



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

Profesor Guía:
Pedro Toledo Ramirez.
Comisión Interna:
Rodrigo Bórquez Yañez
Comisión Externa:
Fernando Betancourt Cerda

FLOCULACIÓN Y VISCOSIDAD DE SUSPENSIONES DE SÍLICE COLOIDAL EN PRESENCIA DE SALES DE AGUA DE MAR

POR CRISTIAN PABLO ROMERO SHIRAI

Tesis presentada a la facultad de ingeniería de la Universidad de Concepción para optar al grado de Magister en Ciencias de la Ingeniería con mención en Ingeniería Química

Enero 2018
Concepción, Chile

© 2018 Cristian Pablo Romero Shirai

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

Agradecimientos

Sin duda, la finalización de esta investigación no ha sido fácil. Por esto y por todo, agradezco a Dios en primer lugar

Agradezco a mi madre Silvia, quien en todo momento me ha dejado claro que a pesar de cualquier dificultad, cada momento es una oportunidad para ser optimista y para reinventarse en caso de ser necesario. Seguir luchando por un mejor porvenir siempre valdrá la pena. Junto a esto, agradezco a mi padre Jorge, por sus consejos y por su gran apoyo en todo aspecto.

Agradezco a mi hermano Jorge, quien siempre me ha hecho ver en él lo que es bondad y la fuerza para salir victorioso ante cualquier circunstancia. Un gran hermano, un gran hijo.

Agradezco a Juliana, mi polola, quien me ha empujado a finalizar este trabajo de gran importancia para mí. Agradecido por el cariño entregado en el día a día, por la paciencia y sobre todo por potenciarme en mi desarrollo personal - espiritual. Tan importante esto último en mi vida.

Agradezco a mis amistades más cercanas, a Rebecca, a Karina, a Nadia, a Nicolas, a Eduardo y a Clemente. Siempre los he sentido muy presentes en mi vida.

Agradezco al Prof. Pedro Toledo, quien sin lugar a dudas ha marcado mi visión de la investigación durante su supervisión, la que se arrastra desde mi memoria de título. De igual forma agradezco al centro de Recursos Hídricos para la Agricultura y Minería (CRHIAM), Proyecto Conicyt/Fondap N°15130015. También agradezco a Gonzalo Quezada por permitirnos usar sus resultados mostrados en la Figura 3.4 antes de ser publicados.

Resumen

En Chile la actividad minera es fundamental para el desarrollo económico y social, sin embargo en el último tiempo la escasez de agua en la Zona Norte y Centro del país se ha planteado como una realidad que dificulta la sustentabilidad de la actividad y por tanto el crecimiento del país. La búsqueda de alternativas al agua fresca condujo al mar, hoy existe al menos una planta concentradora de cobre en Antofagasta que opera con agua de mar directamente, y varias otras que lo hacen con agua de mar parcial o totalmente desalada. La urgencia por el recurso dio paso al empleo de agua de mar sin conocer los efectos de los muchos electrolitos presentes en el agua de mar sobre los distintos procesos de la industria minera. Este escenario impulsa los objetivos de esta tesis que se centran en estudiar los efectos de los electrolitos de agua de mar sobre la floculación y comportamiento viscoso de suspensiones floculadas de sílice coloidal. Es conocido que la conformación de un floculante en agua depende principalmente de la concentración de sal y del pH, y que aumentos en la concentración de sal conducen a conformaciones ovilladas tipo pelotas. Sin embargo, cuando el sistema incluye partículas de sílice, la conformación deja de ser función de la salinidad y del pH, el floculante adopta una conformación estirada aún a concentraciones de sal de 0.5 M, representativa de la fortaleza iónica del agua de mar. Este hallazgo en esta tesis es muy importante porque confirma que un floculante aniónico en presencia de partículas de sílice, también aniónicas, actúa formando puentes poliméricos que son la base de redes tridimensionales de partículas que sedimentan con alguna facilidad. La magnitud del potencial zeta negativo de partículas de sílice como función del pH y en presencia de cationes monovalentes sigue la tendencia $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$ sugiriendo que la adsorción de estos cationes sobre la superficie de sílice sigue la tendencia $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. En presencia de cationes divalentes, la magnitud del potencial zeta negativo como función del pH disminuye fuertemente y sigue la tendencia $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ sugiriendo que la adsorción es $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. Respecto del floculante en solución, simulaciones moleculares indican que la repulsión entre las unidades aniónicas de acrilato causan que el polímero adopte conformaciones terciarias expandidas, sin embargo, con cationes esta repulsión disminuye, causando que el polímero

adopte una conformación más enrollada, disminuyendo con ello su volumen hidrodinámico. La adsorción de cationes sobre las cadenas del floculante aniónico siguen una tendencia inversa a la adsorción de estos mismos cationes sobre sílice, es decir, $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$ y $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$. La diferente habilidad de la sílice para adsorber cationes conduce a campos de fuerza que crean redes tridimensionales de partículas, con resistencias que dependen del catión involucrado. La viscosidad de suspensiones de sílice formuladas a 0.5 M de sal y pH 7 en presencia de floculante aniónico sigue la tendencia $\text{KI} > \text{KCl} > \text{NaCl} > \text{MgCl}_2 > \text{agua}$, y en floculante catiónico $\text{KI} < \text{KCl} < \text{NaCl} < \text{MgCl}_2 < \text{agua}$. En el caso del floculante aniónico el contraión es el mismo para la sílice y el floculante, conduciendo a una fuerte interacción floculante-catión-partícula que produce una elevada viscosidad. En el caso del floculante catiónico, el catión de la sal es el contraión de la sílice, mientras que el anión de la sal es el contraión del floculante, conduciendo en general a interacciones más débiles entre partículas y floculante y como consecuencia a una baja viscosidad. La conclusión es que atmósferas iónicas similares producen redes resistentes en tanto que atmósferas disimilares producen redes débiles, en otras palabras se cumple una vez más la regla empírica de “parecidos adsorben parecidos”. Cuanto mayor sea el pH, mayor es la repulsión y menor la viscosidad de las suspensiones formuladas con cualquiera de los floculantes. Estos resultados, al menos los correspondientes a cationes monovalentes, están muy de acuerdo con las conclusiones de un trabajo anterior sobre la energía de deformación crítica de redes de partículas de sílice floculada. Por otra parte, las suspensiones de sílice en presencia de sales de agua de mar, a pH 7 y con variación de la dosis de floculante de 0 a 136 ppm, muestran mayor velocidad de sedimentación y menor turbidez cuando participan iones divalentes. En la serie monovalente, tanto la velocidad de sedimentación como la turbidez en presencia de LiCl es mayor que en presencia de KCl. Finalmente, se determina la cinética de crecimiento de agregados de sílice bajo condiciones de interés, esto es, pH 7, 90 ppm de floculante aniónico, diversas sales y niveles de concentración (0.5 y 0.05 M). Los ensayos muestran mayores tasas de crecimiento y a la vez mayores diámetros estables para suspensiones con sales divalentes ($\text{CaCl}_2 \approx \text{MgCl}_2$) que para monovalentes ($\text{KCl} > \text{NaCl} > \text{LiCl}$). El análisis de la evolución temporal del diámetro volumétrico sugiere en principio una pobre cinética de floculación debido al bajo tamaño que se alcanza en el estado estacionario. Sin

embargo, cuando se analiza la función de distribución del 90% de partículas más grandes se encuentra que su tamaño efectivamente aumenta, y de manera considerable, especialmente en presencia de cationes divalentes. Los datos sugieren que procesos de transporte de pulpas limitados por su reología se beneficiarían si se eliminan los cationes monovalentes con alta densidad de carga, aparentemente los cationes divalentes con alta densidad de carga no serían problema pero se debe confirmar. Los datos también sugieren que procesos de clarificación de agua para reciclaje son favorecidos en presencia de cationes divalentes con una alta tasa de sedimentación, baja turbidez y mayor crecimiento de flóculos, en cambio en presencia de cationes monovalentes como Li^+ se obtienen tasas bajas de sedimentación y una fracción de partículas persiste en suspensión contribuyendo a altos niveles de turbidez, con tasas de crecimiento de flóculos más bien bajas, en presencia de K^+ las tasas de sedimentación son aún más bajas aunque los niveles de turbidez son más bajos que con Li^+ , y el tamaño de flóculos es comparable al que se obtiene con Li^+ . Estos resultados permiten especular que el Li^+ fomenta la coagulación de partículas, lo que no hace el K^+ , pero ambos cationes flocculan con la misma (in)eficiencia. La remoción selectiva de cationes como Li^+ y Na^+ es posible mediante procesos de filtración por lo que de ser necesario se podría hacer. Esta tesis provee sugerencias novedosas acerca del uso de agua de mar en el procesamiento de minerales con impacto directo sobre el transporte de relaves y recuperación de agua.

Tabla de contenidos

Agradecimientos	<i>ii</i>
Resumen	<i>iii</i>
Índice de tablas	<i>ix</i>
Índice de figuras	<i>x</i>
Índice de ecuaciones	<i>xiv</i>
Nomenclatura	<i>xv</i>
Objetivos	<i>xvi</i>
Objetivo general	<i>xvi</i>
Objetivos específicos	<i>xvi</i>
Publicaciones durante el desarrollo de tesis	<i>xvii</i>
Capítulo 1	1
Introducción	1
Capítulo 2	3
Marco Teórico	3
2.1 Antecedentes generales	3
2.2 Fuerzas superficiales entre coloides en medio acuoso	3
2.2.1 Fuerzas de van der Waals	4
2.2.2 Fuerzas electrostática	5
2.2.3 Teoría DLVO	9
2.2.4 Fuerzas estructurales: solvatación y fenómenos de hidratación	10
2.2.5 Interacciones de puentes de hidrogeno	11
2.2.6 Fuerzas hidrófobas	12
2.2.7 Fuerzas estéricas y electroestéricas	13
2.3 Características de la sílice	14

2.4	Agregación de partículas	16
2.5	Floculantes	17
2.5.1	Clasificación de floculantes	18
2.6	Electrolitos y agua de mar	19
2.6.1	Características del agua de mar	20
2.6.2	Influencia de los electrolitos en la estructura del agua	21
2.6.3	Influencia de electrolitos en superficies sólidas	24
2.6.4	Influencia de los electrolitos en aditivos	25
2.7	Reología de suspensiones	27
2.7.1	Velocidad de cizalle y esfuerzo de corte	28
2.7.2	Viscosidad aparente	29
2.8	Sedimentación	30
2.8.1	Sedimentación gravitacional	30
2.8.2	Turbidez del sobrenadante	31
Capítulo 3		33
	Potencial zeta y viscosidad de suspensiones coloidales de sílice: Efecto de sales de agua de mar, pH y floculante	33
3.1	Resumen	33
3.2	Introducción	34
3.3	Experimentación	36
3.3.1	Materiales	36
3.3.2	Métodos	36
3.4	Resultados y discusión	37
3.4.1	Estudio de Potencial zeta de suspensiones de sílice	37
3.4.2	Conformación del floculante	40
3.4.3	Adsorción de cationes sobre el floculante	42
3.4.4	Viscosidad	43
3.5	Discusión	45
3.6	Conclusiones	49
Capítulo 4		50
	Floculación de suspensiones coloidales de sílice: Efecto de sales de agua de mar y pH sobre la cinética de crecimiento de flóculos y sedimentación	50
4.1	Resumen	50

4.2	Introducción	51
4.3	Experimentación	52
4.3.1	Materiales	52
4.3.2	Métodos	52
4.4	Resultados y discusión	53
4.4.1	Estudio de microfotografías de suspensiones floculadas	53
4.4.2	Sedimentación de suspensiones floculadas de sílice	55
4.4.3	Cinética de floclación	60
4.5	Conclusiones	68
Capítulo 5		71
	Conclusiones Generales	71
Capítulo 6		73
	Bibliografía	73



Índice de Tablas

TABLA 2.1. ESTABILIDAD DE UNA SUSPENSIÓN SEGÚN EL VALOR DEL POTENCIAL ZETA [22].	8
TABLA 2.2. COMPOSICIÓN GENERAL DEL AGUA DE MAR [31].....	21
TABLA 2.3. COEFICIENTES DE VISCOSIDAD B DE JONES - DOLE PARA DETERMINADOS IONES [32].	22
TABLA 2.4. SERIE DE HOFMEISTER [23].	23
TABLA 4.1. VELOCIDAD DE SEDIMENTACIÓN PARA SUSPENSIONES AL 20% P/P DE SÍLICE, FORMULADAS A PH 7 EN PRESENCIA DE DIFERENTES SALES DE AGUA DE MAR A CONCENTRACIÓN 0.5 M.	57
TABLA 4.2. TURBIDEZ PARA SUSPENSIONES AL 20% P/P DE SÍLICE, FORMULADAS A PH 7 EN PRESENCIA DE DIFERENTES SALES DE AGUA DE MAR A CONCENTRACIÓN 0.5 M.	57



Índice de Figuras

FIGURA. 2.1. ESQUEMA REPRESENTATIVO DE LA REPULSIÓN ELÉCTRICA QUE SE MANIFIESTA ENTRE LAS PARTÍCULAS CARGADAS POR EFECTO DE LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA [1].	6
FIGURA. 2.2. ESTRUCTURA DE LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA. LA MEDICIÓN DEL POTENCIAL EN PLANO DE CIZALLE ES CONOCIDA COMO POTENCIAL ZETA. EL PLANO DE CIZALLE TÍPICAMENTE OCURRE EN LA CAPA DIFUSA [21].	6
FIGURA. 2.3. ESQUEMA COMPARATIVO DE POTENCIAL ELECTROSTÁTICO DE UN COLOIDE CON CARGA NEGATIVA INSERTO EN DIFERENTES SOLUCIONES: (A) SOLUCIÓN ACUOSA, Y SIN PRESENCIA DE SALE, (B) EN SOLUCIÓN ACUOSA SALINA. FUENTE: ELABORACIÓN PERSONAL.	8
FIGURA. 2.4. VARIACIÓN DEL POTENCIAL ZETA CON EL PH [21].	9
FIGURA. 2.5. CURVAS DE ENERGÍA DE INTERACCIÓN NETA [4].	10
FIGURA. 2.6. ESQUEMA DEL FENÓMENO DE HIDRATACIÓN DE CATIONES. FUENTE: ELABORACIÓN PERSONAL.	11
FIGURA. 2.7. ESQUEMA ILUSTRATIVO DE LAS INTERACCIONES TIPO PUENTE DE HIDRÓGENO ENTRE MOLÉCULAS DE AGUA [4].	12
FIGURA. 2.8. ESQUEMA ILUSTRATIVO DE LA CONFIGURACIÓN DE JAULA DE LAS MOLÉCULAS DE AGUA EN PRESENCIA DE UNA MOLÉCULA HIDRÓFOBA [19].	13
FIGURA. 2.9. ESQUEMA DE FUERZAS REPULSIVAS: (A) ESTÉRICAS, (B) ELECTRO-ESTÉRICAS. FUENTE: ELABORACIÓN PERSONAL.	14
FIGURA. 2.10. DIFERENTES PROCESOS QUE DAN ORIGEN A LOS GRUPOS SILANOLES EN LA SUPERFICIE DE LA SÍLICE [24].	15
FIGURA. 2.11. TIPOS DE GRUPOS SILANOL Y PUENTES SILOXANO EN LA SUPERFICIE DE SÍLICE AMORFA Y LOS GRUPOS INTERNOS OH. Q^n ES LA TERMINOLOGÍA USADA EN NMR, DONDE N INDICA EL NÚMERO DE ENLACES DE PUENTES (-O-Si) ATADOS AL ÁTOMO CENTRAL DE Si: Q^4 , SUPERFICIES DE SILOXANOS; Q^3 , SILANOLES SOLOS; Q^2 , SILANOLES GEMINALES [25].	15
FIGURA. 2.12. MODOS DE AGREGACIÓN DE PARTÍCULAS [26].	16
FIGURA. 2.13. ESQUEMA DE RELACIÓN DE VARIABLES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE FLOCULACIÓN. FUENTE: ELABORACIÓN PERSONAL.	17
FIGURA. 2.14. ESTRUCTURA QUÍMICA DE LA POLIACRILAMIDA (PAM) [21].	18
FIGURA. 2.15. (A) COPOLÍMERO CATIONICO DE PAM, (B) COPOLÍMERO ANIÓNICO DE PAM [21].	18
FIGURA. 2.16. VISCOSIDAD RELATIVA DE SOLUCIONES EN PRESENCIA DE ELECTROLITOS, (A) CONSTRUCTORES, (B) DESTRUCTORES [30].	23

