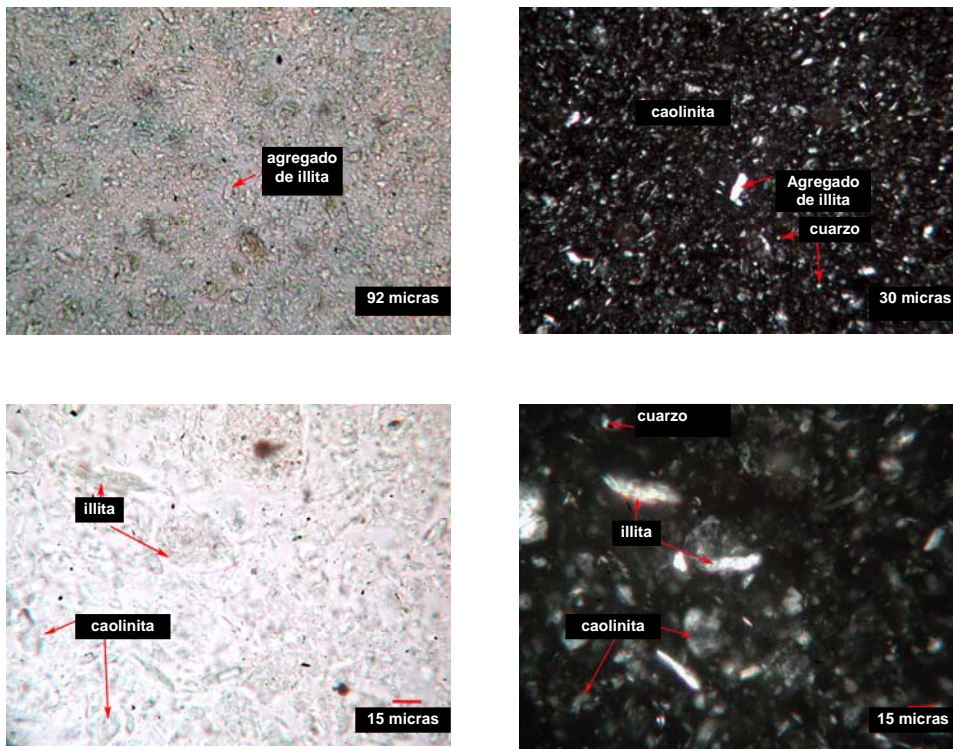
Tabla 11. Descripción microscópica y Clasificación Petrográfica caolinita concentrada mediante flotación a un Tiempo de flotación 10 minutos (pH 4.1 y concentración de CTAB $3.75 \cdot 10^{-4}$ M)

COMPOSICION EN %		FORMA	TAMAÑO
Caolinita	70	Laminar, a/v en bloques	< 15 μm
Illita	10	Agregados, raro acicular	En agregados de 30 μm de largo por 3 μm de ancho
Cuarzo	20	Granular	< 54 μm
Leucoxeno	Rtr	Granular	< 12 μm
CLASIFICACION PETROGRAFICA Arcilla caolinito-illítica con cuarzo			

En la Figura 31 se aprecia la forma de la caolinita de color blanco grisáceo en paquetes y se alcanza a distinguir la laminación, así como los agregados de illita y el contenido de cuarzo.

De acuerdo al análisis petrográfico presentado anteriormente se pudo establecer que las muestras concentradas presentaron predominancia en composición a la caolinita (60%) seguido de illita (35%) y cuarzo (5%).

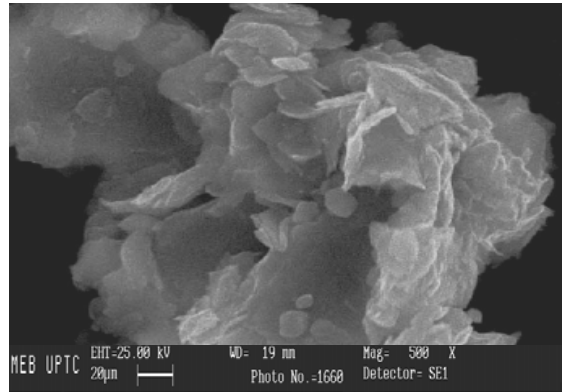
Figura 31. Imágenes de caolinita concentrada mediante flotación a un tiempo de 10 minutos (CTAB $3.75 \cdot 10^{-4}$ M y pH=4.1)



3.4.3 Análisis Morfológico

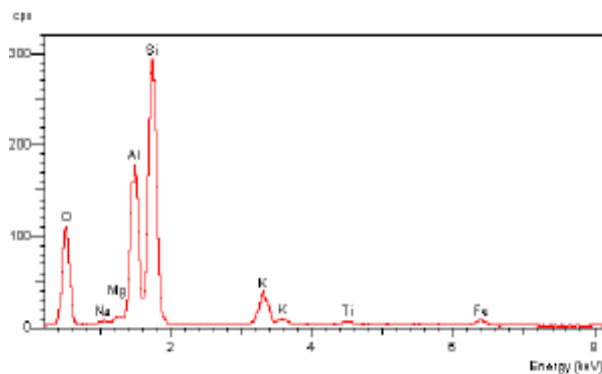
La caracterización morfológica de las muestras de caolín crudo y concentrado se realizó mediante el uso de un Microscopio Electrónico de Barrido, las imágenes obtenidas por SEM (Fig. 32) permitieron identificar las formas cristalinas de placas pseudo hexagonales, en partículas muy pequeñas y de apilamiento de placas con formas vermiculares cuando las partículas son más gruesas (agregados con tamaños superiores a 40 micras). Se observa un ligero desorden en las placas, característico de caolines duros; que son de grano fino (usualmente más fino que el 80% menor de 2 micrones) y tiene altos contenidos de hierro y titanio.

Figura 32. Imagen SEM muestra de caolín crudo mina Barroblanco



El análisis de dispersión de rayos X acoplado a SEM presentado en la Figura 33 indica la presencia de hierro y titanio, los cuales generalmente acompañan a la caolinita como impurezas.

Figura 33. Análisis de dispersión de Rayos X de la muestra de caolín mina Barroblanco



La caracterización morfológica también se realizó a las muestras obtenidas en los diferentes ensayos de flotación, esto, para establecer la ocurrencia de algunos cambios estructurales por la adsorción del colector catiónico: bromuro de cetiltrimetil amonio (CTAB) utilizado para la concentración de la caolinita. La estructura intercapa que presenta la caolinita se ve afectada por

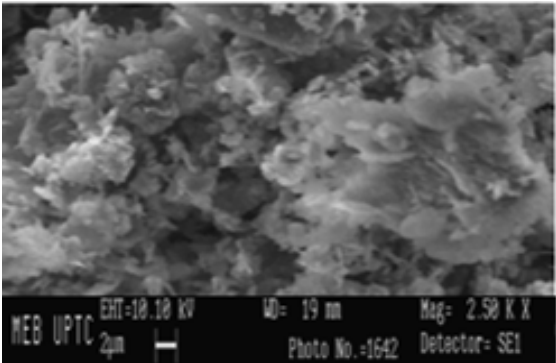
varios factores: la densidad de carga, la capacidad de intercambio y la interacción entre cadenas alquílicas provenientes del colector. Estos cambios estructurales se observaron a diferentes condiciones de trabajo: pH y concentración del colector.

3.4.3.1 Efecto del pH

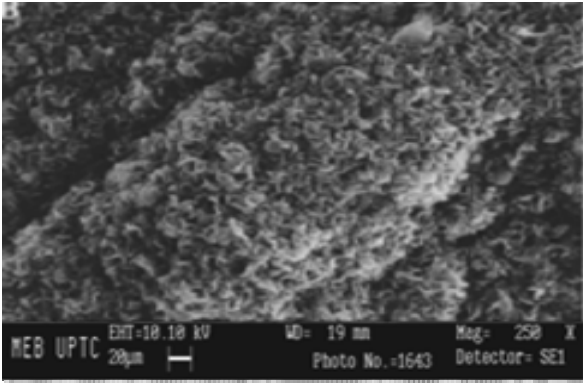
Para analizar el efecto del pH en la estructura de la caolinita, se tomaron 3 muestras del mineral flotado utilizando la concentración del colector más baja ($2.2 \cdot 10^{-4}$ M) cuyos pH fueron: 2.6, 4.1 y 5.8.

En la Figura 34 se presentan las imágenes SEM para cada ensayo, allí se puede observar que a medida que se incrementa el pH, las placas de la caolinita se apilan, formando agregados más voluminosos y las formas cristalinas se pierden, esto debido a la protonación de grupos aluminol, silanol e hidroxilos que se encuentran en las caras de la caolinita, lo que conlleva a que se presenten sustituciones de átomos y por lo tanto la carga superficial de la caolinita cambie, factor que permite una mayor o menor interacción con el colector de flotación, tal como se presentan en los resultados mostrados anteriormente en los estudios de flotación.