FIGURA. 2.17. MEDICIONES DE POTENCIAL ZETA EN CONCENTRACIÓN 0.4 M DE CLORUROS ADICIONADOS. LOS CONTRAIONES SON Li^+ , Na^+ , K^+ , Y Cs^+ , TAL COMO SE INDICAN [34].	24
FIGURA. 2.18. ESQUEMA DE UN FLOCULANTE ESTIRADO Y LUEGO ENROLLADO POR APANTALLAMIENTO DE CARGAS EN PRESENCIA DE ELECTROLITOS. FUENTE: ELABORACIÓN PERSONAL.	26
FIGURA. 2.19. EXPANSIÓN DE LA CADENA POLIMÉRICA DEL FLOCULANTE, DEBIDO A LA REPULSIÓN EXISTENTE ENTRE SUS GRUPOS ACTIVOS. FUENTE: ELABORACIÓN PERSONAL.	26
FIGURA. 2.20. CLASIFICACIÓN DE FLUIDOS SEGÚN SU COMPORTAMIENTO DE τ CON RESPECTO A $\dot{\gamma}$. FUENTE: ELABORACIÓN PERSONAL.	29
FIGURA. 3.1. POTENCIAL ZETA DE SÍLICE EN AGUA PURA Y EN AGUA CON SAL A PH 7 Y 9. CONCENTRACIONES DE SAL 0.05, 0.1 Y 0.3 M. LA CONCENTRACIÓN DE SAL AUMENTA DE DERECHA A IZQUIERDA PARA CADA CATION. LOS CONTRAIONES SON Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} Y Ca^{2+} . FUENTE: ELABORACIÓN PERSONAL.	40
FIGURA. 3.2. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA ADSORCIÓN DE CATIONES DESDE LAS SERIES DE METALES ALCALINOS MONOVALENTES (CLORUROS) SOBRE SÍLICE. EN CADA CASO LA MAGNITUD DEL POTENCIAL ZETA ES ILUSTRADA POR LA FLECHA NEGRA A LA IZQUIERDA DE CADA CUADRO. FUENTE: ELABORACIÓN PERSONAL.	40
FIGURA. 3.3. MICROFOTOGRAFÍAS CON ZOOM ÓPTICO DE 4X A PH 2, 7 Y 11 CON FLOCULANTE ANIÓNICO EN AGUA DESTILADA (A) A (C) Y EN PRESENCIA DE 0.03 M DE NaCl (D) A (F). FUENTE: ELABORACIÓN PERSONAL.	42
FIGURA. 3.4. ADSORCIÓN DE CATIONES METÁLICOS ALCALINOS Y ALCALINO-TÉRREOS SOBRE POLIACRILAMIDA ANIÓNICA MEDIANTE SIMULACIÓN EN DINÁMICA MOLECULAR A PH 7 [63]. EL Mg^{2+} ES SIEMPRE HIDRATADO, POR LO QUE SU ADSORCIÓN SOBRE LOS ACRILATOS OCURRE SOLAMENTE EN UNA SEGUNDA CAPA.	43
FIGURA. 3.5 VISCOSIDAD DE SUSPENSIONES DE SÍLICE FORMULADAS AL 40% EN PESO, A VELOCIDAD DE CORTE DE 200 s^{-1} Y EN FUNCIÓN DE LA DOSIS DE FLOCULANTE (ANIÓNICO O CATIONICO) Y TIPO DE SAL DISUELTA. LAS FIGURAS (A) Y (B) ESTÁN FORMULADAS A PH 7 MIENTRAS (C) Y (D) A PH 9. FUENTE: ELABORACIÓN PERSONAL.	44
FIGURA. 3.6. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA INTERACCIÓN ENTRE SÍLICE Y FLOCULANTE, YA SEA CATIONICO O ANIÓNICO, EN PRESENCIA DE CLORUROS DE LA SERIE DE METALES ALCALINOS EN FUNCIÓN DEL POTENCIAL ZETA DE LA SÍLICE Y LA CONFORMACIÓN ADOPTADA POR EL FLOCULANTE: (A) PARA UN FLOCULANTE CATIONICO, Y (B) PARA UN FLOCULANTE ANIÓNICO. FUENTE: ELABORACIÓN PERSONAL.	47
FIGURA. 3.7. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DEL EFECTO DE CATIONES DE AGUA DE MAR SOBRE LA ESTRUCTURA LOCAL DE AGUA Y SOBRE LA CONFORMACIÓN ADOPTADA POR UN FLOCULANTE ANIÓNICO. LOS IONES CONSIDERADOS EN ORDEN CRECIENTE DE HIDRATACIÓN SON $\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+}$.	

LA AFINIDAD PARTÍCULA-FLOCULANTE SE REPRESENTA POR FLECHAS ROJAS. FUENTE: ELABORACIÓN PERSONAL.....	48
FIGURA. 4.1. MICROFOTOGRAFÍAS DE SUSPENSIONES DE SÍLICE AL 20% EN PESO Y 0.5M NaCl, CON ZOOM ÓPTICO DE 10X, (A) pH 7, FLOCULANTE ANIÓNICO (10 PPM), (B) pH 11, FLOCULANTE ANIÓNICO (10 PPM). FUENTE: ELABORACIÓN PERSONAL.	54
FIGURA. 4.2. (A) VELOCIDAD DE SEDIMENTACIÓN Y (B) TURBIDEZ DE SUSPENSIONES DE SÍLICE AL 20% P/P, FORMULADAS A pH 7 EN PRESENCIA DE DIFERENTES SALES DE AGUA DE MAR A UNA CONCENTRACIÓN DE 0.5 M Y EN FUNCIÓN DE UNA DOSIS VARIABLE DE FLOCULANTE ANIÓNICO (0, 5.45, 50 Y 136 G/TON). LAS LÍNEAS CONTINUAS REPRESENTAN UN AJUSTE A LOS CUATROS PUNTOS DE DOSIFICACIÓN QUE SE EVALUARON EN CADA CASO. FUENTE: ELABORACIÓN PERSONAL.	60
FIGURA. 4.3. CINÉTICA DE CRECIMIENTO DEL DIÁMETRO VOLUMÉTRICO DE FLÓCULOS EN FUNCIÓN DEL TIEMPO. DIÁMETRO VOLUMÉTRICO PROMEDIO DE SUSPENSIONES DE SÍLICE, FORMULADAS A pH 7, 90 G/TON DE FLOCULANTE Y EN PRESENCIA DE DIFERENTES SALES DE AGUA DE MAR PARA UNA CONCENTRACIÓN DE (A) 0.5 M Y (B) 0.05 M. FUENTE: ELABORACIÓN PERSONAL.	61
FIGURA. 4.4. EVOLUCIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE DIÁMETRO VOLUMÉTRICO DE PARTÍCULAS PARA SUSPENSIONES DE SÍLICE FORMULADAS A pH 7 EN PRESENCIA DE KCl A CONCENTRACIÓN 0.05M (SUPERIOR) Y 0.5M (INFERIOR) PARA UNA DOSIS DE FLOCULANTE ANIÓNICO 90 PPM. LA REFERENCIA SIN SAL ES TAMBIÉN A pH 7 PERO SIN SAL Y SIN FLOCULANTE. LA REGIÓN ENCERRADA EVIDENCIA EL CRECIMIENTO DE FLÓCULOS. FUENTE: ELABORACIÓN PERSONAL.	63
FIGURA. 4.5. EVOLUCIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE DIÁMETRO VOLUMÉTRICO DE PARTÍCULAS PARA SUSPENSIONES DE SÍLICE, FORMULADAS A pH 7 EN PRESENCIA DE NaCl A CONCENTRACIÓN 0.05M (SUPERIOR) Y 0.5M (INFERIOR) PARA UNA DOSIS DE FLOCULANTE ANIÓNICO 90 PPM. LA REFERENCIA SIN SAL ES TAMBIÉN A pH 7 PERO SIN SAL Y SIN FLOCULANTE. LA REGIÓN ENCERRADA EVIDENCIA EL CRECIMIENTO DE FLÓCULOS. FUENTE: ELABORACIÓN PERSONAL.	64
FIGURA. 4.6. EVOLUCIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE DIÁMETRO VOLUMÉTRICO DE PARTÍCULAS PARA SUSPENSIONES DE SÍLICE, FORMULADAS A pH 7 EN PRESENCIA DE LiCl A CONCENTRACIÓN 0.05M (SUPERIOR) Y 0.5M (INFERIOR) PARA UNA DOSIS DE FLOCULANTE ANIÓNICO 90 PPM. LA REFERENCIA SIN SAL ES TAMBIÉN A pH 7 PERO SIN SAL Y SIN FLOCULANTE. LA REGIÓN ENCERRADA EVIDENCIA EL CRECIMIENTO DE FLÓCULOS. FUENTE: ELABORACIÓN PERSONAL.	65
FIGURA. 4.7. EVOLUCIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE DIÁMETRO VOLUMÉTRICO DE PARTÍCULAS PARA SUSPENSIONES DE SÍLICE, FORMULADAS A pH 7 EN PRESENCIA DE CaCl ₂ A CONCENTRACIÓN 0.05M (SUPERIOR) Y 0.5M (INFERIOR) PARA UNA DOSIS DE FLOCULANTE ANIÓNICO 90 PPM. LA REFERENCIA SIN SAL ES TAMBIÉN A pH 7 PERO SIN SAL Y SIN FLOCULANTE. FUENTE: ELABORACIÓN PERSONAL....	66
FIGURA. 4.8 EVOLUCIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE DIÁMETRO VOLUMÉTRICO DE PARTÍCULAS PARA SUSPENSIONES DE SÍLICE, FORMULADAS A pH 7 EN PRESENCIA DE MgCl ₂ A CONCENTRACIÓN 0.05M	

(SUPERIOR) Y 0.5M (INFERIOR) PARA UNA DOSIS DE FLOCULANTE ANIÓNICO 90 PPM. LA REFERENCIA SIN SAL ES TAMBIÉN A PH 7 PERO SIN SAL Y SIN FLOCULANTE. FUENTE: ELABORACIÓN PERSONAL.... 67

FIGURA. 4.9. DIÁMETRO VOLUMÉTRICO $d \times 90$ DE SUSPENSIONES DE SÍLICE, FORMULADAS A PH 7, EN PRESENCIA DE DIFERENTES SALES DE AGUA DE MAR A CONCENTRACIÓN 0.05 M (A) Y 0.5 M (B) PARA UNA DOSIS DE FLOCULANTE ANIÓNICO 90 PPM. FUENTE: ELABORACIÓN PERSONAL. 68



Índice de Ecuaciones

ECUACIÓN 2.1	4
ECUACIÓN 2.2	9
ECUACIÓN 2.3	22
ECUACIÓN 2.4	30



Nomenclatura

Caracteres latinos

A	: Radio de partícula	[nm]
A _H	: Constante de Hamaker	[J]
C	: Concentración de sal	[mol/L]
D	: Distancia entre partículas	[nm]
D _v	: Diámetro del vane	[m]
G	: Gravedad	[m/s ²]
F _H	: Fuerza estructural	[kg·m ² /s]
F _{VDW}	: Fuerzas de van der Waals	[kg·m ² /s]
F _{EDL}	: Fuerzas electrostáticas	[kg·m ² /s]
H _V	: Altura del vane	[m]
N	: Índice de refracción	[Adim]
T _m	: Torque máximo	[uNm]
v _s	: Velocidad de sedimentación	[m/s]

Caracteres griegos

ρ _s	: Densidad de solido	[Kg/m ³]
ρ _f	: Densidad de fluido	[Kg/m ³]
γ̇	: Velocidad de cizalle o de corte	[s ⁻¹]
ζ	: Potencial zeta	[mV]
H	: Viscosidad aparente	[mPa s]
η _r	: Viscosidad relativa	[adim]
η ₀	: Viscosidad solvente puro	[mPa·s]
τ	: Esfuerzo de cizalle o de corte	[Pa]
τ _y	: Esfuerzo de cedencia	[Pa]
ψ ₀	: Potencial eléctrico en la partícula	[V]

Objetivos

Objetivo general

Determinar el efecto de sales de agua de mar a alta concentración sobre la viscosidad y floculación de suspensiones de partículas de sílice de tamaño ligeramente mayor al coloidal.

Objetivos específicos

- Caracterizar las partículas de sílice presentes en las suspensiones, evaluar el efecto de sales de agua de mar sobre el potencial zeta.
- Estudiar el impacto de sales constructoras y destructoras de la estructura del agua sobre la viscosidad de suspensiones de sílice en presencia de floculante en un rango de pH.
- Determinar la velocidad de sedimentación y turbidez de suspensiones floculadas de sílice frente a cambios en el tipo de sal disuelta y dosis de floculante aniónico.
- Determinar la cinética de floculación en la etapa de crecimiento de flóculos frente a cambios en el tipo de sal disuelta y dosis de floculante aniónico.
- Analizar mediante microfotografías la disposición estructural que un floculante aniónico adquiere al entrar en contacto con un medio salino y en presencia de partículas de sílice.
- Explicar mecanismo de floculación, relacionando la reología, los parámetros de sedimentación, potencial zeta y los estudios de cinética de floculación, además de las microfotografías.

Publicaciones durante el desarrollo de tesis

Capítulo 3:

Artículo publicado en revista Colloid and Surface A (538) 2018

Autores: Cristian P.Romero, Ricardo I.Jeldres, Gonzalo R.Quezada, Fernando Concha, Pedro G.Toledo.

Título: Zeta potential and viscosity of colloidal silica suspensions: Effect of seawater salts, pH, flocculant, and shear rate.



Capítulo 1

Introducción

Particularmente en la industria minera, de gran relevancia en Chile, se requieren cantidades importantes de agua en procesos como flotación y transporte de pulpas minerales. Sin embargo este requerimiento se ha visto considerablemente afectado por la escasez hídrica en la zona norte y central de Chile [1]. En la actualidad los volúmenes de agua han disminuido considerablemente en el país y se pronostica que la situación empeorará en los próximos años [1-3]. Como resultado de esta escasez, lógicamente se prioriza el flujo de agua hacia las personas y a la agricultura, la gran consumidora de agua en el país, se ha considerado la opción de incorporar agua de mar en los procesos mineros en su forma salada o parcialmente desalada.

En las celdas flotación, mediante la participación de diversos aditivos, como cal, colectores, espumantes y depresantes, ocurre la separación del mineral valioso de la ganga. Por la parte superior de la celda se obtiene la corriente de interés, por ejemplo concentrado de cobre, mientras que por la parte inferior se obtiene la ganga o pulpa de descarte que dan origen a los conocidos relaves mineros conformados principalmente por sílice. Esta pulpa de descarte retiene una cantidad significativa de agua, por lo que se envía a una etapa de espesamiento para recuperar y retornar el agua al proceso minero. La etapa de espesamiento busca separar, principalmente por gravedad, la mayor cantidad de partículas suspendidas. Sin embargo, debido a la distribución de tamaño y carga eléctrica negativa que poseen las partículas, no todas son afectadas por la gravedad, de modo tal que se mantienen estables debido a su naturaleza coloidal y por efectos de mutuas repulsiones electroestáticas [4].

Debido a la gran cantidad de sales disueltas en el agua de mar, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $NaCl$, y KCl , entre otras, pareciera ser favorable la presencia de este recurso hídrico inagotable en espesamiento y recuperación de agua. Esto al considerar que la interacción de los electrolitos con la superficie cargada de las partículas minerales ($M-O^-$) genera una disminución de las repulsiones electroestáticas [5-7], lo cual da lugar a una mayor cercanía

o coagulación de partículas dispersas, favoreciendo de este modo el incremento en su tamaño y la posibilidad de sedimentar por gravedad. A objetivo de acelerar el crecimiento de aglomerados de partículas dispersas y con ello acelerar el proceso de separación sólido-líquido se adicionan floculantes [8-10], los cuales pueden ser catiónicos o aniónicos. Específicamente, en minería se opta por floculantes aniónicos porque conducen a flóculos más porosos y flexibles que los que se obtienen con floculantes catiónicos. Los floculantes crean atracción entre las partículas finas, lo cual resulta en agregados más grandes y sensibles a la gravedad. En este sentido, interesa avanzar en la comprensión de los mecanismos de floculación y crecimiento de aglomerados en función de distintos medios disponibles para la floculación como pH, tipo de sal disuelta, dosis de floculante, etc. En la literatura se encuentran numerosos artículos que tratan sobre este tema, pero en su mayoría consideran floculantes catiónicos [11-15], lo cual no permite comprender claramente los mecanismos involucrados en sistemas con floculantes aniónicos. Los artículos revisados que consideran floculantes aniónicos involucran óxidos diferentes a sílice o bien no abarcan un análisis en función de tipos de sales disueltas [9,16-17], lo cual es de interés en el uso de agua de mar como alternativa para enfrentar la escasez hídrica.

Es importante determinar las condiciones de pH, tipo de sal disuelta, y dosis de floculante que desarrollan propiedades reológicas (viscosidad y esfuerzo de cedencia) convenientes del punto de vista del proceso y del consumo de energía. Propiedades reológicas marcadas implican gran consumo energético en bombeo, además de una mayor adición de agua para lograr el transporte de estas pulpas sedimentadas hasta tranques de relaves para su disposición final. En base a lo mencionado se hace necesario comprender la relación entre parámetros que afectan tanto la sedimentación, la viscosidad y el crecimiento de flóculos.