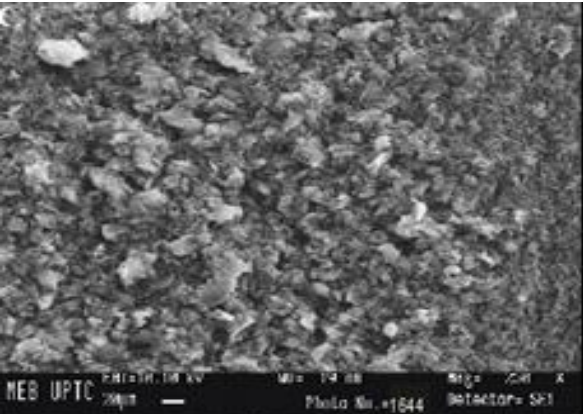
Figura 34. Efecto del pH en la estructura de la caolinita: (a) pH=2.6; (b) pH=4.1 y (c) pH=5.8



(a)



(b)

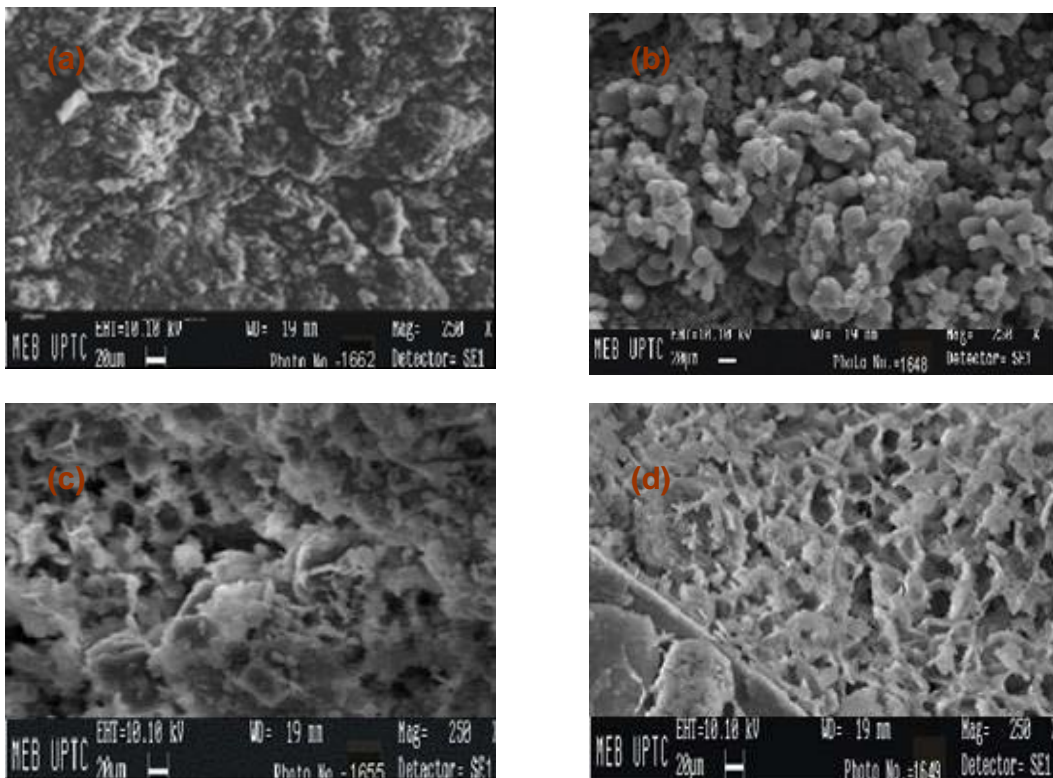


(c)

3.4.3.2 Efecto de la concentración del colector

Cuando se añade el colector catiónico a la caolinita, éste incrementa el espaciamiento basal del mineral, tal y como se observa en la Fig 35, en donde se notan claras diferencias estructurales a medida que se aumenta la concentración de CTAB.

Figura 35. Micrografías SEM de partículas de caolinita con el incremento en la concentración de CTAB a pH=4.1 (a) $2.20 \cdot 10^{-4}$ M; (b) $3.06 \cdot 10^{-4}$ M; (c) $3.75 \cdot 10^{-4}$ M y (d) $4.76 \cdot 10^{-4}$ M



El espaciamiento basal que se observa en cada una de las imágenes anteriores, depende de la carga superficial y de la distribución de cargas a medida que se adsorbe CTAB sobre el mineral. Los cationes adsorbidos son orientados en monocapas, bicapas o estructuras pseudomoleculares, que van desde estructuras granulares a concentraciones de $2.20 \cdot 10^{-4}$ M y

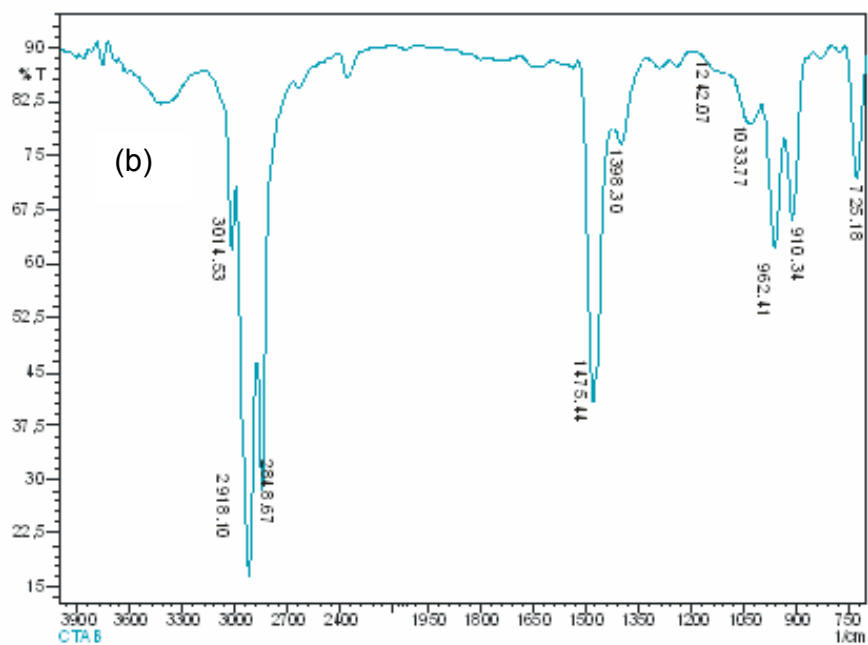
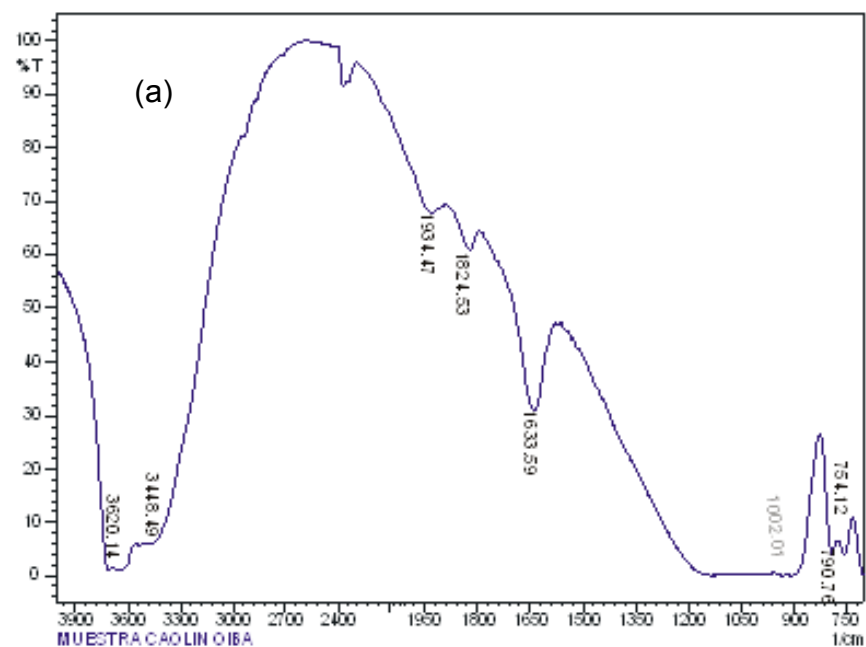
$3.06 \cdot 10^{-4}$ M; estructuras muy delgadas y alargadas ($3.75 \cdot 10^{-4}$ M) hasta aglomerados y flóculos cuando se trabaja con concentraciones del colector de $4.76 \cdot 10^{-4}$ M.

En las imágenes obtenidas mediante SEM se corrobora que al emplear concentraciones superiores a $3.75 \cdot 10^{-4}$ M se observa floculación del colector y por lo tanto el porcentaje de recuperación de caolinita disminuye tal y como se presenta en los ensayos de flotación.