En esta tesis después de presentar una revisión de antecedentes generales en el Capítulo 2, se abordan dos grandes temas: “Potencial zeta y viscosidad de suspensiones coloidales de sílice: Efecto de sales de agua de mar, pH y floculante” en el Capítulo 3 y “Floculación de suspensiones coloidales de sílice: Efecto de sales de agua de mar y pH sobre la cinética de crecimiento de flóculos y sedimentación” en el Capítulo 4. Las conclusiones generales se recogen en el Capítulo 5.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1 Antecedentes generales

Al considerar una suspensión fina de partículas minerales que prácticamente no se ven influenciadas por efectos gravitatorios, se puede identificar en ellas una mayor o menor estabilidad al identificar el tipo de interacciones intermoleculares que manifiesten entre si los constituyentes presentes en el sistema. En una primera instancia, estas interacciones pueden ser entendidas al considerar la teoría clásica DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek), que atribuye las interacciones a fuerzas de interacción de tipo electrostática (de largo rango), y a fuerzas atractivas de tipo Van der Waals (de corto rango). Sin embargo, ha sido cuestionado que solamente tales fuerzas influyan en el grado de estabilidad de las partículas [18]. En sistemas más complejos, como los que atañen a relaves mineros (compuestos por sílice, entre otros), no está descartada la participación de fuerzas estructurales (de hidratación), hidrofóbicas y estéricas. Además, las interacciones se vuelven más complejas con la presencia de electrolitos disueltos, debido a la fuerza iónica que manifiestan en el medio. En efecto, existe una necesidad por entender los fenómenos físico-químicos asociados a la suma de interacciones presentes en los sistemas particulados. Además, esta necesidad se contrasta al considerar que desde una visión practica y, dependiendo de nuestros propósitos, las interacciones pueden ser modificadas, por ejemplo: mediante cambios en el pH, por adición de electrolitos (sal) y polielectrolitos, lo que en primera instancia podría conllevar a mejorar procesos tales como, la recuperación de agua en sistemas de espesamiento (efecto de un polímero en la agregación de partículas) y la fluidez de los relaves mineros.

2.2 Fuerzas superficiales entre coloides en medio acuoso

La estabilidad de las partículas en un medio se define en términos de la suma de las diversas interacciones intermoleculares que se manifiestan; sin embargo, estas

interacciones se pueden ver influenciadas en gran medida por la presencia de floculantes, electrolitos disueltos, cambios de pH, cambios de temperatura, granulometría de las partículas, entre otras. Es así como las interacciones pueden dar origen a una mayor o menor estabilidad del sistema. Cabe destacar que por estabilidad se hace referencia a un sistema físico-químico formado por dos fases: una continua, normalmente fluida, y otra dispersa en forma de partículas. Por tanto, si se induce una mayor aglomeración de partículas los efectos gravitacionales cobran mayor influencia rompiendo de tal manera el carácter disperso del sistema, lo cual conlleva finalmente a la sedimentación de tales aglomerados. A continuación, se identifican y detallan las principales fuerzas intermoleculares presentes en suspensiones minerales.

2.2.1 Fuerzas de van der Waals

La fuerza de Van der Waals es definida como la fuerza omnipresente en todos los sistemas. El origen de esta fuerza, en una escala microscópica, es debido a la suma de la interacción de los dipolos instantáneos generados en los átomos que comprenden a cada partícula. Este fenómeno atómico conduce a una fuerza macroscópica atractiva entre las partículas en la mayoría de los casos.

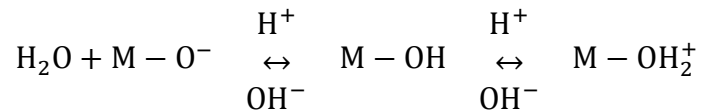
Para la interacción de dos partículas idénticas de radio a en un medio, y separadas por una distancia H , con $a \gg H$, la fuerza de Van der Waals es dada por la expresión [19]:

$$F_{VDW} = -\frac{aA_H}{12d^2} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde A_H es una propiedad de los materiales denominada constante de Hamaker. A partir de la Ecuación 2.1, se desprende que las fuerzas de Van der Waals son fácilmente manipulables a través de cambios en el tamaño de partícula. Es necesario advertir, que la presencia de capas hidratadas de agua sobre la superficie de las partículas que interactúan entre sí podrían disminuir las energías de interacción de Van der Waals, incluso por un factor de 5 a 50, dependiendo del espesor de las capas hidratadas y del radio de la partícula [20].

2.2.2 Fuerzas electroestática

Cuando una partícula mineral se pone en contacto con un medio acuoso, a menudo adquiere una carga superficial sustancial. Los mecanismos que dan origen a estas cargas pueden incluir la adsorción específica de un ion, sustitución isomorfa de un ion, dilución iónica diferencial, y la ionización de sitios superficiales [19]. Este último proceso es de especial relevancia para minerales oxidados, donde se involucra la protonación y desprotonación del hidróxido presente en la superficie mediante el siguiente mecanismo:



Es por tanto debido a la presencia de carga eléctrica, que se produce un grupo importante de fenómenos eléctricos detallados a continuación.

2.2.2.1- Modelo de doble capa eléctrica

La presencia de superficies cargadas promueve la redistribución de los iones presentes en la solución circundante, con contraiones preferentemente atraídos hacia la superficie del coloide y coiones repelidos lejos de la superficie. La combinación de la superficie cargada, y la región de la solución circundante, en donde la redistribución de los contraiones y coiones permanece desigual, es referida como la doble capa eléctrica (Figura. 2.1. Esquema representativo de la repulsión eléctrica que se manifiesta entre las partículas cargadas por efecto de la doble capa eléctrica .Figura. 2.1). Por tanto, Se usa el modelo de la doble capa para visualizar la atmósfera iónica en la proximidad del coloide cargado y para explicar cómo actúan las fuerzas eléctricas de repulsión, tal como se representa en la Figura. 2.2.

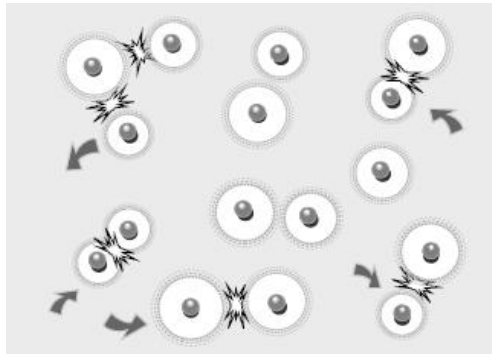


Figura. 2.1. Esquema representativo de la repulsión eléctrica que se manifiesta entre las partículas cargadas por efecto de la doble capa eléctrica [1].

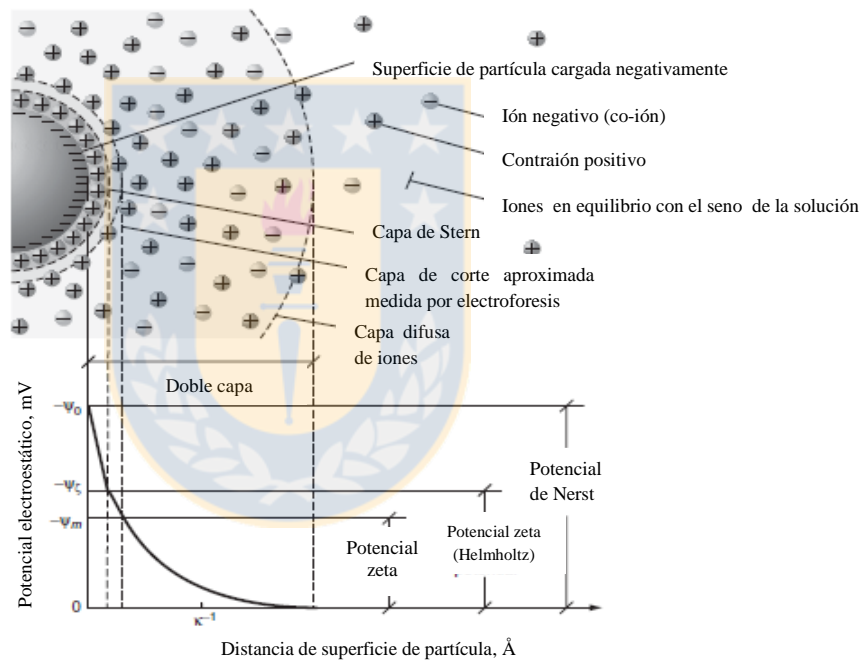


Figura. 2.2. Estructura de la doble capa eléctrica. La medición del potencial en plano de cizalle es conocida como potencial zeta. El plano de cizalle típicamente ocurre en la capa difusa [21].

2.2.2.2- Potencial zeta

Como se ha mencionado anteriormente, cada partícula mineral cuando entra en contacto con un medio acuoso adquiere una carga superficial eléctrica que suele ser a menudo de naturaleza negativa, aunque también puede ser positiva. Esta carga se pone de manifiesto a través de un potencial electrostático que es máximo en la superficie de la partícula (ψ_0), produciendo fuerzas de repulsión electrostática entre los coloides vecinos.

Si la carga es suficientemente elevada los coloides permanecen discretos, dispersos y en suspensión. Reduciendo o eliminando estas cargas se obtiene el efecto opuesto y los coloides se aglomeran y sedimentan fuera de la suspensión. El potencial ψ_0 no puede ser medido experimentalmente, ya que siempre se manifiesta la presencia de contraiones que acuden a la superficie, lo que en efecto genera un apantallamiento de una fracción de la carga real superficial, dejando de tal forma solo un remanente resultante de la interacción entre la carga superficial negativa del coloide y los contraiones presentes en la capa de Stern, tal como se muestra en la Figura. 2.3. En efecto, adquiere particular relevancia considerar el valor del potencial más próximo a la superficie; tal potencial es conocido como potencial zeta (ζ).

El potencial zeta puede ser una manera efectiva para controlar el comportamiento del coloide puesto que indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides. La relación entre potencial zeta (ζ) y potencial superficial (ψ_0) depende del espesor de la doble capa eléctrica, que a su vez depende del nivel de iones presentes en la solución. En aguas con menor conductividad eléctrica, la gran doble capa hace que el potencial zeta sea una buena aproximación del potencial superficial, como se observa en la Figura. 2.3a, en cambio para el caso de aguas salinas la doble capa es más delgada (efecto de compresión) y el valor del potencial Zeta difiere significativamente del potencial superficial, tal como se da a conocer en la Figura. 2.3b.

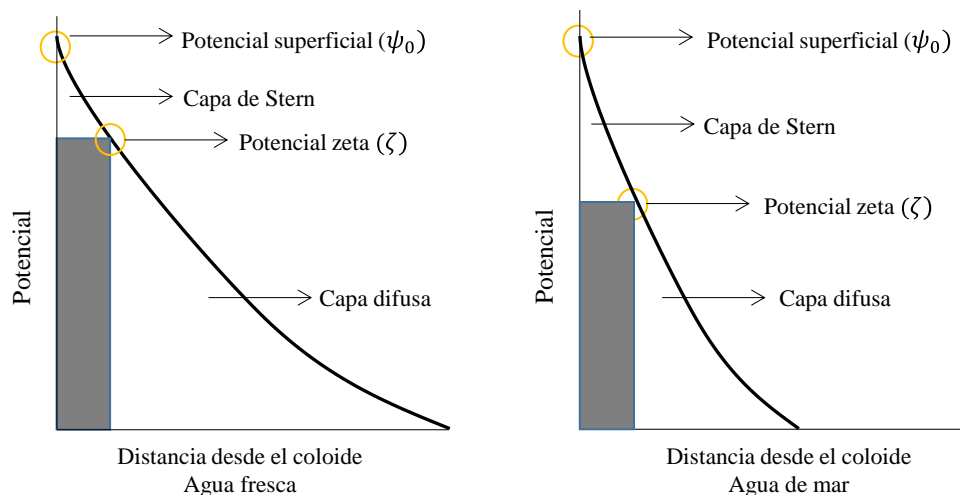


Figura. 2.3. Esquema comparativo de potencial electrostático de un coloide con carga negativa inserto en diferentes soluciones: (a) solución acuosa, y sin presencia de sale, (b) en solución acuosa salina. Fuente: elaboración personal.

Por lo tanto, si se consideran solo los efectos repulsivos y atractivos, una suspensión será estable cuando el potencial zeta posea un elevado valor absoluto, pues en tal caso la partícula manifiesta una alta carga superficial. A continuación, en la Tabla 2.1, se presentan valores de potencial zeta que indican la estabilidad relativa de una suspensión.

Tabla 2.1. Estabilidad de una suspensión según el valor del potencial zeta [22].

Estabilidad	Potencial zeta [mV]
Extrema, muy buena	-100 a -60
Razonable	-60 a -40
Moderada	-40 a -30
Umbral de ligera dispersión	-30 a -15
Umbral de aglomeración	-15 a -10
Fuerte aglomeración y precipitación	-5 a 5

A partir de la Tabla 2.1 se observa la fuerte dependencia que correlaciona al potencial zeta con pH de la suspensión. Es importante señalar que el potencial zeta también varía con el tipo de sólido, tal como se esquematiza en la Figura. 2.4.

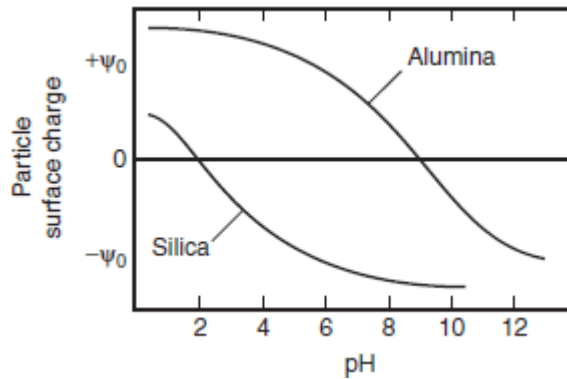


Figura. 2.4. Variación del potencial zeta con el pH [21].

En la Figura. 2.4 se representa la denominada curva isoelectrica. El pH en donde el potencial zeta es cero, se denomina *punto isoelectrico* (IEP). En el IEP las fuerzas de repulsión electroestáticas ya no son impedimento para permitir la mayor cercanía de la partículas, puesto que la carga superficial negativa ha sido totalmente neutralizada por los contraiones, y como resultado la suspensión se encamina hacia la desestabilización, es decir, se fomentan las aglomeraciones ya que en el IEP las fuerzas de Van der Waals intentan dominar las interacciones [19].

2.2.3 Teoría DLVO

Las fuerzas que actúan entre partículas coloidales y superficies gobiernan el comportamiento que tendrán en solución. La clásica teoría Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) describe la energía total de interacción entre partículas como la suma de las fuerzas electroestáticas y las fuerzas atractivas de Van der Waals, lo cual se expresa del siguiente modo:

$$\phi = F_{VDW} + F_{EDL} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Al basarse en el equilibrio resultante entre las fuerzas opuestas dadas por la repulsión electroestática y atracción tipo van der Waals, esta teoría logra explicar por qué algunos coloides se aglomeran mientras que otros no lo hacen. Sin embargo, debe considerarse que la teoría DLVO es una aproximación continua que considera a los iones

como cargas puntuales, y descuida las interacciones ion-solvente, superficie-solvente, así como las correlaciones ion-ion [7].

La teoría DLVO en definitiva lo que plantea es combinar ambas curvas, generando la curva de energía de interacción neta (*net interaction energy*). En cada punto se obtiene el valor neto entre las fuerzas atractivas y repulsivas originando la curva compuesta que se observa en la Figura. 2.5.

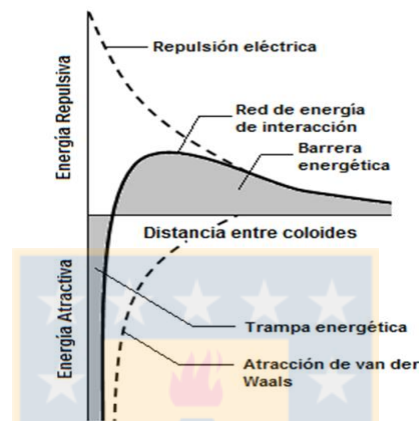


Figura. 2.5. Curvas de energía de interacción neta [4].

2.2.4 Fuerzas estructurales: solvatación y fenómenos de hidratación

Cuando dos partículas que interaccionan a través de un medio acuoso son puestas en estrecha proximidad, una fuerza repulsiva de corto rango es a menudo observada. Esta interacción se cree que está relacionada con la presencia de una capa de agua fuertemente asociada a la superficie de cada partícula, y es aumentada cuando la superficie posee una habilidad fuerte para formar puentes de hidrogeno [19]. Esta es conocida como fuerza de hidratación primaria. Específicamente, debido a la naturaleza polar del agua, éstas rodean a las moléculas del soluto produciéndose interacciones de atracción y repulsión, las cuales conducen a una determinada orientación y estructuración de las moléculas de agua hasta una cierta distancia de las partículas de soluto. Como resultado del nuevo ambiente estructurado de las moléculas de agua que rodean a la superficie del soluto, se identifica un ambiente hidratado alrededor del ion (Figura 2.6).

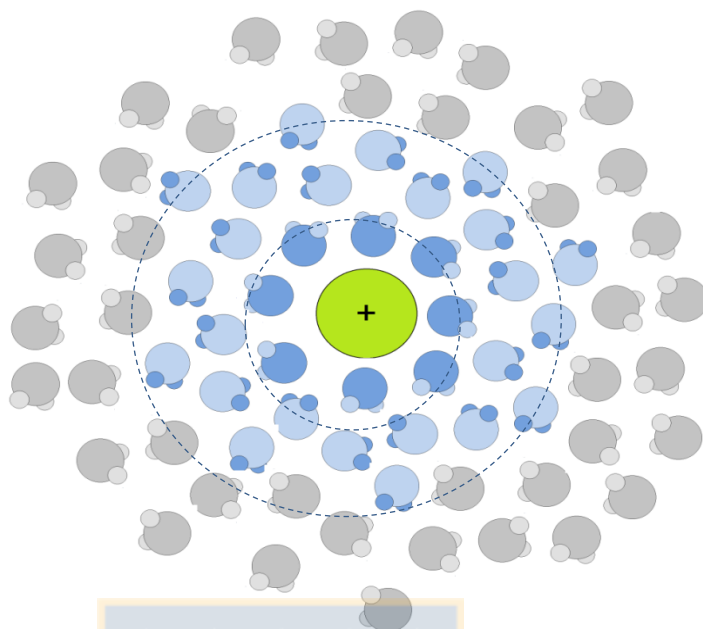


Figura. 2.6. Esquema del fenómeno de hidratación de cationes. Fuente: elaboración personal.

El tamaño de los iones presentes en la solución juega un rol importante, de tal manera que un ion como el Mg^{2+} debido a su pequeño radio iónico y bivalencia es capaz de ejercer un mayor ordenamiento que iones divalentes (Ca^{2+}) o monovalentes (K^+ , Na^+) de mayor radio iónico. Este es un tema de gran debate en la actualidad y nuevos estudios experimentales y computacionales producen nuevos resultados permanentemente. Más detalles sobre la presencia de electrolitos se presentan en la Sección 1.6.

2.2.5 Interacciones de puentes de hidrogeno

El enlace de hidrogeno ocurre cuando un átomo de hidrogeno (altamente polarizable) es atraído intensamente hacia dos átomos (altamente electronegativos), pasando a formar un vínculo entre ellos. Típicamente este enlace puede originarse cuando el átomo de hidrogeno (parcialmente cargado positivo) se encuentra entre átomos de nitrógeno u oxigeno (cargados parcialmente negativos), pero también se logra ubicar entre moléculas de agua, iones haluros pequeños, como el F^- , Cl^- y el Br^- . La intensidad del enlace de hidrogeno se ve reducida con el incremento del radio del haluro, ya en tal caso el incremento del radio también se correlaciona una menor electronegatividad [23].

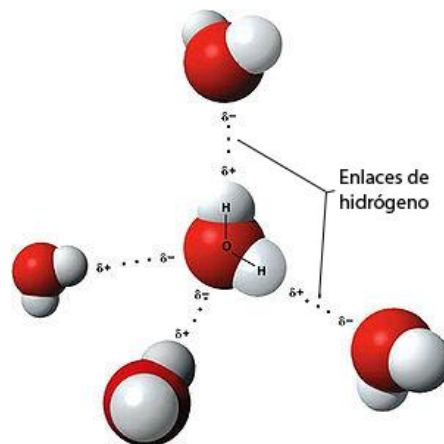


Figura. 2.7. Esquema ilustrativo de las interacciones tipo puente de hidrógeno entre moléculas de agua [4].

2.2.6 Fuerzas hidrófobas

En un nivel molecular, se cree que las fuerza hidrófobas (de largo rango) surgen debido a la perturbación de los enlaces de hidrogeno entre las moléculas de agua debido a la introducción de una sustancia no polar en solución. Bajo tales circunstancias, las moléculas de agua adyacentes a la especie no polar tienen que reorientarse con el fin de optimizar sus capacidades de enlaces de hidrogeno, solubilizando el aditivo a través de la formación de una jaula estructurada de agua alrededor de ella (

Figura. 2.8). El resultado es una disminución en el área de interacción entre la fracción no polar y su ambiente local acuoso. El ejemplo más estudiado de este comportamientos es la agregación de monómeros simples de surfactantes a la forma de micelas [19].

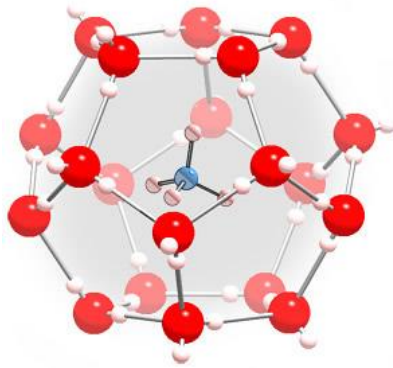


Figura. 2.8. Esquema ilustrativo de la configuración de jaula de las moléculas de agua en presencia de una molécula hidrófoba [19].

2.2.7 Fuerzas estéricas y electroestéricas

El comportamiento en la interacción que se observa cuando se juntan dos superficies cubiertas de polímeros adsorbidos es a menudo substancialmente diferente a lo observado en superficies rígidas o lisas, esto es debido a la aparición de fuerzas estéricas. En particular, fuerzas repulsivas de corto rango generalmente son identificadas cuando tales superficies recubiertas con un polímero soluble se aproximan, generándose de tal modo una superposición de los extremos de las cadenas de polímeros. Estas fuerzas se creen que son resultado de dos efectos separados, es decir, un aumento en la presión osmótica causado por el incremento de la concentración de capas de polímero entre las superficies, y a una fuerza elástica debido a la compresión de las moléculas poliméricas. Las repulsiones estéricas han sido observadas por un gran número de investigadores usando técnicas de medición directa de fuerza; tales repulsiones son de determinado rango e intensidad debido al tamaño y conformación de los polímeros adsorbidos. Similares fuerzas repulsivas son también observadas por la interacción de superficies recubiertas de polielectrolitos (polímeros cargados). En el último caso, adicionalmente se identifican fuerzas repulsivas debido a la doble capa eléctrica asociada a las cargas propias de los iones que se posicionan en la superficie del polielectrolito [19]. En base a esto es que se tiene una repulsión de tipo electro-estérico, que puede ser entendida al considerar la siguiente Figura 2.9. Desde una visión práctica, en suspensiones coloidales, la existencia de estas fuerzas (estéricas y electro-estéricas) permite que determinados polímeros actúen como protectores contra la coagulación (anticoagulantes), estabilizando de tal manera a

las partículas; característica no deseada en floculantes o polímeros coagulantes. Sin embargo, es favorable cuando se busca aumentar la fluidez de un relave.

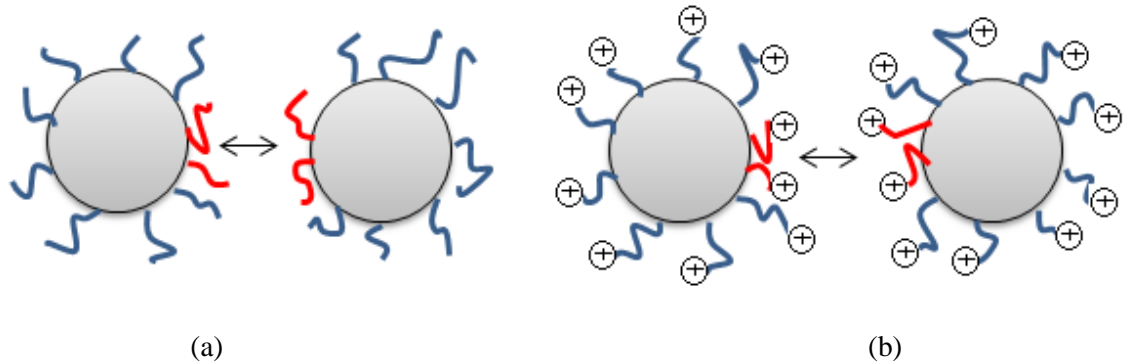
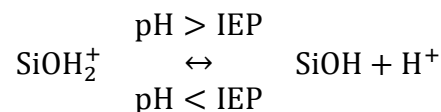


Figura. 2.9. Esquema de fuerzas repulsivas: (a) estéricas, (b) electro-estéricas. Fuente: elaboración personal.

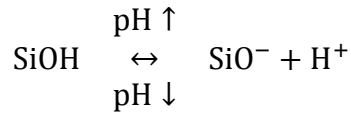
2.3 Características de la sílice

Al producirse una superficie sólida (de vidrio o sílice) se rompen enlaces que generan cargas positivas o negativas. Cuando esta superficie entra en contacto con el agua se produce una hidroxilación y con esto, el grupo que predomina sobre la superficie de la sílice coloidal es el grupo silanol (SiOH). Así mismo, la formación de estos grupos silanoles puede surgir por diferentes procesos químicos, tal como se ilustra en la Figura. 2.10, dando origen a una superficie que puede manifestar diversos tipos de grupos silanoles (Figura. 2.11). De esta forma, una superficie de sílice en suspensión tiene un comportamiento anfótero, pues mediciones experimentales han encontrado que para un pH inferior a dos se comporta como base mientras que para un pH superior a dos como ácido. A pH dos la superficie solo adopta la configuración Si-OH, siendo este pH conocido como el punto isoeléctrico. Como resultado de este comportamiento anfótero, sobre la superficie de la sílice se pueden dar las siguientes reacciones:

A pH cercano al punto isoeléctrico (IEP, pH=2):



A pH mayor al punto isoelectrico:



Como resultado de tal comportamiento anfótero, en un medio básico se generan cargas superficiales negativas, lo que según indica la teoría DLVO, debería conllevar a una fuerte repulsión entre partículas, dejando de tal modo opacadas a las fuerzas de corto rango de Van der Waals

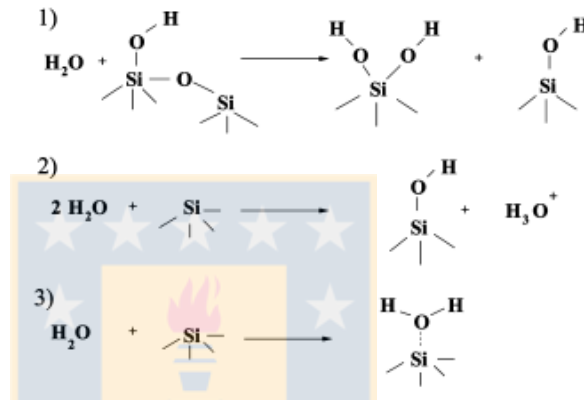


Figura. 2.10. Diferentes procesos que dan origen a los grupos silanoles en la superficie de la sílice [24].

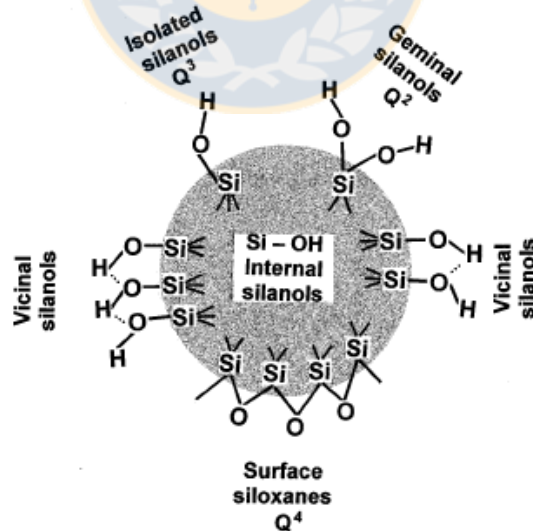


Figura. 2.11. Tipos de grupos silanol y puentes siloxano en la superficie de sílice amorfa y los grupos internos OH. Q^n es la terminología usada en NMR, donde n indica el número de enlaces de puentes (-O-Si) atados al átomo central de Si: Q^4 , superficies de siloxanos; Q^3 , silanoles solos; Q^2 , silanoles geminales [25].

2.4 Agregación de partículas

Las partículas coloidales cuando entran en contacto con un medio acuoso, adquieren cargas superficiales, producto de estas cargas la suspensión tiende a estabilizarse o a conseguir un estado denominado *sol* (en otras palabras, una dispersión estable de partículas coloidales en un líquido es llamado un sol). Estable, en este caso se refiere a que las partículas sólidas no se conforman o aglomeran a un ritmo significativo. Sin embargo, existen varias maneras de promover la sedimentación o desestabilización de partículas dispersas. En la industria minera sobre las partículas finas y estables en una suspensión se tiene: la coagulación, la floculación y la agregación hidrófoba, [26] esquematizadas en la Figura. 2.12.

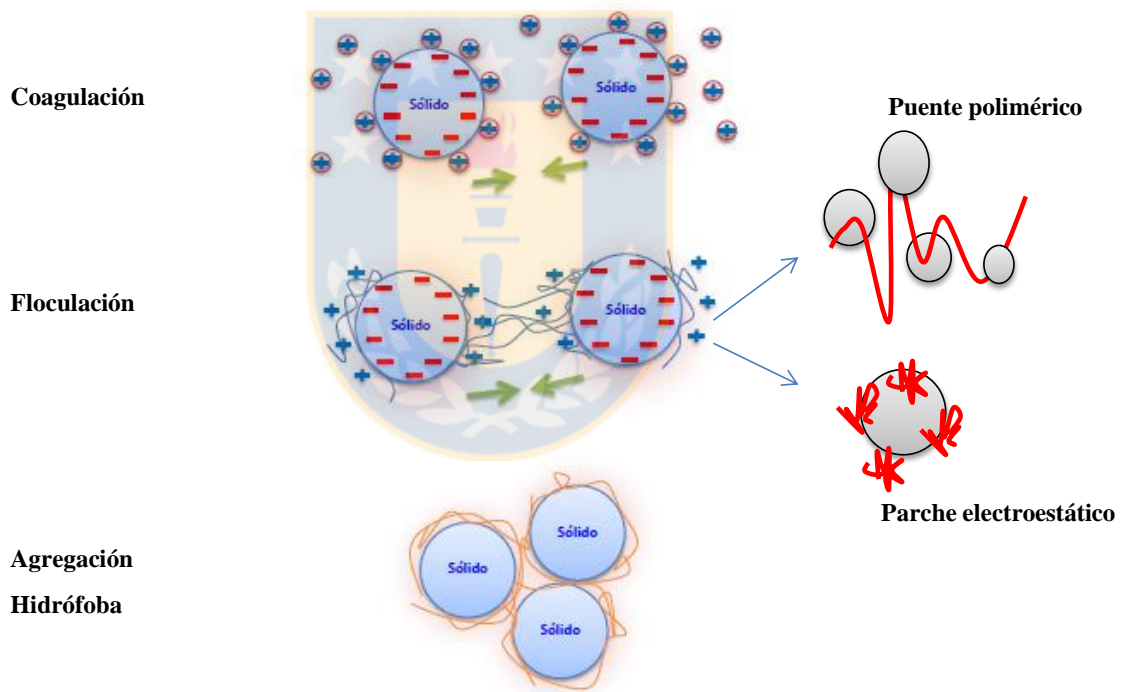


Figura. 2.12. Modos de agregación de partículas [26].

- La coagulación comprende en la desestabilización de las partículas coloidales a través de la compresión de la doble capa eléctrica o neutralización de cargas, esto se logra por la adición de un ion multivalente o sales que permitan la formación de coágulos.
- La floculación genera agregados por la adsorción de largas cadenas poliméricas denominado floculante sobre las partículas coloidales, la adsorción puede ocurrir por

atracción de cargas o puentes de hidrógenos y existe una dosis óptima para evitar la re-estabilización de los coloides. Los mecanismos principales son puentes poliméricos y parche electrostático [27].

- Por último la agregación hidrófoba utiliza un agente que promueve la agregación al incrementar la hidrofobicidad de las partículas suspendidas y así aglomerar dichas partículas, la utilización de aceites es adecuada para este tipo de agregación.