3.5 ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO MEDIANTE FTIR DE LA INTERACCIÓN MINERAL/COLECTOR

Los espectros del bromuro cetiltrimetil amonio y caolinita se presentan en la figura 36. Para la caolinita, las vibraciones del enlace OH a 938 y 913 cm^{-1} , que en el espectro no se muestran bien marcadas se refieren a los hidroxilos de la superficie interna y los hidroxilos internos [46]; se aprecia estiramiento simétrico Si-O-Si en la región de $1000,99 \text{ cm}^{-1}$, región en la cual también aparecen las vibraciones debidas a Si-O y Si-O-Al. Las bandas que aparecen a bajas frecuencias ($790,76$ y $754,12 \text{ cm}^{-1}$) pueden ser atribuidas a las vibraciones Si-O y Al-O. La deformación de H_2O (agua adsorbida acompañada de transiciones rotacionales) aparece en las regiones de 1634 , $1824,53$ y $1934,47 \text{ cm}^{-1}$. Los enlaces de H debidos al agua adsorbida en $3448,49 \text{ cm}^{-1}$, OH Interno y estiramiento $\text{Al}_2\text{O-H}$ en la región comprendida entre 3600 a 3700 cm^{-1} . Las bandas características de las cadenas alquílicas del CTAB aparecen como enlaces simétricos CH_3 en $1398,3 \text{ cm}^{-1}$, vibraciones de los enlaces CH_3^+ en el plano simétrico de enlace con CH_2 en $1475,4 \text{ cm}^{-1}$, las vibraciones simétricas y antisimétricas para el CH_2 en $2848,7$ y $2918,1 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente y la vibración antisimétrica $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ en la región de $3014,5 \text{ cm}^{-1}$. Para los enlaces C-N se evidencian estiramientos alrededor de 960 y $1034,5 \text{ cm}^{-1}$ [47].

Figura 36. Espectros IR de (a) Caolinita mina Barroblanco y (b) CTAB



En la Figura 37 se aprecian las variaciones del espectro de caolinita causadas por la adsorción de CTAB mediante la aparición de bandas a 2850 y 2920 cm^{-1} , atribuidos a las vibraciones simétricas y antisimétricas de las cadenas C-C. De acuerdo a la configuración de las moléculas de CTAB sobre la superficie de caolinita, ya sea en forma de monómeros o micelas, las bandas de vibración aparecen a 2850,59 y 2920,14 cm^{-1} ; se observa un decrecimiento en las bandas correspondientes al CH_2 con respecto al espectro del CTAB sólido mostrado en la Figura 36.

3.6 PARÁMETROS ESTUDIADOS DURANTE LA INTERACCIÓN COLECTOR-MINERAL

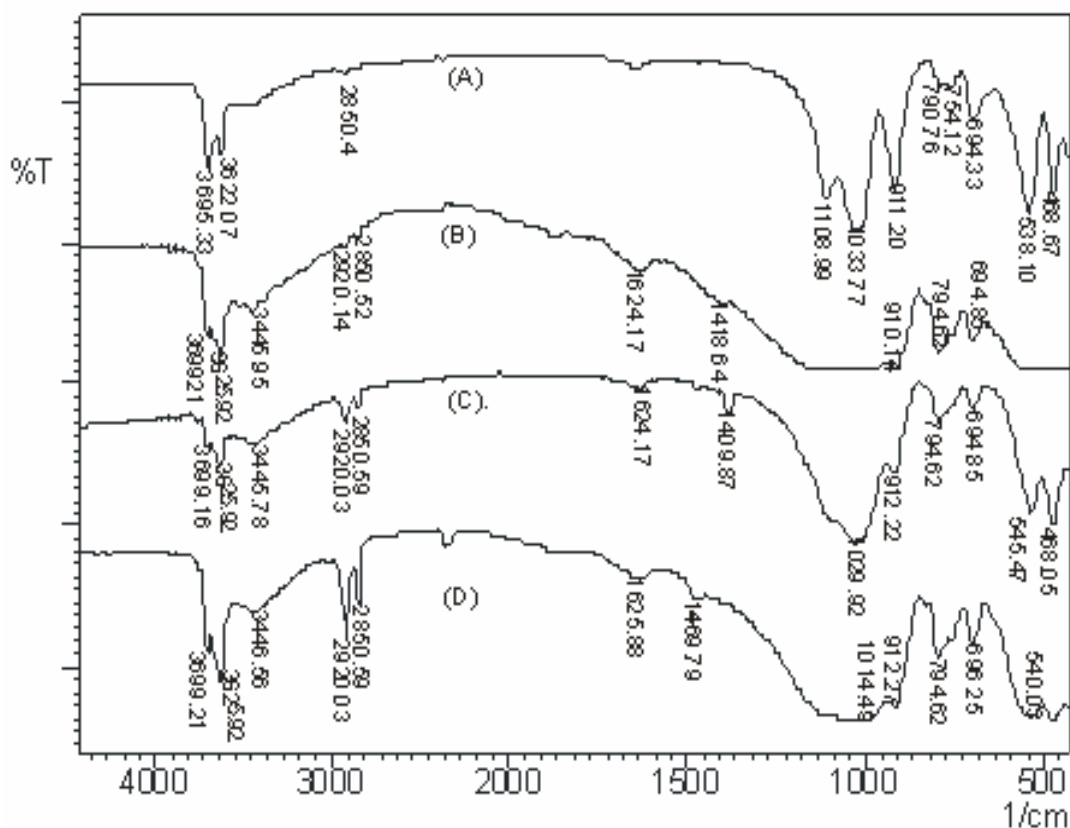
3.6.1 Influencia de la Concentración del Colector

La penetración parcial de la amina en la caolinita resulta en un incremento de las repulsiones electrostáticas entre los grupos $-\text{OH}$ y los grupos $\text{N}(\text{CH}_3)^+$, lo cual se manifiesta por un aumento de energía reflejado en la intensidad de las bandas. A concentraciones del colector de $2.20 \cdot 10^{-4}\text{M}$ y $3.06 \cdot 10^{-4}\text{M}$ (Figura 37), se aprecia una ligera aparición de las bandas a 2850.52 y 2920.14 cm^{-1} , por lo cual se considera que la configuración de las especies CTAB^+ se da en forma de monómeros. Para las demás concentraciones ($3.75 \cdot 10^{-4}\text{M}$ y $4.76 \cdot 10^{-4}\text{M}$) las bandas de vibración se fijan en 2851 y 2920 cm^{-1} cuya configuración del colector se presenta entre monómeros y micelas, dada la intensidad de los picos.

En los espectros se observa el rompimiento de enlaces hidrógeno entre los grupos hidroxilo de uno de los planos basales y los oxígenos tetraédricos del siguiente plano. Los hidrógenos libres interactúan fácilmente con los grupos OH o $\text{N}(\text{CH}_3)^+$ y ocurre un corrimiento del pico a 3620,14 cm^{-1} característico del grupo del caolín, con la aparición de un doblete a 3622,5 y 3699,1 cm^{-1} ; la posición relativa que ocupen estas bandas de vibración, es indicativo de un incremento en el índice de cristalinidad o a un alto orden en la conformación

de los cristales de la caolinita. Además, al trabajar con concentraciones de $4.76 \cdot 10^{-4} \text{M}$ se observa la formación de estructuras micelares fuertes sobre la superficie de caolinita con el subsecuente decrecimiento en la respuesta de flotación, ya que se alcanza la concentración micelar crítica y se presenta floculación, lo cual impide que la concentración del mineral aumente.

Figura 37. Espectros IR de caolinita flotada a diferentes concentraciones de CTAB: (A) $2.20 \cdot 10^{-4} \text{M}$, (B) $3.06 \cdot 10^{-4} \text{M}$, (C) $3.75 \cdot 10^{-4} \text{M}$ y (D) $4.76 \cdot 10^{-4} \text{M}$



La adsorción de moléculas de CTAB no solo afecta los modos de vibración de los grupos hidroxilo sino también los modos de vibración de los grupos Si(Al)-O, en donde este grupo es directamente enlazado con el catión CTAB^+ mediante interacciones electrostáticas, se puede apreciar un efecto significativo en el espectro de la caolinita en el rango de longitudes de onda entre $500\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$. Las bandas de vibración correspondientes a OH de la

caolinita son fuertemente influenciadas por la presencia de moléculas de CTAB; en la Figura 36 se asignan para los grupos hidroxilo de la caolinita longitudes de onda que van desde 3650 a 3700 cm^{-1} para los modos de vibración $\nu(\text{O-H})$; mientras que en la Figura 37 se aprecia una reducción en las intensidades de estas bandas y se observa la aparición de nuevas bandas a $3622,7\text{ cm}^{-1}$ y $3699,21\text{ cm}^{-1}$, la aparición de estas nuevas bandas de vibración $\nu(\text{O-H})$ indican la formación de enlaces de H con especies $\text{N}^+\text{---O}$ correspondientes a $\text{N}_{\text{CTAB}^+} \text{---O}_{\text{Al-OH}}$; no obstante, a medida que se incrementa la concentración del colector, no se observa ningún cambio en las bandas, solo se aprecia incremento en su intensidad, lo que es indicativo que la adsorción de CTAB sobre la caolinita es dominada por adsorción física y que las cadenas alquílicas se encuentran en un estado de conformación aleatorio.

El espectro IR de la Figura 37 revela que la probable interacción de la amina con los grupos silanol se hace a través de enlaces de hidrógeno, ya que una banda centrada en $2990\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ es distintiva de enlaces vibracionales de $\text{N}^+\text{-H}$; O-H y N-H .

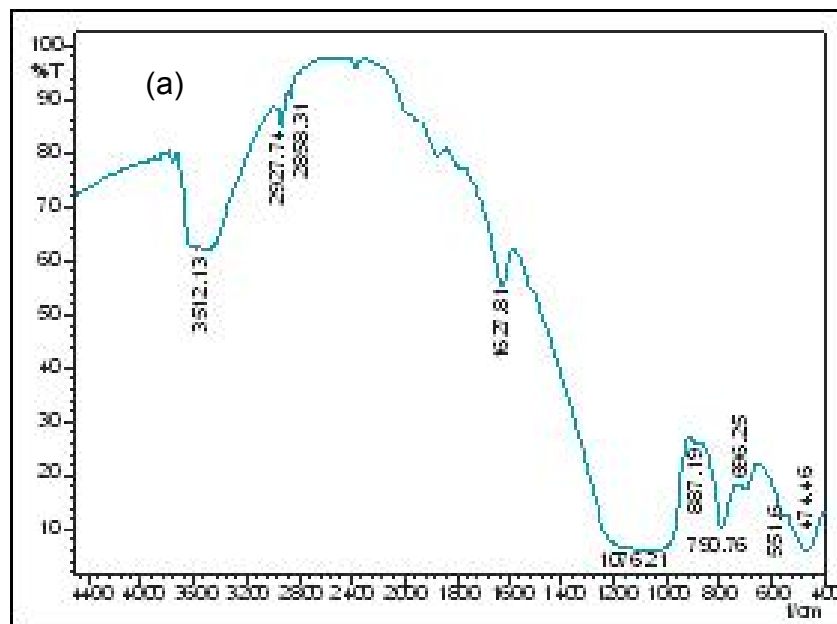
3.6.2 Influencia del pH

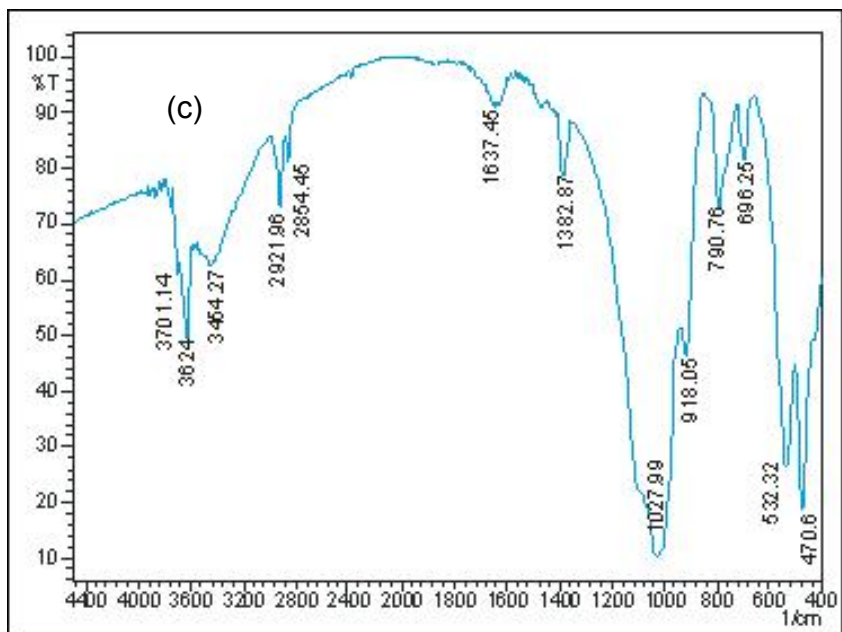
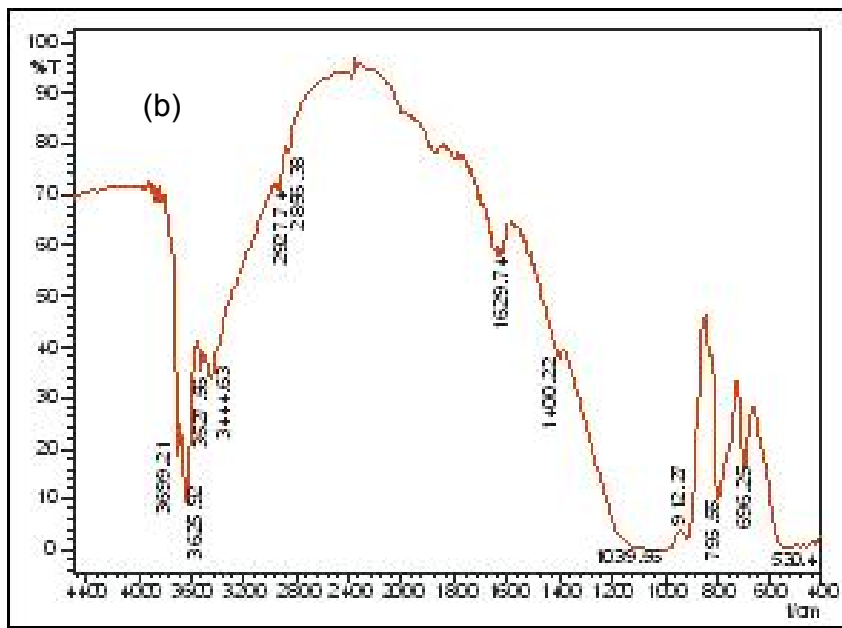
El pH es un parámetro muy importante en la determinación de los sitios de adsorción de colectores catiónicos sobre superficies minerales tal y como se evidenció en los ensayos de flotación previamente presentados. En los espectros infrarrojos se observa la aparición de bandas en el espectro de la caolinita causadas por la adsorción de CTAB a medida que se aumenta el pH, es así como en la Figura 38 se aprecian las variaciones en las vibraciones de las cadenas de enlace carbono-carbono de las moléculas del colector a medida que se incrementa el pH en el proceso de flotación de caolinita, éstas bandas aparecen a $2927,4$ y $2858,31\text{ cm}^{-1}$. También se aprecia que las vibraciones debidas al estiramiento simétrico Si-O-Si en la región de $1000,99\text{ cm}^{-1}$ se hacen más intensas al igual que las bandas que

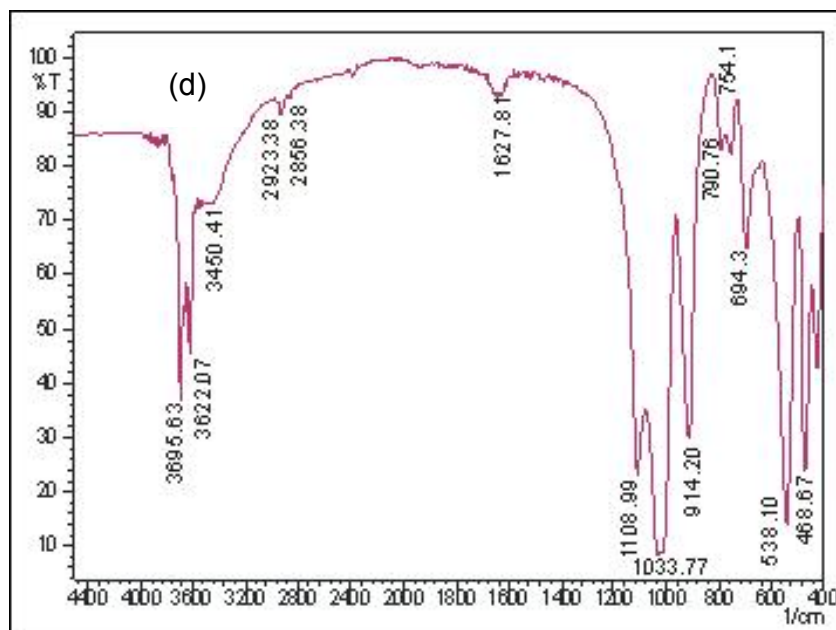
aparecen a bajas frecuencias entre 790,76 y 754,12 cm^{-1} debidas a Si-O y Si-O-Al consecuencia de la adsorción del colector.

En la Figura 38 se aprecia que la adsorción de CTAB sobre caolinita se incrementa con el aumento del pH, lo cual se explica por la clásica teoría electrostática de la adsorción. Con el incremento del pH, el potencial zeta negativo de la caolinita se incrementa al igual que la adsorción del colector catiónico, es por esto que, a pH superior a 4.5 ocurre la precipitación de CTAB.