2.5 Floculantes

La desestabilización de las partículas suspendidas en un medio acuoso, se puede facilitar mediante la adición de polímeros. Tal quiebre de la estabilidad depende fundamentalmente de las características propias del polímero a usar. Este proceso conocido como “floculación” es afacetado por las siguientes variables:

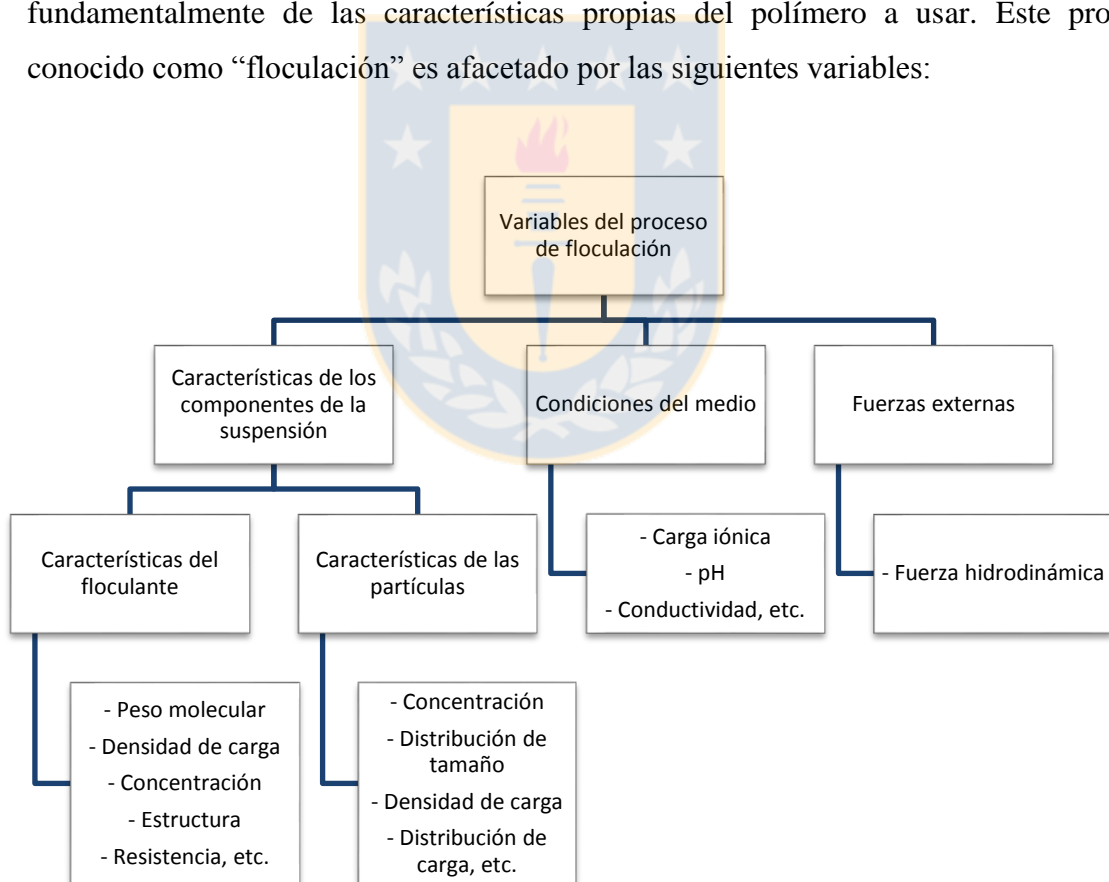


Figura. 2.13. Esquema de relación de variables que influyen en el proceso de floculación.
Fuente: elaboración personal.

2.5.1 Clasificación de floculantes

Existe una amplia gama de aditivos usados como floculantes. Así se identifican floculantes inorgánicos y poliméricos, estos últimos de origen natural o sintético. Estos corresponden a moléculas de cadena larga que consisten en unidades químicas repetitivas con una estructura diseñada para proporcionar propiedades fisicoquímicas distintivas. Los floculante más utilizados son de origen sintético y se producen a partir de poliacrilamidas (PAM). La poliacrilamida es un polímero no iónico cuyos monómeros corresponden a acrilamidas (Figura. 2.14). El proceso de síntesis es realizado en un medio acuoso por lo que se obtienen moléculas hidrolizadas que contienen aproximadamente un 30% de unidades carboxílicas, por lo que floculantes aniónicos son de amplio uso en minería y en la industria de petróleo [28].

Los polímeros orgánicos son frecuentemente denominados polielectrolitos; dentro de estos están los floculantes aniónicos y catiónicos (Figura. 2.15). Los polímeros orgánicos tienen dos principales usos en el tratamiento de aguas: (1) actuar como coagulante rápido para la desestabilización de partículas y (2) actuar como un filtro de ayuda para promover la formación de floculos grandes y resistentes al cizallamiento [21].

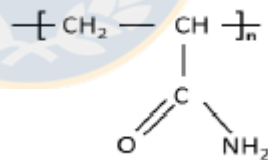


Figura. 2.14. Estructura química de la poliacrilamida (PAM) [21].

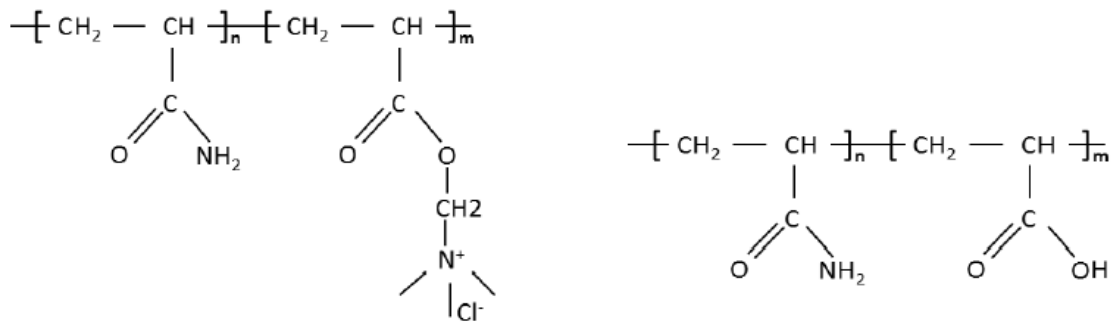


Figura. 2.15. (a) Copolímero catiónico de PAM, (b) Copolímero aniónico de PAM [21].

Las propiedades de los polímeros en solución están determinadas por las características estructurales de la cadena macromolecular solvatada. La estructura depende de la naturaleza de la unidad repetitiva y, en el caso de copolímeros, de la composición y distribución de los monómeros en la cadena. Las macromoléculas pueden ser lineales o ramificadas y las unidades repetitivas pueden estar arregladas al azar, alternante, en bloque o en injerto [29].

Los polímeros modifican la reología de un líquido debido a su alto peso molecular, además de los enredos entre cadenas y las interacciones polímero-solvente [30]. El comportamiento en solución se puede predecir considerando la estructura química y el volumen hidrodinámico (volumen ocupado por la cadena solvatada). Cabe destacar que el volumen hidrodinámico que desarrollan los polielectrolitos disminuye por la presencia de iones en el medio, más aun si la valencia del ion aumenta; esto debido a un efecto apantallador de cargas. Además, en el caso de los polielectrolitos, tal volumen depende, no sólo del peso molecular, sino también del número y distribución de grupos iónicos en la cadena del polímero. Los grupos iónicos pueden causar repulsión entre las cadenas, lo cual da lugar a una expansión de la molécula y, en consecuencia, a un incremento de la viscosidad de la solución [29].

Cabe destacar que la resistencia que tienen los flóculos dependerá de la carga iónica del floculante, el tamaño de las moléculas, la carga del sólido, el pH, la presencia de sales, entre otros factores. Polímeros ramificados o con baja densidad de carga generan flóculos de mayor tamaño y así menos densos y más frágiles. Por otro lado, cuando la densidad de carga del polímero es elevada, éste adquiere una forma plana sobre la superficie del sólido y así predomina la floculación por parches. Mientras que en floculantes con baja densidad de carga predomina la formación de puentes poliméricos [30].

2.6 Electrolitos y agua de mar

Dentro de las etapas unitarias que se vinculan con los procesos industriales, el agua es ubicua y por tanto, este recurso es la fuerza impulsora para que un proceso industrial se logre llevar a cabo. Particularmente en la industria minera del país, de gran relevancia para

Chile, se justifican grandes cantidades de agua en procesos tales como: flotación, transporte de pulpas minerales. Por otro lado, también hay pérdidas por efectos de evaporación e infiltración en los tranques de relaves. El norte de nuestro país, en el último tiempo ha tenido que lidiar y hacer frente a la escasez hídrica del agua dulce, y como resultado a esta problemática, se ha planteado la idea de ingresar agua de mar directamente a proceso. Esta nueva idea, da origen a un desafío, pues al ingresar agua de mar, intrínsecamente también se ingresan electrolitos presentes en tal agua, y por tan razón nos enfrentamos a la necesidad de conocer y entender un poco más el efecto sinérgicos que manifiestan los electrolitos disueltos cuando entran en contacto con pulpas minerales, o con diversos aditivos.

2.6.1 Características del agua de mar

El agua de mar difiere del agua dulce básicamente en su composición, ya que corresponde a una disolución de diversas sustancias, en su mayoría sales en agua, cuya composición varía según la zona hidrológica (siendo más salina en el norte que en el sur). Son estas sustancias las que influyen en sus propiedades. En primera instancia, para conocer las propiedades del agua de mar es necesario reconocer los principales componentes presentes en ella (Tabla 2.2), para luego distinguir el efecto que cada tipo de sal ejerce sobre las propiedades estructurales de las moléculas de agua.

Otra propiedad de interés es su pH; el agua oceánica es ligeramente alcalina y su valor varía entre 7.5 y 8.4, además el pH se ve disminuido a medida que la salinidad decrece. Las sales presentes le otorgan la característica de ser una solución tampón, propiedad que le permite mantener estable el pH de una disolución frente a la adición de cantidades relativamente pequeñas de ácidos o bases fuertes.

Tabla 2.2. Composición general del agua de mar [31].

Componente	Símbolo	Cantidad [g]	[M]
Cloruro de sodio	NaCl	24	0.411
Cloruro de magnesio	MgCl ₂	5	0.053
Sulfato de sodio	Na ₂ SO ₄	4	0.028
Cloruro de calcio	CaCl ₂	1.1	0.010
Cloruro de potasio	KCl	0.7	0.009
Carbonato de calcio	CaCO ₃	0.2	0.002
Bromuro de sodio	NaBr	0.096	0.001
Ácido bórico	H ₃ BO ₃	0.026	0.000
Cloruro de estroncio	SrCl ₂	0.024	0.000
Fluoruro de sodio	NaF	0.003	0.000

2.6.2 Influencia de los electrolitos en la estructura del agua

La gran estructuración del agua, se manifiesta en su rigidez (densidad de energía cohesiva) y en su ordenamiento (gran entropía de vaporización), sin embargo, es su red tridimensional compuesta de enlaces de hidrogeno su característica más sobresaliente. Los efectos de los iones sobre esta red en soluciones acuosas diluidas han sido estudiados desde la visión dinámica, termodinámica, por espectroscopia, y aspectos de simulación computacional [32].

Si la estructura del agua es expresada en términos de los enlaces de hidrogeno, el efecto de los iones en la estructura del agua, se puede entender como el efecto que tales iones tienen sobre los enlaces de hidrogeno, pudiendo de esta forma mejorar o disminuir la intensidad de tales enlaces. Por tanto, basado en estas ideas, los iones se clasifican como kosmotropos (constructores de estructura) o caótropos (destructores de estructura), esto en función de sus capacidades para inducir la estructuración del agua.

2.6.2.1- Efectos dinámicos

Se ha establecido la influencia que tienen los iones al aumentar o bien disminuir la viscosidad relativa de soluciones acuosas, η/η^* . Por otro lado, los coeficientes B de Jones-Dole dan información cuantitativa de estos efectos, resultando positivos para los iones que aprietan los enlaces de hidrogeno (iones ordenadores) y resultan negativos para

los iones que aflojan la estructura del agua (iones destructores). Por tanto, a partir de los coeficientes de Jones-Dole mostrados en la Tabla 2.3, se observa que el Mg^{2+} corresponde al ion más ordenador (maker) en relación a los otros iones presentados en la tabla, lo cual es debido principalmente a su mayor campo eléctrico generado como resultados de su doble carga.

Tabla 2.3. Coeficientes de viscosidad B de Jones - Dole para determinados iones [32].

Ión	B [dm ³ /mol]
I ⁻	-0.073
K ⁺	-0.009
Cl ⁻	-0.005
Na ⁺	0.085
Mg ²⁺	0.385

Las mediciones de viscosidad de soluciones acuosas de sal han revelado información, ya que se observa una relación directa asociada con las interacciones, ion-agua. En general, la variación de la viscosidad relativa (η_r) con la concentración molar de sal (C) pueden ser representadas por la ecuación de Jones-Doles.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + Ac^{1/2} + Bc + \dots \quad \text{Ecuación 2.3}$$

En la Ecuación 2.3 el parámetro A corresponde a una constante que depende de las fuerzas coulómbicas de largo alcance, y B (parámetro de Jones Dole), es un parámetro ajustable que está relacionado con el tamaño de los iones y con las diferentes interacciones de los iones con el agua [33]. Experimentalmente se ha obtenido que cuando hay presencia de iones destructores o desordenadores de la estructura del agua (también llamadas iones breaker) se manifiesta en general una disminución de la viscosidad del agua, siendo esto contrario a lo obtenido por la presencia de iones constructores u ordenadores de la estructura del agua (iones maker), tal como se ilustra en la siguiente figura.

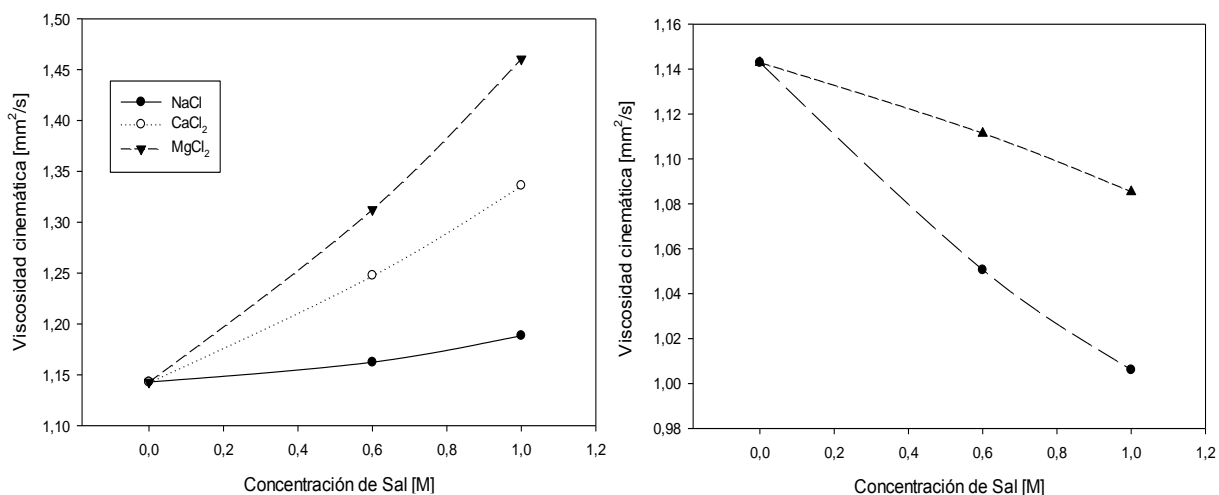


Figura. 2.16. Viscosidad relativa de soluciones en presencia de electrolitos, (a) constructores, (b) destructores [30].

La estructuración del agua también se refleja en las entropías de solvatación de los iones. De este modo, los iones constructores reflejan una entropía de hidratación negativa, ya que consiguen ordenar las moléculas de agua presentes en su cercanía, disminuyendo con estos sus grados de libertad, mientras que los iones destructores consiguen desordenar las moléculas de agua que los rodea, por lo que manifiestan entropías de hidratación negativas. Tal consideración incurren fenómenos de hidratación, se ve reflejada en la llamada serie de Hofmeister (Tabla 2.4).

Tabla 2.4. Serie de Hofmeister [23].

← Aumento en el grado de hidratación de aniones								
Citrato ^{3->}	Sulfato ^{2->}	Fosfato ^{2->}	F ^{->}	Cl ^{->}	Br ^{->}	I ^{->}	NO ₃ ^{->}	ClO ₄ ^{->}
NH ₄ ^{+>}	Cs ^{+>}	Rb ^{+>}	K ^{+>}	Na ^{+>}	H ^{+>}	Ca ^{2+>}	Mg ^{2+>}	Al ^{3+>}
Aumento en el grado de hidratación de cationes →								

A partir de la Tabla 2.4 y considerando los parámetros de Jones-Dole presentes en la Tabla 2.3, se puede concluir que los efectos maker-braker que manifiestas los electrolitos en solución se correlacionan directamente con su capacidad de hidratación (serie de Hofmeister) y naturaleza eléctrica.

2.6.3 Influencia de electrolitos en superficies sólidas

La sílice se presenta como uno de los grandes constituyentes en las partículas minerales. Por tanto, una posible incorporación de agua de mar a los procesos pone de manifiesto la existencia de una interacción sílice-electrolitos-solvente, en lo que se denomina una pulpa mineral. La interacción que cada electrolito manifieste tanto en el seno del fluido, como en la superficie de la partícula mineral en suspensión tendrá implicancias directas en las propiedades reológicas y en la sedimentación, pudiendo estas ser favorables o desfavorables. En primer lugar, estas implicancias se pueden entender al considerar mediciones de potencial zeta.