Figura 38. Espectros IR de caolinita flotada: (a) pH=2.6, (b) pH=3.5, (c) pH= 4.1 y (d) pH=5.8 con CTAB $2.20 \cdot 10^{-4} \text{M}$





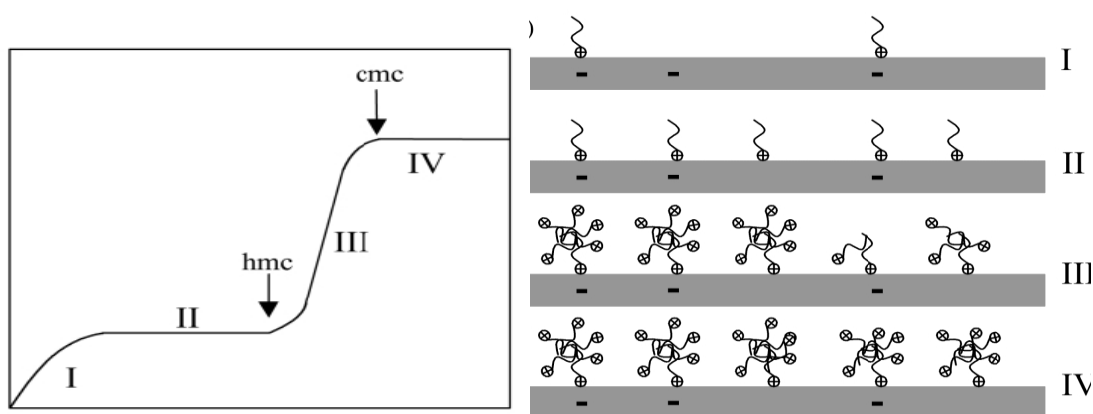


3.7 MECANISMO DE INTERACCIÓN CTAB-CAOLINITA EN EL PROCESO DE FLOTACIÓN

En los sistemas de flotación, la adsorción es generalmente interpretada por la formación de monocapas sobre la superficie mineral, conocidas como micelas o hemimicelas. En este estudio se muestra que los niveles de adsorción del colector catiónico empleado (CTAB) sobre la caolinita se incrementan sólo bajo cierta concentración del mismo; este incremento se atribuye a la formación de agregados adsorbidos (hemimicelas) cuando ocurre un rápido incremento, el cual se conoce como la concentración hemimicelar crítica (hmc) o a la formación de otros agregados más fuertes cuya concentración se establece a una concentración micelar crítica (cmc). Para determinar cómo ocurre la adsorción del colector sobre la superficie mineral se empleó el modelo propuesto por Somasundaran y Fuerstenau y [48,49], ajustado al colector catiónico utilizado.

En la Figura 39 se observan 4 regiones específicas: en la región I los monómeros del colector son adsorbidos electrostáticamente hacia la superficie mineral, con las cabezas de grupo, en este caso los grupos amonio en contacto con la superficie. Los grupos hidrocarbonados actúan con algunas regiones hidrofóbicas de la superficie mineral. La región II involucra fuertes interacciones laterales entre los monómeros adsorbidos, resultando en la formación de agregados primarios, conocidos como hemimicelas.

Figura 39. Regiones de formación de hemimicelas en el proceso de adsorción del colector sobre una superficie mineral.



C

3.7.1 Influencia de la longitud de la cadena hidrocarbonada

La cadena hidrocarbonada del colector contribuye a realzar la adsorción debido a las interacciones cadena-cadena que se presentan cuando el colector está en solución acuosa. La adsorción de iones provenientes del colector a bajas concentraciones ocurre como contraiones individuales, pero los iones adsorbidos alcanzan una cierta concentración crítica en la interfase sólido-líquido, y empiezan a asociarse aleatoriamente sobre la superficie mineral en forma de micelas. Las fuerzas responsables para esta asociación son las fuerzas de atracción Coulombica.

Debido a que las cabezas de grupo del colector son orientadas hacia la superficie del mineral antes que el potencial zeta cambie de signo, los iones

asociados a la interfase agua-sólido pueden ser denominados hemimicelas. La concentración crítica a la cual la asociación puede observarse es la denominada concentración hemimicelar crítica (HMC). La HMC no es constante, pero depende del potencial determinante de la actividad iónica en solución. En el caso de iones alquilamonio sobre caolinita a pH cercanos a la neutralidad, esta concentración es muy baja. La adsorción del colector causa que el potencial zeta sea reversado debido a que la carga en la capa Stern excede la carga superficial y a la formación de una triple capa conformada por las cabezas de grupo de algunos iones del colector que ahora son orientados hacia el agua, lo cual hace que la flotación tienda a decrecer.

La longitud de la cadena hidrocarbonada es importante en los procesos de adsorción, el número de átomos de carbono en la cadena muestra una relación directa relativa a la adsorción, además de causar un decrecimiento sistemático en la concentración hemimicelar, y por lo tanto las interacciones en la interfase agua-sólido tienden a disminuir, factor que es importante durante la respuesta de flotación.

El empleo de colectores de longitud de cadena larga, como el CTAB, hace que los monómeros en solución sean más hidrofóbicos ya que se requieren más moléculas de agua para solubilizar sucesivamente todas las terminaciones de los grupos hidrocarbonados y como resultado, el colector tendrá una mayor fuerza de agregación. En la interface sólido-líquido las interacciones hidrofóbicas se dan entre el colector y la superficie mineral y algunas veces lateralmente entre las moléculas del colector adsorbido.

3.7.2 El papel de la carga superficial

Una de las mayores limitaciones para estudiar la adsorción de colectores sobre minerales ocurrente durante el proceso de flotación, es el conocimiento de la carga superficial, ya que ésta es influenciada por el pH y la ionización de grupos superficiales que alteran el pH de la solución; en este estudio se

ajustó el pH al inicio de las pruebas de flotación, y se estableció que un pequeño incremento en la concentración del colector tuvo efecto en la carga superficial de la caolinita, observaciones que se evidenciaron en las medidas de potencial zeta a las diferentes concentraciones del colector. De esta manera se determina que la adsorción está sujeta a los cambios que se presenten en la densidad de carga del mineral, debido a la ocurrencia de capas adsorbidas electrostáticamente con las cabezas de grupo del colector en solución, ya que, a medida que la carga superficial del mineral, que inicialmente era negativa pasa a ser positiva, lo cual indica que la adsorción del colector ha comenzado.

3.7.3 Naturaleza de los planos de la Caolinita

La caolinita es un mineral aluminosilicato dioctaédrico tipo 1:1 que posee dos diferentes planos basales: un plano basal que consiste de grupos siloxano tetraédricos $-\text{Si-O-Si}$ y la otra superficie basal consistente en octaedros $\text{Al}(\text{OH})_3$, en los cuales los oxígenos basales tienden a actuar como bases de Lewis, es decir, donan o aportan electrones formando enlaces con los complejos superficiales acuosos que se establecen durante el proceso de disolución del colector. Los enlaces de hidrógeno entre los iones hidroxilo de una cara y los oxígenos tetraédricos de la siguiente cara mantienen la estructura del mineral.

Los planos $(00\bar{1})$ y (001) tienen diferentes propiedades superficiales; los grupos $\text{Al}(\text{OH})_3$ que se encuentran en el plano $(00\bar{1})$ tiene seis átomos de hidrógeno por unidad de celda con baja electronegatividad, estos átomos interactúan fácilmente con elementos electronegativos tales como F, N, OH, NH_2 . En contraste el plano (001) posee seis átomos de oxígeno altamente electronegativos por unidad de celda, los cuales forman enlaces de hidrógeno con los iones positivos por interacciones electrostáticas. Los planos basales $(00\bar{1})$ y (001) son constantemente cargados negativamente en

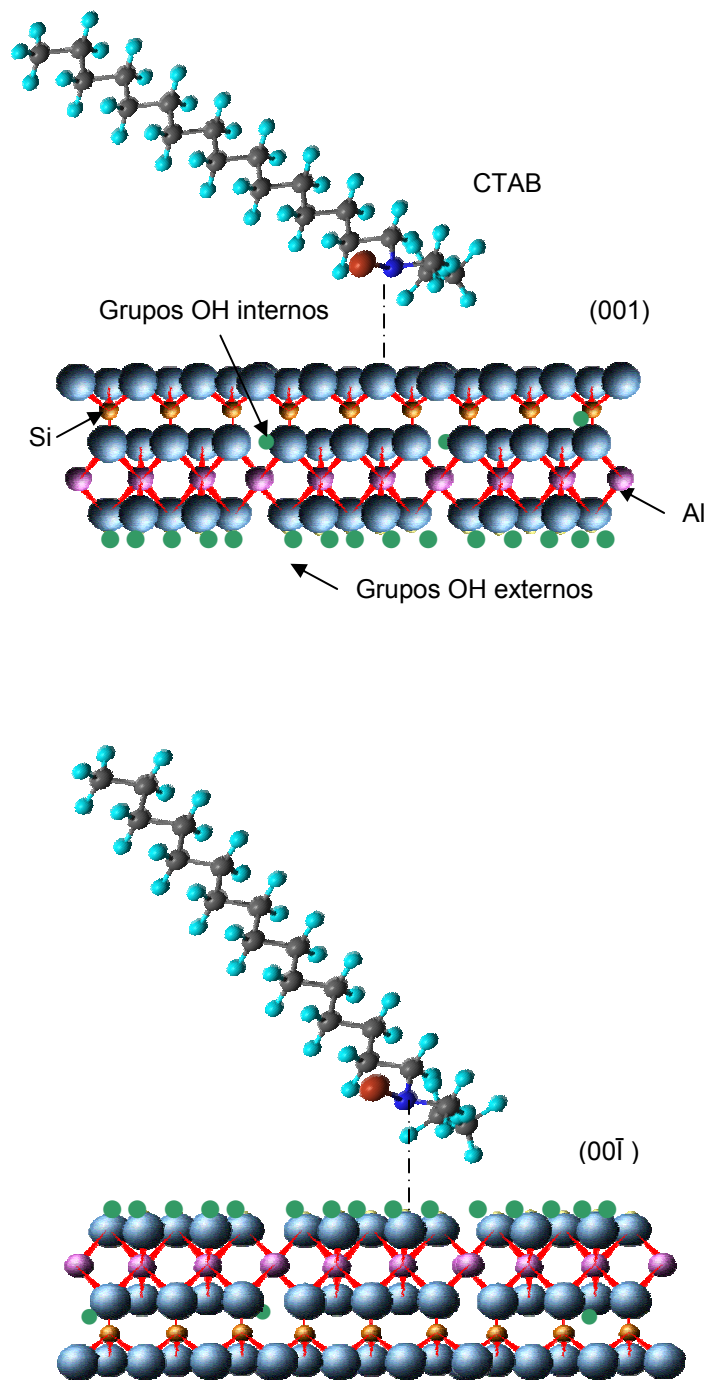
medio ácido debido a las sustituciones isomorfas de Al^{3+} por Si^{4+} y $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ por Al^{3+} .

3.8 MECANISMO DE ADSORCIÓN DE LA AMINA (CTAB)

Diferentes mecanismos de adsorción de CTAB sobre las caras (00 $\bar{1}$) y (001) pueden suponerse debido a la diferencia composicional entre ellas. La adsorción de CTAB sobre las caras de la caolinita puede ser conducida de acuerdo al modelo presentado en la Figura 40 en donde las moléculas de la amina interactúan con la superficie mineral, de acuerdo a las siguientes consideraciones:

- a) La interacción se realiza a través de los átomos de hidrógeno del grupo amina y un átomo de oxígeno de la superficie de caolinita.
- b) Sólo los átomos de hidrógeno de la amina y un átomo de oxígeno de la cara (00 $\bar{1}$) o (001) de la caolinita pueden moverse para interactuar.
- c) Todos los átomos de la superficie mineral son fijos excepto los átomos de oxígeno que interactúan durante el proceso.
- d) La estructura geométrica de la amina es invariable durante el proceso.
- e) La distancia entre la amina y la superficie mineral decrece a medida que interactúan y se produce la adsorción.

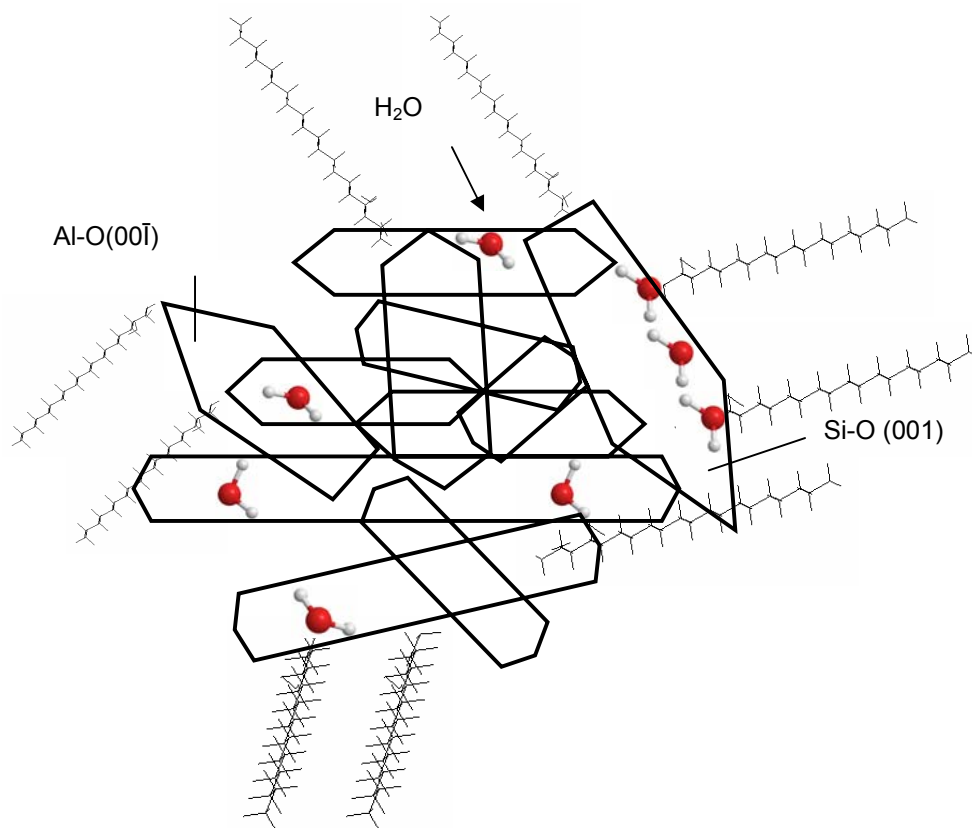
Figura 40. Adsorción de CTAB sobre Caolinita cara (00 $\bar{1}$) y plano (001)



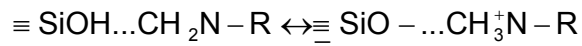
Conforme a las anteriores consideraciones, se plantea que los átomos de oxígeno que quedan expuestos pueden tomar lugar entre las caras y los planos (00 $\bar{1}$) a través de enlaces de hidrógeno entre grupos Al-O-H, y de esta manera se espera que las caras (001) queden más expuestas. La naturaleza de las caras (001) donde se encuentran los grupos Si-O y su interacción con la amina son las que dominan la superficie mineral y determinan la flotabilidad de la caolinita en este caso. En medio ácido los planos (001) se vuelven hidrofóbicos por la adsorción de CTAB y la caolinita exhibe una buena respuesta de flotación, tal como se muestra en los resultados presentados anteriormente para la flotación de la caolinita.

Al igual que el pH de la solución, la concentración de la amina juega un papel muy importante en la respuesta de flotación, ya que al aumentar un poco la concentración de CTAB, el medio se vuelve más alcalino y las partículas de caolín se dispersan; en este caso la interacción de los planos (00 $\bar{1}$) con CTAB se debilita por la fuerte interacción con las moléculas de H₂O que hacen que el plano (00 $\bar{1}$) sea más hidrofílico. La agregación hidrofóbica de partículas de caolinita puede tomar lugares entre las caras (001) con las moléculas de CTAB adsorbido por interacción entre las cadenas, quedando las caras hidrofílicas (00 $\bar{1}$) con grupos Al-O-H expuestos, lo que explica que la flotación catiónica de la caolinita en medios menos ácidos disminuya a través de la adsorción/precipitación del CTAB. Esta interacción se presenta esquemáticamente en la Figura 41 en donde se aprecia una caolinita desordenada estructuralmente, factor que dificulta su flotabilidad.

Figura 41. Descripción de la interacción entre partículas de caolinita con CTAB adsorbido en solución ácida



La capa adsorbida es compuesta por alquil amina molecular y los iones alquilamonio. La adsorción de la amina sobre los grupos silanol puede ser realizada con el grupo amino enlazado con los hidrógenos de los grupos silanol superficiales, atribuidos al primer componente, mientras que el segundo componente es atribuido al grupo amonio formado por la fuerte transferencia de carga entre el grupo nitrógeno de la amina y los grupos silanol:



Las regiones de adsorción pueden ser establecidas de acuerdo a que un catión de la amina es enlazado con un H proveniente del grupo silanol y este enlace se hace más fuerte después de alcanzarse el máximo de adsorción de acuerdo a las medidas de potencial zeta y ensayos de flotación mostrados en los ítems 3.2 y 3.3 respectivamente. Las especies de amina adsorbida cambian cualitativamente, y las especies de amina molecular aparecen ahora con un Ion alquilamonio atacado por el grupo silanol desprotonado y formando una monocapa compacta, orientada y densa de especies amina adsorbidas, haciendo que la superficie sea altamente hidrofóbica; al aumentar la concentración de la amina, se produce su precipitación, lo cual impide que siga adsorbiéndose sobre la superficie mineral y la respuesta de flotación disminuye considerablemente.