2.6.3.1 Mediciones de potencial zeta de suspensiones de sílice en presencia de electrolitos

Como bien se detalló en la Sección 1.2.2.2, la magnitud del potencial zeta refleja la carga neta que resulta en una partícula. En la Figura. 2.4 se mostró que el potencial zeta manifiesta cambios en función del pH de la suspensión, también se adelantó que el potencial zeta se lograba perturbar con la presencia de diversos electrolitos, principalmente por los denominados contraiones o iones de carga opuesta a la carga que adquiere la superficie de la partícula. Esto se evidencia en la Figura. 2.17.

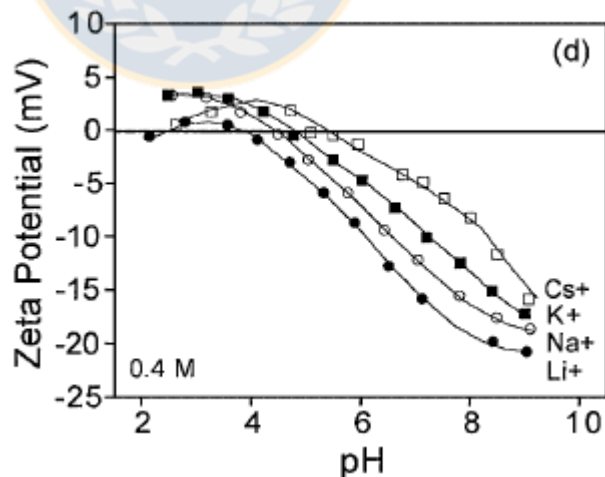


Figura. 2.17. Mediciones de potencial zeta en concentración 0.4 M de cloruros adicionados. Los contraiones son Li⁺, Na⁺, K⁺, y Cs⁺, tal como se indican [34].

A partir de los resultados mostrados en la Figura. 2.17, es posible entender y, a la vez concluir que existe una cierta especificidad de los iones con respecto a la superficie

del sólido (sílice); estos resultados muestran que los iones más polarizables (iones más grandes) y menos hidratados (Cs^+ , K^+) son los que tiene una mayor afinidad a la superficie de sílice y como consecuencia de ello, logran disminuir la carga superficial (negativa) que manifiesta la sílice en mayor grado que los iones más pequeños y más hidratados (como el Li^+ , Na^+), lo que es consecuencia de la mayor adherencia o cercanía que el electrolito (contraiones) tienen con la superficie. En efecto, el grado de apantallamiento de la carga negativa de la sílice, se correlaciona directamente con la serie de Hofmeister mostrada en la Tabla 2.4, al menos esto es lo que se cumple estrictamente para electrolitos monovalentes [34]. Esta correlación también ha sido reportada por otros investigadores como por ejemplo Kosmulski [35].

Además, se ha encontrado que el aumento gradual de la concentración de electrolitos logra disminuir la magnitud del potencial zeta [22], lo cual es producto del efecto compresor y neutralizador que manifiestan los electrolitos en la doble capa eléctrica de la superficie de sílice.

En términos prácticos, suspensiones de sílice que tienen presencia de iones monovalentes en solución tendrán mayor probabilidad de coagular y sedimentar en la medida que los cationes sean más grandes (Cs^+) [6]. De igual modo, esta probabilidad aumenta con el aumento en la concentración de sal. Por otro lado, se ha encontrado que las fuerzas repulsivas entre dos superficies de vidrio disminuyen gradualmente a medida que aumenta la valencia del contraión (Ca^{2+} , Al^{3+}), lo cual se atribuye directamente al efecto apantallador que estos generan sobre una superficie negativa [5], por lo que en presencia de tales iones se deberían favorecer en mayor grado la coagulación y sedimentación

2.6.4 Influencia de los electrolitos en aditivos

La presencia de electrolitos disueltos, puede condicionar la eficiencia de un aditivo, y en consecuencia la eficiencia de alguna etapa unitaria, tal como la flotación o la separación sólido-líquido en donde se ven involucrados aditivos tales como colectores y polielectrolitos, respectivamente.

2.6.4.1- Efecto de electrolitos en el grado de enrollamiento de un polielectrolito

En soluciones acuosas el polímero se disuelve en un grado determinado críticamente por el pH. Además, al considerar los sitios cargados del polímero, se tendrá que en presencia de electrolitos los campos eléctricos de tales sitios se atenúan hasta prácticamente desaparecer a concentraciones suficientemente elevadas de sal. Esto conlleva a una pérdida de eficiencia del polímero, pues se impide la extensión total de su cadena, generando como resultado un enrollamiento del polímero (Figura. 2.18). Así mismo la Figura. 2.19 ilustra el fenómeno de repulsión intermolecular de los sitios activos (grupos cargados) del polímero, que conllevan finalmente a una extensión de la cadena [31].

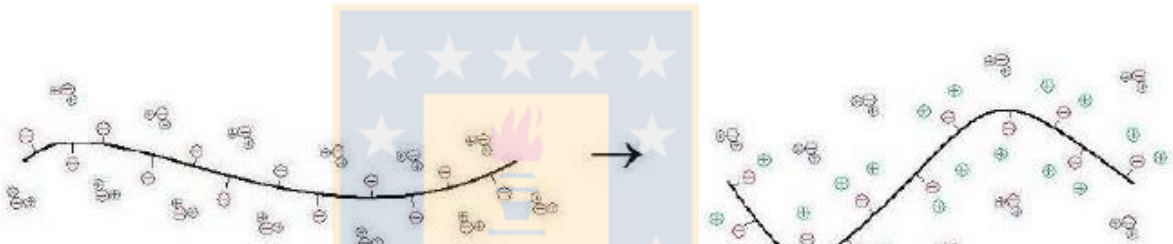


Figura. 2.18. Esquema de un floculante estirado y luego enrollado por apantallamiento de cargas en presencia de electrolitos. Fuente: elaboración personal.

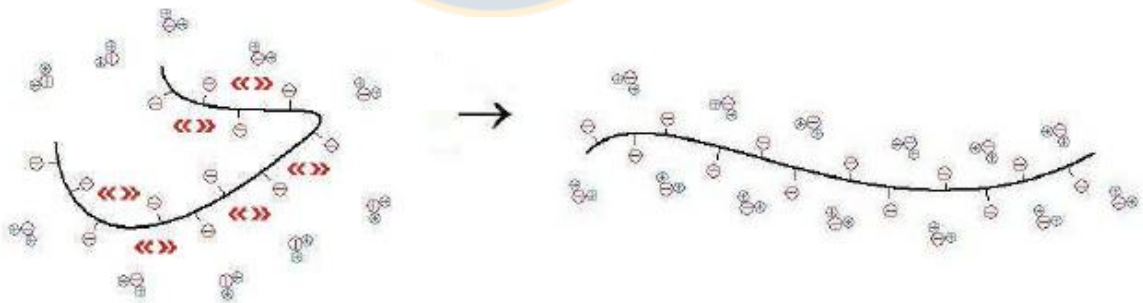


Figura. 2.19. Expansión de la cadena polimérica del floculante, debido a la repulsión existente entre sus grupos activos. Fuente: elaboración personal.

2.6.4.2- Efecto de electrolitos en el grado de adsorción de un aditivo sobre una superficie

En las últimas investigaciones, se ha encontrado que el grado de adsorción que un colector catiónico u aniónico tiene hacia una superficie cargada, depende

substancialmente del medio en el que el aditivo se mueve, ya que la presencia de electrolitos ordenadores de la estructura del agua (maker), conlleva a una dificultad al momento en el que el aditivo intenta entrar en contacto más íntimo con una superficie, sin importar si el aditivo manifiesta una carga contraria a la superficie que intenta contactar. Esto debido a que la rigidez que los electrolitos maker imprimen al agua (aumento de la viscosidad) dificulta el movimiento del aditivo en el medio. Así mismo, tal dificultad no se ve reflejada cuando los electrolitos son destructores de la estructura del agua (breaker), pues en tal caso el contacto íntimo si se logra [33].

2.6.4.3- Efecto de electrolitos frente a la adsorción de un floculante aniónico en superficies de partículas minerales (sílice)

Considerando la carga negativa de la sílice, la presencia de cationes resulta muy favorable en el proceso de aglomeración con floculantes aniónicos, ya que el catión puede enlazarse químicamente a sitios superficiales negativos. Generalmente cuando estas partículas (sílice) se enfrentan a polímeros aniónicos, no ocurre una buena floculación a menos que se agreguen cationes a la suspensión [26]. Los cationes funcionan como un puente que promueve la adsorción entre polímeros aniónicos y superficies minerales negativas al unirse simultáneamente a ambos. Este efecto queda claro al comparar los fenómenos de sedimentación entre un sistema compuesto por sílice más floculante aniónico, y uno compuesto por sílice, floculante aniónico y sal [31]. Este fenómeno es conocido como *ion binding* [8].



2.7 Reología de suspensiones

La reología corresponde a una disciplina científica que estudia la deformación y el flujo de la materia cuando los fenómenos no están cubiertos por las disciplinas clásicas de elasticidad y mecánica de fluidos newtoniana. Esto es, cómo un material responde a una fuerza, describiendo la interrelación entre fuerza, tiempo y deformación.

Una suspensión corresponde a una mezcla entre una fase continua, y una fase discontinua que en este caso corresponde a las partículas sólidas coloidales de sílice (esta mezcla en minería también es denominada pulpa). Es fundamental analizar el comportamiento reológico de una suspensión, ya que esta no necesariamente presentará el mismo comportamiento que el fluido (solvente) en estado puro. Cabe destacar que la deformación de la suspensión se origina principalmente por la deformación del fluido, el que a su vez transmite los esfuerzos de contacto a las partículas sólidas que se ven obligadas a desplazarse implicando colisiones y reorientación. De esta manera, la suspensión se comporta mecánicamente como un fluido al cual se le han modificado las propiedades mecánicas. Los principales parámetros reológicos que definen el comportamiento de una suspensión son los que se describen a continuación.

2.7.1 Velocidad de cizalle y esfuerzo de corte

El esfuerzo de cizalle (τ) corresponde a la fuerza por unidad de área necesaria para alcanzar una deformación, en la que se genera un gradiente de velocidad entre las capas en dirección perpendicular (eje y) denominada velocidad de cizalle ($\dot{\gamma}$). Dependiendo del comportamiento que adquiera el esfuerzo de cizalle ante variaciones de velocidad de cizalle, los fluidos se pueden clasificar en distintos tipos (Newtoniano, Bingham dilatante, pseudoplástico y plástico, Dilatante y Pseudoplástico). Las curvas de τ versus $\dot{\gamma}$, para los diversos comportamientos se muestran a continuación:

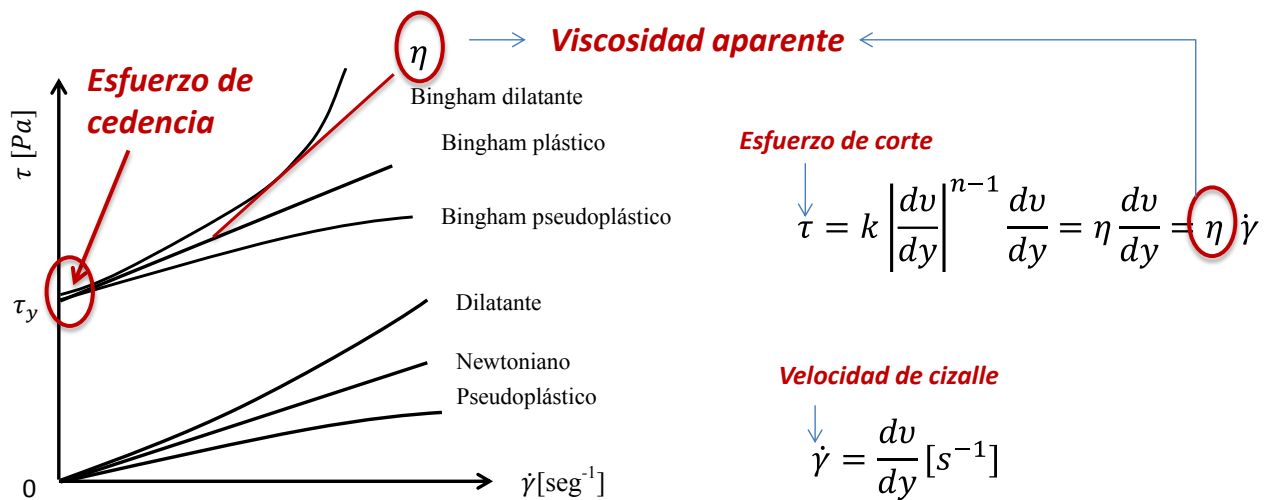


Figura. 2.20. Clasificación de fluidos según su comportamiento de τ con respecto a $\dot{\gamma}$. Fuente: elaboración personal.

2.7.2 Viscosidad aparente

La viscosidad también es denominada coeficiente de viscosidad (η) y para fluidos newtonianos es constante. Los fluidos newtonianos se comportan de acuerdo a la ley de Newton, es decir, la viscosidad es función exclusiva de la condición del fluido. En cambio, para el caso de fluidos no newtonianos, los cuales no se comportan de acuerdo a la ley de Newton; la viscosidad obtenida es aparente, puesto que depende del gradiente de velocidad. (Ver Figura 2.20), además de la condición del fluido, tamaño de partículas, concentración, temperatura, entre otros. Este tipo de fluidos se clasifican según su comportamiento en el tiempo, en esta memoria se profundiza la relación de la viscosidad para fluidos no newtonianos independientes del tiempo ya que las suspensiones minerales corresponden a esta categoría.

2.8 Sedimentación

2.8.1 Sedimentación gravitacional

Se denomina sedimentación al asentamiento de una partícula, o una suspensión de partículas en un fluido por efecto de una fuerza externa, que puede ser la gravedad, una fuerza centrífuga o cualquier otra fuerza de cuerpo [26]. El caso en que las partículas decantan por efecto de la fuerza de gravedad se denomina sedimentación gravitacional. En primera instancia la velocidad de sedimentación de una partícula esférica puede ser determinada por medio de la Ley de Stokes.

$$v_s = \frac{2a^2 g(\rho_s - \rho_f)}{9\eta}$$

Ecuación 2.4

2.8.1.1- Sedimentación gravitacional en suspensiones concentradas

Para el caso de suspensiones concentradas, como es el caso más común de la industria, se tiene que las partículas no decantan libremente, sino que se ven afectadas por la presencia y sedimentación de otras partículas que modifican el patrón de flujo, dando origen a lo que se conoce como sedimentación obstaculizada. Como consecuencia se tiene que la velocidad de una partícula en una suspensión concentrada puede ser considerablemente menor a la de la misma partícula en sedimentación libre. Es importante resaltar que las suspensiones de partículas finas tienden a comportarse de manera diferente a las de partículas de mayor tamaño [25].

2.8.1.2- Sedimentación de partículas finas

Las suspensiones de partículas pequeñas o coloidales presentan un comportamiento distinto a las suspensiones con partículas de mayor tamaño. Esta diferencia radica en la superficie específica de las partículas, que es mayor en el caso de partículas finas, lo que le da mayor importancia a los efectos de las fuerzas y fenómenos a nivel de superficies. En el caso de que la superficie de las partículas este cargada, existe una repulsión electrostática entre partículas que estabiliza la suspensión, disminuyendo

la velocidad de sedimentación. Para solucionar este inconveniente en la industria se añaden aditivos como floculantes o sales coagulantes con el fin de conseguir formar aglomerados de partículas que al ser de mayor tamaño, tienen más facilidad para sedimentar. Sin embargo, hay que tener en cuenta que además del tamaño, tanto la permeabilidad como la densidad del agregado también juegan un factor importante y que muchas veces hace que flóculos pequeños con baja permeabilidad sedimenten más rápido que flóculos grandes con elevada permeabilidad [9].

2.8.2 Turbidez del sobrenadante

Como se ha mencionado anteriormente, el agua es un recurso escaso y de vital importancia. Por este motivo, el consumo hídrico en operaciones mineras debe ser eficiente en su uso y en su recuperación. Debido a esto es indispensable que el agua clarificada obtenida durante el proceso de espesamiento sea de calidad para volver a reutilizarla. Dentro de los parámetros de calidad destaca la turbidez del sobrenadante.

Una vez iniciada la sedimentación, la suspensión comienza a separarse marcando dos fases: una fase inferior con mayor concentración que la pulpa inicial (debido a la sedimentación) y una fase superior denominada sobrenadante, que corresponde principalmente a fluido con baja concentración de partículas rezagadas por el proceso de sedimentación. La concentración en el sobrenadante es tan ínfima que no se puede medir, de modo que se mide una propiedad relacionada con esta: la turbidez. La turbidez es una característica óptica de un líquido, que en términos generales describe la claridad u opacidad del líquido. Dicho de otra forma, es el grado con que dicho líquido deja traspasar la luz a través de él. Si bien la relación entre concentración y turbidez varía dependiendo de las características del material suspendido, como por ejemplo su tamaño, su relación es directa, de modo que es sabido que una mayor turbidez de un sobrenadante con el mismo material significará una mayor concentración de sólidos en dicho sobrenadante.

Según estudios relevantes que involucran la interacción de partículas de caolinita (superficie negativa) con floculantes aniónicos y catiónicos, se reporta que se obtiene una menor turbidez del sobrenadante cuando el asistente del proceso de floculación es un floculante catiónico en vez de uno aniónico [36]. Este resultado sugiere que mientras

exista una mayor atracción electrostática entre el floculante y el sólido, menor será la turbidez del clarificado resultante de una separación sólido-líquido.



Capítulo 3

Potencial zeta y viscosidad de suspensiones coloidales de sílice: Efecto de sales de agua de mar, pH y floculante

Artículo publicado en revista Colloid and Surface A (538) 2018

Autores: Cristian P.Romero, Ricardo I.Jeldres, Gonzalo R.Quezada, Fernando Concha, Pedro G.Toledo.

Título: Zeta potential and viscosity of colloidal silica suspensions: Effect of seawater salts, pH, flocculant, and shear rate.

3.1 Resumen

El efecto de varios electrolitos de agua de mar sobre el potencial zeta y la viscosidad de suspensiones de sílice ha sido estudiado, como función de la concentración de electrolitos, pH, y floculante. Las sales fueron cloruros metálicos alcalinos y alcalino-térreos. La magnitud del potencial zeta negativo de la sílice como función del pH para cationes monovalentes sigue la tendencia $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$, sugiriendo que la adsorción sigue el orden $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. En presencia de cationes divalentes, la magnitud del potencial zeta negativo como función del pH decrece significativamente de acuerdo al orden $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$, sugiriendo que la adsorción sigue el orden $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. Respecto del floculante en solución, resultados de simulaciones moleculares disponibles en la literatura indican que la repulsión entre unidades de acrilato aniónico induce al polímero a adoptar conformaciones terciarias expandidas, sin embargo con cationes esta repulsión es apantallada causando que el polímero se enrolle en conformaciones ovilladas. La adsorción de cationes sobre cadenas de floculante catiónico sigue el comportamiento inverso al de la sílice, estos es, $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$ y $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$. La diferente habilidad de la sílice y el floculante para adsorber cationes conduce a campos de fuerza que crean redes tridimensionales de partículas con resistencias que dependen del catión involucrado. La viscosidad de las suspensiones de sílice formuladas a 0.5M de sal y pH 7 en presencia

de floculante aniónico siguen la tendencia $KI > KCl > NaCl > MgCl_2 > \text{agua}$, y en presencia de floculante catiónico siguen la tendencia $KI < KCl < NaCl < MgCl_2 < \text{agua}$. En presencia de floculante aniónico, el contraión es el mismo tanto para la sílice como para el floculante, conduciendo a una fuerte interacción partícula-floculante, y con ello a suspensiones con alta viscosidad. En presencia de floculante catiónico, el catión es el contraión de la sílice, mientras que el anión es el contraión del floculante, así sus atmosferas iónicas son diferentes, dando lugar a una débil interacción partícula-floculante, y con ello a una suspensión con baja viscosidad. Mientras más alto es el pH, mayor es la repulsión, y menor las viscosidades de las suspensiones formuladas con cualquiera de los dos floculantes.

3.2 Introducción

El uso del agua de mar en forma directa o parcialmente desalada en el procesamiento de minerales se está convirtiendo en la única solución sustentable en regiones con severa aridez [37-41]. La industria minera continua haciendo grandes esfuerzos para cerrar el ciclo del agua, sin embargo, la pérdida de agua en colas frecuentemente excede 0.75 m^3 por cada tonelada de mineral procesado. El uso de agua con variados grados de salinidad requiere mejorar la comprensión actual del impacto de las sales en grandes espesadores donde el agua es separada de los sólidos ricos en sílice, particularmente el *yield stress* o esfuerzo de cedencia y la viscosidad de las suspensiones involucradas. A primera vista, el uso de agua de mar puede parecer ventajoso dado que sus cationes podrían actuar apantallando las cargas negativas en la superficie de las partículas de sílice, facilitando con ellos la formación de flóculos densos que precipitan rápidamente dejando un sobrenadante de agua clarificada. Sin embargo, los sedimentos tienen que ser transportados a los tranques de relave para su disposición final y por tanto, los flóculos formados tienen que ser esponjosos y flexibles para facilitar la operación de clarificación y también el transporte. En ausencia de sales, existe una tecnología basada en floculantes para acelerar el espesamiento [8], sin embargo en presencia de sales, no es fácil anticipar la eficiencia de floculantes tradicionales y, finalmente, su utilidad. Por ejemplo, Wang et al. [42] y Jeldres et al. [43] muestran que el desarrollo de la

sedimentación de pulpas floculadas de caolinita se reduce en soluciones con alta concentración de sal, sin embargo, Ji et al. [44] han mostrado lo contrario, esto es, un mejoramiento en la velocidad de sedimentación cuando la salinidad aumenta. Los iones de agua de mar tienen diferentes grados de hidratación, en presencia de partículas de sílice algunos de estos iones son adsorbidos completamente hidratados, otros solo parcialmente y otros completamente deshidratados, haciendo que cualquier predicción sobre su impacto en coagulación y procesos de floclación resulte muy difícil. La literatura sobre estudios de floclación es extensiva [5,7,10,11,15-17,34,45-51], sin embargo falta un estudio sistemático sobre el efecto de iones de agua de mar en la floclación de partículas de sílice en presencia de floclante catiónico o aniónico. Es útil ordenar los cationes de agua de mar de acuerdo a la serie de Hofmeister [6,33-35,37-45,47-53] desde los cationes pobremente hidratados tales como Cs^+ hasta los fuertemente hidratados, tales como Mg^{2+} , esto es, $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. La lista es parcial y limitada a los cationes de agua de mar que se han estudiado aquí. Los primeros miembros de la serie incrementan la tensión superficial del solvente, disminuyen la solubilidad de moléculas no polares (efecto *salting out*) y disminuyen el orden local de agua, ellos se conocen como destructores de estructura de agua (iones *breaker*), por el contrario, los últimos miembros de la serie incrementan la solubilidad de moléculas polares (efecto *salting in*) e incrementan el orden local del agua, ellos son conocidos como creadores de estructura de agua (iones *maker*) [35,54-56]. En este trabajo, se estudia el comportamiento viscoso de suspensiones de sílice en función de la concentración de floclante, ya sea aniónico o catiónico, en presencia de cationes de agua de mar con naturaleza breaker y maker, a concentraciones tal altas como 0.5 M para aproximar la fuerza iónica del agua de mar. Basados en mediciones de potencial zeta de partículas de sílice y en la conformación del floclante en aguas salinas, se determina la calidad de la floclación, el mecanismo gobernante y la viscosidad resultante.

3.3 Experimentación

3.3.1 Materiales

Las partículas de sílice usadas en este estudio fueron cuarzo molido (Sigma Aldrich), cerca de 99% de pureza, y tamaño de partículas de 0.5-10 μm (aproximadamente. 80% entre 1-5 μm). Se usó agua Mili-Q en todos los experimentos. Con el fin de preparar suspensiones con elevada fuerza iónica, cercana al agua de mar, se adicionaron sales hasta alcanzar un límite máximo de 0.5 M. Se utilizaron en forma independiente dos copolímeros de poliacrilamida para pruebas reológicas. Un floculante con estructura ramificada y alto peso molecular (SNF 60430) obtenido de Minera Esperanza (Antofagasta, Chile) y otro catiónico con estructura lineal y bajo peso molecular obtenido de BO Paper Bio Bio (San Pedro de la Paz, Chile). El pH de las suspensiones resultantes fue ajustado usando HCl (Merck) para llegar a pH 7 o NaOH, CsOH, LiOH, KOH, Mg(OH)₂ y Ca(OH)₂ (Merck) para alcanzar pH 9 en suspensiones con NaCl, CsCl, LiCl, KCl-KI, MgCl₂ y CaCl₂ (Merck) respectivamente.

3.3.2 Métodos

Las mediciones de potencial zeta de suspensiones de sílice en soluciones salinas fueron desarrolladas con un ZetaCompact Zeta9000 (CAD Instruments), un zetameter que usa la técnica de micro-electroforesis. Las mediciones se llevaron a cabo de acuerdo a la concentración y tipo de sal disuelta, a pH 7 y 9, con 0.05% en peso de sílice. Las sales usadas fueron MgCl₂, CaCl₂, LiCl, NaCl, KCl, KI y CsCl a 0.03, 0.1 y 0.3 M.

La viscosidad aparente fue medida con un viscosímetro RV 20 tipo Searle (Haake Co). Las suspensiones de sílica fueron formuladas al 40% en peso con adición de sal hasta una concentración de 0.5 M. El pH fue ajustado a 7 y 9 para retener la condición catiónica y aniónica de cada floculante. Los ensayos fueron desarrollados en forma independiente usando sales de MgCl₂, KCl, KI y NaCl. Después de ajustar el pH, una cantidad incremental de floculante fue adicionada en el rango de 0 a 470 g/ton. Para esto, inicialmente se preparó una solución madre con 0.1 g/L de floculante. Antes de la

medición, cada mezcla fue agitada por un tiempo definido de 40 s para promover la floculación. Como resultado, el viscosímetro entregó las curvas de flujo (esfuerzo de corte vs velocidad de cizalle) y viscosidad (viscosidad vs velocidad de cizalle) en un rango de velocidades entre 0 y 400 s⁻¹. Los resultados reportados en este estudio se reportaron a 200 s⁻¹ ya que este valor corresponde aproximadamente a la velocidad de cizalle típica de las bombas usadas en operaciones mineras para transportar pulpas [57].

La conformación del floculante fue determinada mediante microscopía de luz con un Motorized System Microscope BX61 (Olympus) en muestras de 50 ml de la solución inicial de floculante preparada a 0.1 g/L, a pH 2, 7 y 11, en agua pura y en soluciones con 0.03 M de NaCl.

3.4 Resultados y discusión

3.4.1 Estudio de Potencial zeta de suspensiones de sílice

La sílice es un sólido con grupos silanoles no cargados ($\equiv\text{Si-OH}$) y grupos de ácido silícico cargados ($\equiv\text{Si-O}^-$) en su superficie. La carga negativa superficial de la sílice sobre su punto isoeléctrico ($\text{iep} \sim 2$ [34]) es determinada por la disociación de los grupos silanoles al entrar en contacto con agua. La Figura 3.2 muestra que los iones de carga positiva como los pertenecientes a la serie de metales alcalinos monovalentes, esto es, Cs^+ , K^+ , Na^+ y Li^+ actúan como contraiones sobre la superficie aniónica de la sílice, adsorbiéndose sobre sus sitios negativos y así disminuyendo el valor absoluto del potencial zeta. La Figura 3.1 muestra que cuanto mayor es la concentración del catión menor es el valor absoluto del potencial zeta lo que de acuerdo con Franks [34] aplica a cualquier cation (ver también [35,55-56]). Los resultados aquí concuerdan también con los obtenidos en la determinación experimental de concentración crítica de coagulación, dado que iones que disminuyen más significativamente la magnitud del potencial zeta de partículas de sílice favorecen en un mayor grado la coagulación y consecuente sedimentación de las partículas [6]. La concentración para desencadenar la coagulación sigue la serie directa de Hofmeister $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. La Figura 3.1 muestra que la magnitud del potencial zeta negativo como función del pH, como se espera, sigue la serie inversa de Hofmeister, que es, $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$, sugiriendo que la adsorción de

cationes sobre la superficie de sílice sigue la serie de Hofmeister $Cs^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$. Al principio, es desconcertante que Li^+ , con la mayor densidad de carga de todo el conjunto de cationes monovalentes considerados, no sea el catión que comprima más efectivamente la doble capa eléctrica de la sílice, sino que Cs^+ sea el más efectivo. Las moléculas de agua dentro de la primera capa de hidratación del Li^+ se encuentran tan firmemente ligadas que su densidad de carga superficial efectiva es reducida y con ello su poder de apantallamiento, el resultado es una adsorción baja de Li^+ que ocurre lejos de la superficie.

En presencia de cationes alcalino-térreos, a bajas concentraciones (0.05M), la Figura 3.1 muestra que la magnitud del potencial zeta negativo en función del pH disminuye considerablemente en comparación a los cationes alcalinos, a pH 7 sigue la serie inversa de Hofmeister, es decir, $Mg^{2+} > Ca^{2+}$, sugiriendo que la adsorción de cationes sigue la serie directa de Hofmeister para cationes alcalino-térreos, es decir, $Ca^{2+} > Mg^{2+}$, sin embargo, a pH 9 siguen la serie directa de Hofmeister, es decir, $Mg^{2+} < Ca^{2+}$, sugiriendo que la adsorción de cationes sigue la serie inversa de Hofmeister, es decir, $Ca^{2+} < Mg^{2+}$ (simulaciones moleculares recientes apoyan estos resultados [58]). Estos potenciales zeta notablemente bajos surgen por dos condiciones: (i) Las moléculas de agua enlazadas a iones Mg^{2+} y Ca^{2+} son intercambiadas con las moléculas de agua del seno del fluido a una velocidad mucho menor, respectivamente $10^{-6} - 10^{-5}$ s y 10^{-8} s, que en Li^+ , $10^{-9}-10^{-8}$ s [51] y (ii) incluso si Mg^{2+} y Ca^{2+} fueran completamente hidratados, sus correspondientes densidades de carga serían respectivamente 12.6% y 37.9% mayor en comparación a Li^+ (el porcentaje es obtenido dividiendo la carga neta entre el volumen de los cationes considerando sus radios hidratados). El poder de apantallamiento de Mg^{2+} y Ca^{2+} es notablemente alto, incluso si están fuertemente hidratados. Graždka and Chibowski [17] midieron el potencial zeta de partículas de MnO_2 en presencia de Mg^{2+} y Ca^{2+} , sus resultados muestran la misma tendencia que la sílice aquí, sus valores de potencial zeta siguen la serie inversa de Hofmeister, es decir, $Mg^{2+} > Ca^{2+}$.

Otro resultado interesante surge cuando se comparan los cambios en la curva de potencial zeta versus pH de las suspensiones de sílice medidas en KCl y KI. El catión neutralizante es el mismo pero la atmosfera de contraiones es diferente, pudiendo ser Cl^-

o I⁻. De acuerdo a la Figura 3.1, la magnitud del potencial zeta negativo como función del pH sigue la serie directa de Hofmeister, es decir, I⁻ < Cl⁻, sugiriendo que el carácter más breaker de I⁻ facilita el movimiento de K⁺, en comparación al Cl⁻ que es menos breaker, para alcanzar la superficie de sílice y ser adsorbido en una mayor cantidad.

Los resultados en la Figura 3.1 pueden ser explicados por el concepto “iguales adsorben iguales” (*like adsorbs like*) (ver por ejemplo [34,59]), esto es, superficies con bajo punto isoeléctrico, tal como sílice, preferencialmente adsorben iones débilmente hidratados y superficies con alto punto isoeléctrico preferencialmente adsorben iones bien hidratados. Comparada con alúmina que tiene un alto punto isoeléctrico y por tanto se comporta como un constructor de estructura de agua, superficie maker, la sílice se comporta como una superficie breaker. En la Figura 3.2 se muestra una representación esquemática de la adsorción de cationes de la serie de metales alcalinos sobre sílice, los cationes fuertemente hidratados son adsorbidos débilmente y lejos de la superficie de la sílice, mientras que los cationes mínimamente solvatados o incluso no solvatados son adsorbidos en grandes cantidades y muy cerca de la superficie de la sílice. De acuerdo con estos resultados, los iones breaker tienen mayor capacidad que los iones maker para cubrir la superficie de la sílice y por tanto para reducir el valor absoluto del potencial zeta para pH > iep. De la Figura 3.1 también se sigue que entre iones makers, los que presentan mayor capacidad de apantallamiento son los que poseen mayor carga. Esto último es confirmado por la tendencia seguida por el potencial eléctrico en la superficie de sílice en soluciones con iones maker, esto es, Al³⁺ > Mg²⁺ > Na⁺, lo cual ha sido determinado a partir de mediciones directas de fuerza entre superficies de sílice mediante microscopía de fuerza atómica [5,10,45].