CONCLUSIONES

- ✓ Se pudo establecer la existencia de un punto de inversión de carga (PCR) en las medidas de potencial zeta a pH entre 2.9 y 3.0, dependiente de la concentración del colector y de la adsorción específica de iones $\text{RN}(\text{CH}_3)_3^+$ sobre la caolinita.
- ✓ La interacción de Bromuro Cetiltrimetil Amonio (CTAB) sobre la Caolinita se presenta mediante un mecanismo de adsorción electrostático, dado que a medida que se incrementa el pH ocurre una mejor respuesta en la adsorción.
- ✓ La concentración del colector CTAB, juega un papel muy importante en la flotabilidad de la caolinita, a concentraciones por encima de $3.75 \cdot 10^{-4}$ M se presenta la precipitación del colector coloidal y/o la formación de estructuras micelares sobre la superficie mineral, dada la naturaleza electrostática de la interacción ion alquilamonio-caolinita en los sitios laterales de las cadenas hidrocarbonadas adsorbidas, que no permite la movilidad de los iones hacia la superficie. lo cual puede llevar a un estado hidrofílico que se refleja en el decrecimiento de la respuesta de flotación.
- ✓ Los porcentajes de recuperación de la caolinita dependen en gran medida del contenido de cuarzo coloidal presente en la arcilla y del bajo ordenamiento cristalino del mineral, factores que impiden la flotación selectiva y facilitan la floculación.
- ✓ Los espectros FTIR en el presente estudio muestran que la adsorción de moléculas de CTAB afectan los modos de vibración de los grupos OH y de los grupos Si(Al)-O de la caolinita en la región de 1500 a 500 cm^{-1} . Las

bandas de vibración correspondientes a OH de la caolinita son fuertemente influenciadas por la presencia de CTAB y revelan la formación de enlaces de H con especies N—O. A medida que se aumenta la concentración de CTAB surgen nuevas bandas en la región entre 2800 y 3700 cm^{-1} , lo cual indica la formación de estructuras micelares fuertes sobre la superficie de la caolinita.

- ✓ La agregación hidrofóbica de partículas de caolinita puede tomar lugares entre las caras (001) con las moléculas de CTAB adsorbido por interacción entre las cadenas, quedando las caras hidrofílicas (00 $\bar{1}$) con grupos Al-O-H expuestos, lo que explica que la flotación catiónica de la caolinita disminuya a medida que el pH aumente durante la acción del colector, que se hace por un mecanismo de adsorción/precipitación.

RECOMENDACIONES

- ✓ Realizar un estudio más detallado de la morfología de las capas adsorbidas del colector sobre la caolinita, mediante técnicas más avanzadas como la Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) para establecer la orientación de las moléculas del colector sobre la superficie mineral.

BIBLIOGRAFÍA

1. DERIBERI, M y ESME, A. Las arcillas coloidales y sus usos. 1952, Madrid: Aguilar.
2. SOMASUNDARAN, T. Adsorption of amines complex. Applied Clay Science. Vol 13 p: 456-464 (1976).
3. SMITH AND SCOTT. Clays Flotation. Mineral Engineering Vol. 21 p: 456-459 (1990).
4. QIN et al. Mechanism of flotation in amines. Applied Clay Science. Vol. 12, p:321-326 (2001).
5. QTAITAT, M y AL-TRAWNEH. Characterization of kaolinite of the Baten El-Ghoul region/south Jordan by infrared spectroscopy. Spectrochimica Acta Part A. Vol. p: 1519-1523 (2005).
6. M.J. WILSON (Ed.) Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods, Chapman and Hall, London, (1994).
7. COLTHUP, I.H. DALY, S. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, Oxford, (1990).
8. FARMER, V.C. The Infrared Spectra of Minerals, Mineralogical Society, London, (1974).

9. MESQUITA, L; RODRIGUEZ, T y GOMEZ, S. Bleaching of Brazilian kaolins using organic acids and fermented médium. *Minerlas Engineering*. Vol.9, p: 965-71, May (1996).
10. CAMESELLE, Claudio; NUÑEZ, M José y LEMA, Juan M. Leaching of kaolin iron-oxides with organics acids. *Journal of chemical Technology & Biotechnology*. Vol. 70, p: 349-54, December (1997).
11. CALLISTER W. Jr., *Material Science and Engineering, an introduction*, third edition, John Wiley & Sons, (1994).
12. MURRAY H.H., *Clays for Our future*, Proceedings of the 11th International Clay Conference, Ottawa, (1997).
13. NEWMAN A.C.D., *Chemistry of Clays and Clay Minerals*, Mineralogical Society, (1987).
14. ORR, Clyde y DALLAVALLE, J. *Fine Particle Measurement- Size, Surface and Pore Volume*, Macmillan, New York (1976).
15. LOMBARDI, M.B., IMPICCINI,A., GIAVENO, M.A., BASCHINI,M.," *Determinación de Superficie Especifica de bentonitas Argentinas*", *Actas de las Cuartas Jornadas de Tratamiento de Minerales* p:.58-73, (1996).
16. NEWMAN A.C.D., *The Specific Surface of Soils determined by Water Sorption*, *Journal of Soil Science*, Vol. 34 p: 23 – 32 (1983).
17. VAN OLPHEN, H. *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*. 2nd. Ed. Wiley, New York. (1977).
18. POPIEL W.J., *Introduction to Colloid Science*, Exposition Press, (1978).

19. BENEVENTI, D. and CARRÈ, B., "The mechanisms of flotation deinking and the role of fillers", *Progress in Paper Recycling*, 77-85 (2000).
20. GRIEVES, R.B. Foam separations; a review. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 9. p: 93– 106, (1975).
21. BLOOM, F. and HEINDEL, T., "A theoretical model of flotation deinking efficiency", *J. Colloid and Interfacial Science* Vol. 190 p:182-197 (1997).
22. ZHENDONG Liu and DOYLE Fiona M., "A thermodynamic approach to ion flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Vol. 178 pp. 93-103 (2001).
23. BORCHARDT, J.K., "An introduction to deinking chemistry". *Paper Recycling Challenge* vol. II. Deinking & bleaching, p: 18-30 (1997).
24. RAGHAVAN, P; CHANDRASEKHAR, S y DAMODARAN, A. Value addition of paper coating grade kaolins by the removal of ultrafine coloring impurities. *International Journal of mineral processing*. Vol. 50, p: 307-16, May (1997).
25. IANNICELLI, J y PECHIN, J. Magnetic separation of kaolin clay using a high temperature superconducting magnet system. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, Vol. 7, p:1061-64, June (1997).
26. YUEHUA, Hu. XIAOWEN, Qiu. Solution chemistry of flotation separation of diasporic bauxite. *Mining and Metallurgical Engineering*. Vol. 20, p: 11-14 (2000).

27. ABDEL-KHALEK, N; HASSAN, F y ARAFA, M. Carrier flotation of ultrafine egyptian kaolin. *Fizykochemiczne Problemy Metalurgii*. Vol. 32, p: 265-73, (1998).
28. RAGHAVAN, P. y CHANDRASEKHAR, S. Separation of titaniferrous impurities from kaolin by high shear pretreatment and froth flotation. *Applied Clay Science*. Vol. 25, p:111-120, September (2004).
29. VEGLIO, F; PASSARIELLO, B; BARBARO, M y PLESCIA, P. Drum leaching tests in removal from quartz using oxalic acid sulphuric acids. *International Journal of Mineral Processing*. Vol. 54, p: 183-200, April (1998).
30. HU, Y; LIU, X y XU, ZHENGHE. Role of cristal structure in flotation separation of diaspore from kaolinite, pyrophyllite and illite. *Minerals Engineering*. Vol. 16, p:219-227, December (2003).
31. BESRA, L; SENGUPTA, D.K. y ROY, S.K. Polymer adsorption: its correlation with flocculation and dewatering of kaolin suspension in the presence and absence of surfactants. *International Journal of mineral processing*. Vol. 66, p:183-202, May (2002)
32. HU, Y; JAING, H y WANG, D. Electrokinetic behavior and flotation of kaolinite in CTAB solution. *Minerals Engineering*. Vol. 16, p:1221-23, July (2003).
33. KAYA, Abidin y FANG, Hsai-Yang. The effects of organic fluids on physicochemical parameters of fine-grained soils. *Canadian Geotechnical Journal*. Vol. 37, p: 943-50, October (2000).

34. ABBAS y M. SHARAD. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 271 p: 124 (2004).
35. MONTES, S; VALERO, E y SCMIDT, R. Estudio de los mecanismos de flotabilidad del cuarzo en presencia de sales de alquilamonio. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*. Septiembre (1999).
36. CHERNYSHOVA I. V., HANUMANTHA R. y VIDYADHAR, A. Interaction Long-Chain Alkyl Amines on Silicates: Quartz. A Spectroscopy Study. *Langmuir*. Vol. 16, p: 8071- 8084, (2000).
37. CHERNYSHOVA I. V., HANUMANTHA R. y VIDYADHAR, A. Interaction Long-Chain Alkyl Amines on Silicates: Albite. A Spectroscopy Study. *Langmuir*. Vol. 16, p: 775-785, (2001).
38. CASES, J M. y VILLIERAS, F. Thermodynamic Model of Ionic and Nonionic Surfactant Adsorption-Abstraction on Heterogeneous Surfaces. *Langmuir*. Vol. 8, p: 1251-1264 (1992).
39. PECINA, E. Pecina. *Colectores para la flotación de minerales*, Tesis de Grado, México, (2003).
40. YUEHUA H., WEI S., HAIPU, L. y XU, Z. The anomalous behaviour of kaolinite flotation with dodecyl amine collector as explained from crystal structure considerations. *International Journal of Mineral Processing*. Vol. 76, p: 163-172 (2005).
41. HERRINGTON, T.M., CLARKE, A.Q. WATTS, J.C. The surface charge of kaolin. *Colloids and Surfaces*. Vol 68, p: 161-169 (1992).

42. MEJIA, C y MORA, L. Propuesta de un proceso para la reducción de impurezas presentes en los caolines de oiba (santander), para la producción de cemento blanco. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga (2005).
43. MILLER, J.C. Laser blation. Principles and Applications. Berlín: Sringer-Verlag, p: 185 (1994).
44. SNEDDON, J. THIEM, T.L. and LEE, Yong-ill. Lasers in Analytical Spectroscopy, Roma: VCH, p. 125-235 (1997)
45. RUBAHIN, G.H. Laser Applications in surface and Technology. Chichester: John Wiley & Sons ,p: 336 (1999).
46. GROOVE, E.L. Analytical Spectroscopy Series, volume 1, Part 1: Emission spectroscopy. Marcel Derek: New Cork., p: 401 (1971).
47. R.L. FROSWT, E. MAKO, J. KRISTOF, J.T. KLOPROGGE. Characterization Spectroscopy the Alkyl Amines. Spectrochim Acta Part A Vol. 58, p: 2894-2897 (2002).
48. SOMASUNDARAN, P y FUERSTENAU, D. W. Surfactant Adsorption at the solid-liquid interface-dependence of Mechanism on Chain Length. The Journal of Physical Chemistry. Vol. 68, p: 3562-3566 (1964).
49. SOMASUNDARAN, P y FUERSTENAU, D. W. Mechanisms of Alkyl Sulfonate Adsorption at hue Alumina-Water Interface. The Journal of Physical Chemistry. Vol. 68, p: 3562-3566 (1964).

ANEXO A

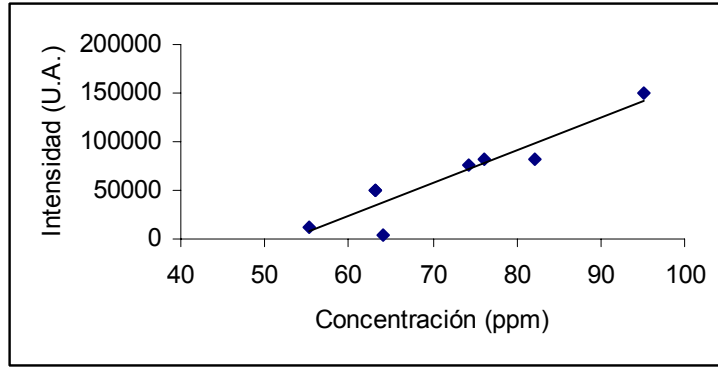


Figura A1. Curva de calibración para el Magnesio obtenida por la técnica LIBS en atmósfera de aire

La ecuación obtenida por regresión lineal es:

$$C_{Mg(279,53)LIBS} = (A_{279,53} LIBS - 3315,2)/60,737 \quad R^2 = 0,8662$$

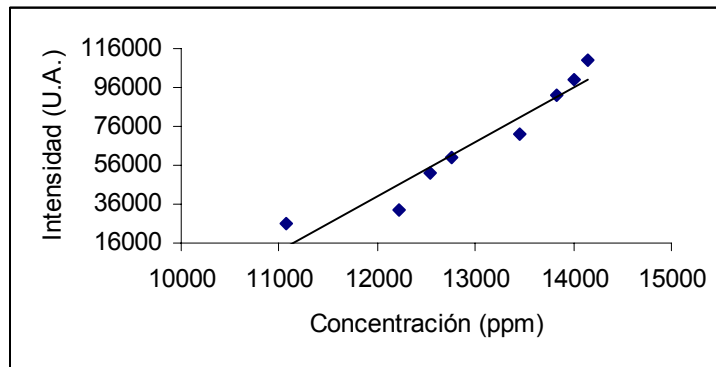


Figura A2. Curva de calibración para el Silicio obtenida por la técnica LIBS en atmósfera de aire

La ecuación obtenida por regresión lineal es:

$$C_{Si(288.158)LIBS} = (A_{Si(288.158)LIBS} - 28,001)/29,587 \quad R^2 = 0,9198$$

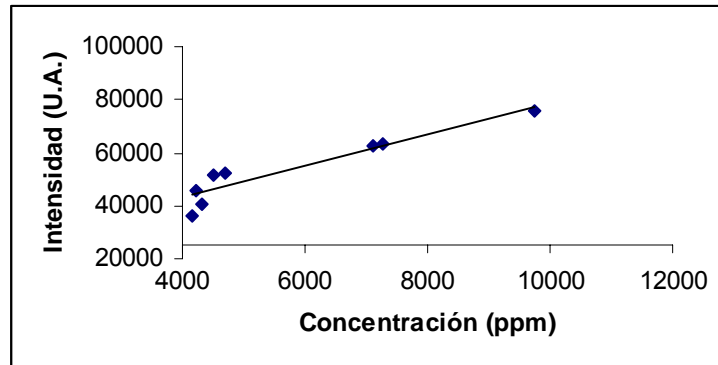


Figura A3. Curva de calibración para el Aluminio obtenida por la técnica LIBS en atmósfera de aire

La ecuación obtenida por regresión lineal es:

$$C_{Al(2396,15)LIBS} = (A_{Al(2396,15)LIBS} - 5,9716)/19,068 \quad R^2 = 0,9111$$

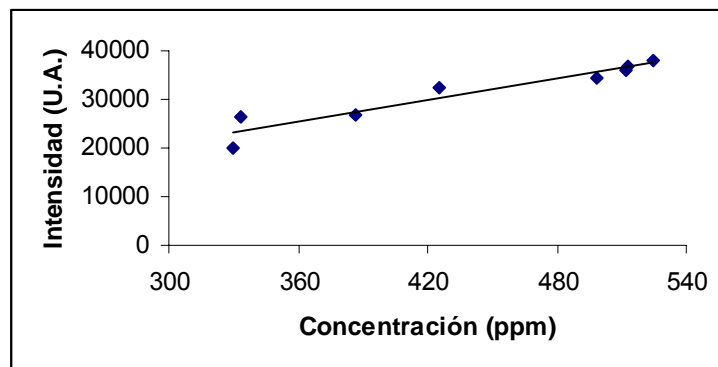


Figura A4. Curva de calibración para el Titanio obtenida por la técnica LIBS en atmósfera de aire

La ecuación obtenida por regresión lineal es:

$$C_{Ti(334,90)LIBS} = (A_{Ti(334,90)LIBS} - 73,201)/82,83 \quad R^2 = 0,9015$$

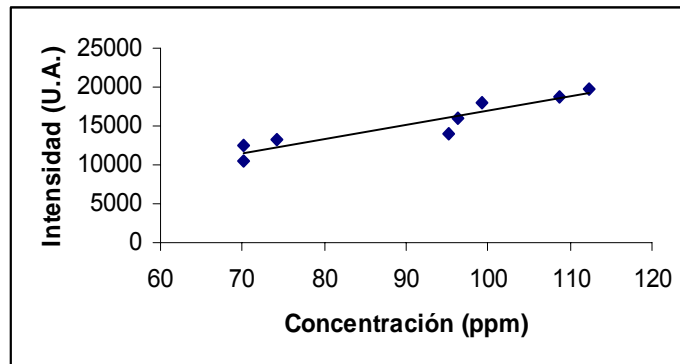


Figura A5. Curva de calibración para el Hierro obtenida por la técnica LIBS en atmósfera de aire

La ecuación obtenida por regresión lineal es:

$$C_{Fe(402)LIBS} = (A_{Fe(402)LIBS} - 182,25)/214,8 \quad R^2 = 0,8877$$