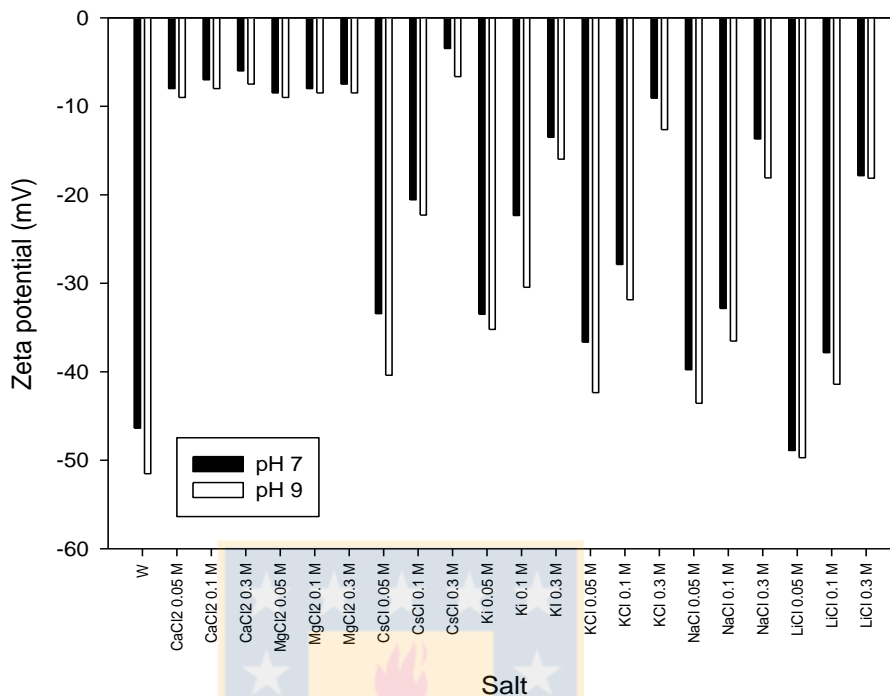


Figura. 3.1. Potencial zeta de sílice en agua pura y en agua con sal a pH 7 y 9. Concentraciones de sal 0.05, 0.1 y 0.3 M. La concentración de sal aumenta de derecha a izquierda para cada catión. Los contraiones son Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} . Fuente: elaboración personal.

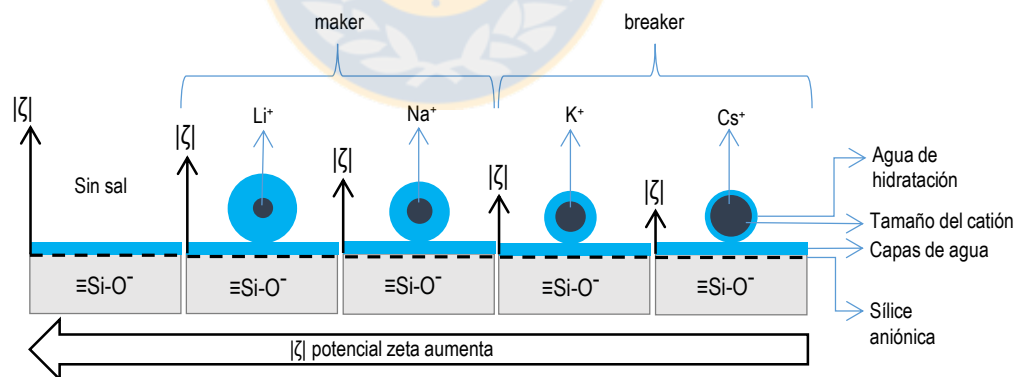
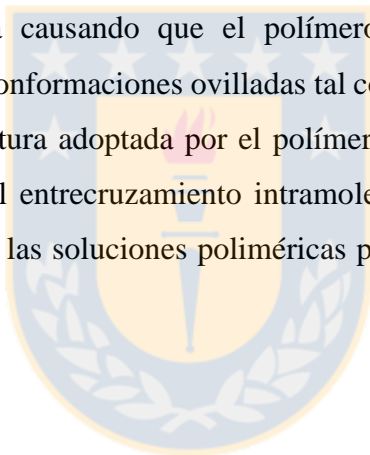


Figura. 3.2. Representación esquemática de la adsorción de cationes desde las series de metales alcalinos monovalentes (cloruros) sobre sílice. En cada caso la magnitud del potencial zeta es ilustrada por la flecha negra a la izquierda de cada cuadro. Fuente: elaboración personal.

3.4.2 Conformación del floculante

La Figura 3.3 muestra la conformación molecular de cadenas de poliácridamida parcialmente hidrolizadas en soluciones acuosas a diferentes pHs con y sin sal. La

repulsión electrostática entre unidades de acrilato aniónico presentes en las cadenas de poliacrilamida a medida que crece el pH en ausencia de sal (NaOH es electrolito soporte) provoca que el polímero adopte diversas y complejas conformaciones terciarias expandidas tal como se muestra en las Figuras 3.3a a 3.3c. Sin embargo, es interesante notar que la expansión mostrada en la Figura 3.3c es limitada debido a la alta concentración de NaOH utilizado para elevar el pH hasta 11. El comportamiento de la poliacrilamida en solución es conocido, por ejemplo Zeynali y Rabii [60] mostraron que la viscosidad reducida aumenta con el pH (hidrolisis con NaOH) hasta alcanzar un débil máximo y luego decae suavemente; el máximo es consistente con la conformación extendida en la Figura 3.3b y el decaimiento con la extensión restringida en la Figura 3.3c. Por otra parte, en presencia de cationes (NaCl 0.03 M), a medida que el pH aumenta, la repulsión es apantallada causando que el polímero se enrolle formado estructuras compactas que adoptan conformaciones ovilladas tal como se muestra en las Figuras 3.3d a 3.3f [61-62]. La estructura adoptada por el polímero HPAM depende algo del catión involucrado y mucho del entrecruzamiento intramolecular. Así, estructuras extendidas mejoran la viscosidad de las soluciones poliméricas pero podrían ser demasiado iónicas para ciertas aplicaciones.



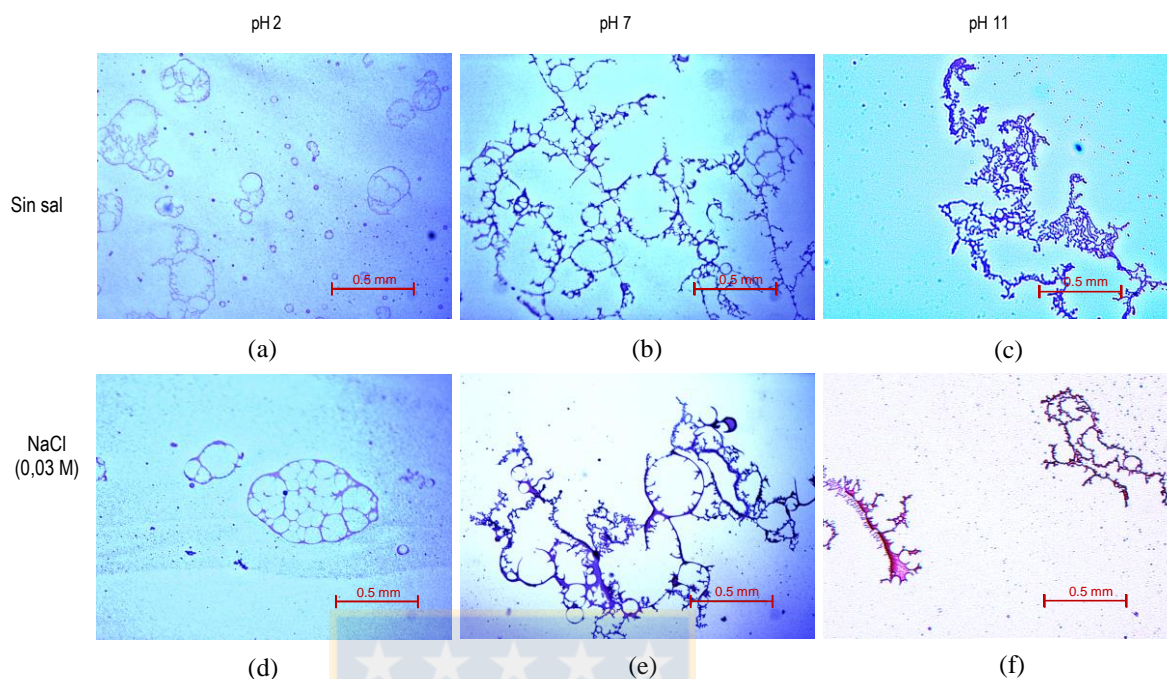


Figura. 3.3. Microfotografías con zoom óptico de 4x a pH 2, 7 y 11 con flocculante aniónico en agua destilada (a) a (c) y en presencia de 0.03 M de NaCl (d) a (f). Fuente: elaboración personal.

3.4.3 Adsorción de cationes sobre el flocculante

La Figura 3.4 muestra resultados de simulación de dinámica molecular de la adsorción de cationes metálicos alcalinos y alcalino-térreos sobre poliacrilamida aniónica, el flocculante de este estudio.

Los resultados en la Figura 3.4 no apoyan la suposición común de que cationes metálicos alcalino-térreos neutralizan flocculantes basados en poliacrilamida de manera más efectiva que los cationes metálicos alcalinos. La adsorción de cationes sigue el orden $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ con Li^+ adsorbiéndose en mayor cantidad que Cs^+ , y $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+}$ con Mg^{2+} adsorbiéndose en cantidades menores que Sr^{2+} y en una segunda capa lejos del polímero, con la adsorción de $\text{K}^+ \sim \text{Mg}^{2+}$. Agradecemos a Gonzalo Quezada por permitirnos usar esta información antes de ser publicada. El coeficiente de difusión de las cadenas de poliacrilamida es mayor en agua pura que en agua con sal [63]. Los cationes influyen en el ordenamiento de la estructura del agua y en la orientación de sus dipolos, lo que ralentiza el movimiento del agua, de los iones y particularmente el desplazamiento

de las cadenas de poliacrilamida. Los cationes divalentes son makers fuertes y son los que más limitan la difusión de las cadenas poliméricas.

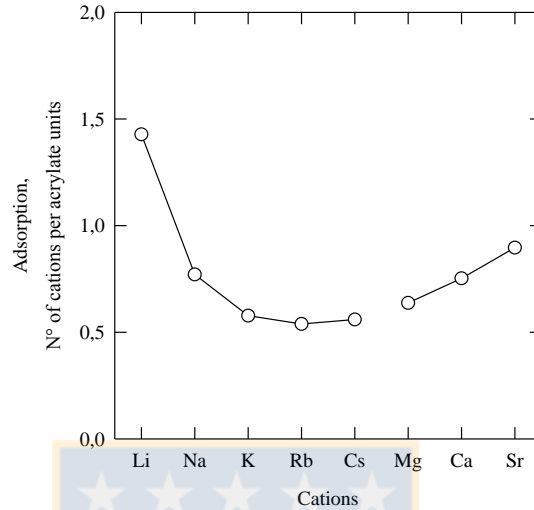


Figura. 3.4. Adsorción de cationes metálicos alcalinos y alcalino-térreos sobre poliacrilamida aniónica mediante simulación en dinámica molecular a pH 7 [63]. El Mg^{2+} es siempre hidratado, por lo que su adsorción sobre los acrilatos ocurre solamente en una segunda capa.

3.4.4 Viscosidad

La Figura 3.5 muestra el comportamiento de la viscosidad de suspensiones de sílice formuladas en sales de agua de mar alcalinas y alcalino-térreas, a pH 7 y 9 y aumentando la dosis de floculante catiónico y aniónico a una velocidad de corte de 200 s^{-1} . En ausencia de floculante, la viscosidad aparente de las suspensiones varía dependiendo del tipo de sal disuelta. Sabemos que las sales maker aumentan la viscosidad y que las breaker la reducen [32,33,53]. El enlazamiento y el apantallamiento de cargas por medio de cationes en la interface sílice/agua favorece la coagulación debido a las siempre presentes fuerzas de van der Waals [5-7,10-11,15,17,20,34,45,47,64-66], que en la escala macroscópica se reflejan como una viscosidad mejorada. Si bien este impacto sobre la viscosidad es real, es mucho menor comparado con el aumento de viscosidad obtenido en presencia de floculante, ya sea catiónico o aniónico. En general, la viscosidad de suspensiones con y sin sal aumenta conforme aumenta la dosis de floculante, sin importar si es catiónico o aniónico. La Figura 3.5 muestra que el floculante en pequeñas dosis ($< 200 \text{ g/ton}$) causa un rápido aumento de la viscosidad, pero aumentos sucesivos por sobre

esta dosis (> 200 g/ton) no aumentan la viscosidad significativamente, todo lo contrario más bien permanece constante. Tal vez lo más notable en la Figura 3.5 es que en presencia de floculante catiónico la viscosidad de las suspensiones de sílice es siempre mayor en agua que en agua con sal, a pH 7 y a pH 9, y que en presencia de floculante aniónico la viscosidad de las suspensiones es siempre menor en agua que en agua con sal, a pH 7 y a pH 9.

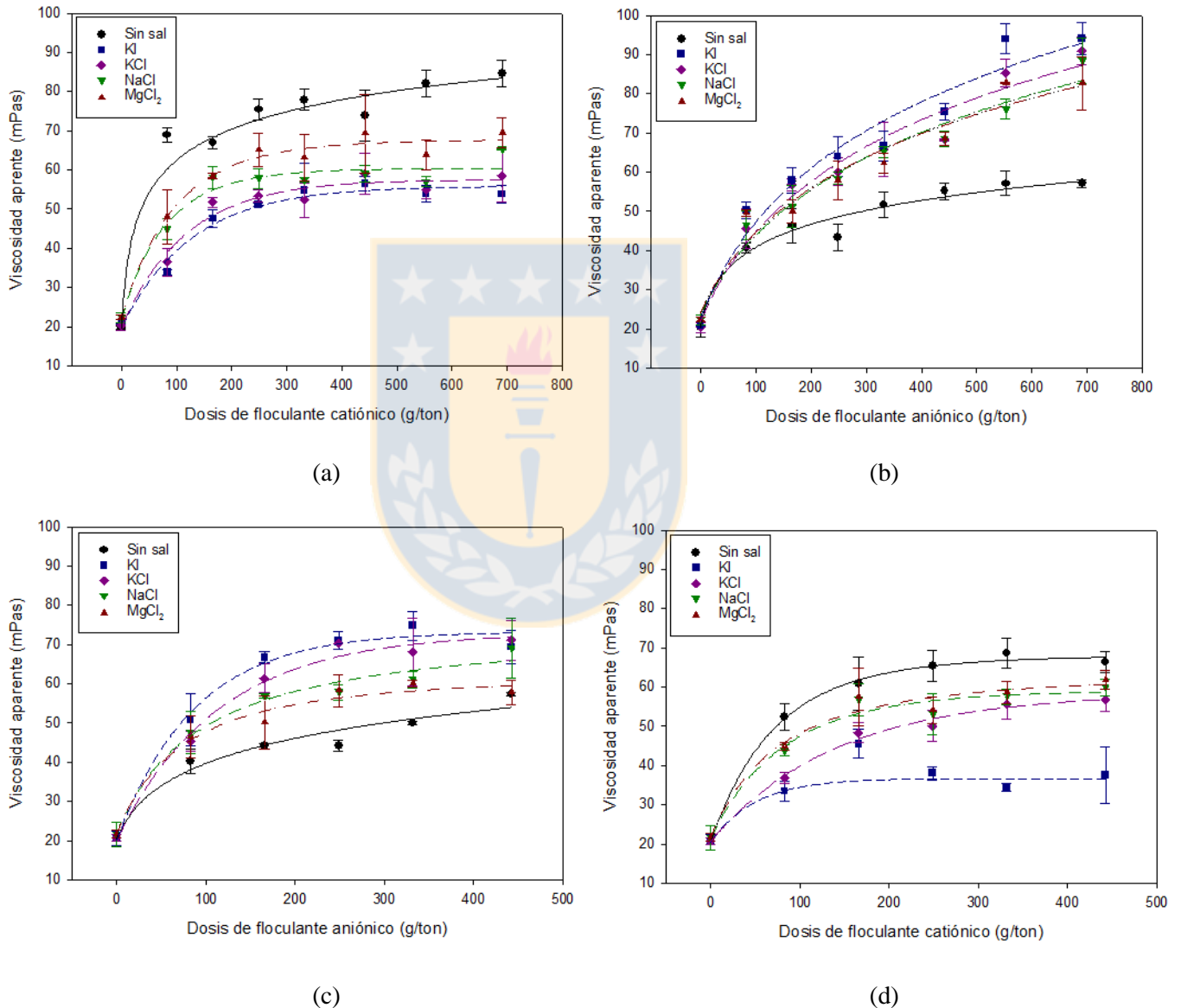


Figura. 3.5 Viscosidad de suspensiones de sílice formuladas al 40% en peso, a velocidad de corte de 200 s^{-1} y en función de la dosis de floculante (aniónico o catiónico) y tipo de sal disuelta. Las Figuras (a) y (b) están formuladas a pH 7 mientras (c) y (d) a pH 9. Fuente: elaboración personal.

3.5 Discusión

La muestra que en presencia de floculante aniónico, la viscosidad aumenta con la adición de electrolitos de acuerdo a la serie directa de Hofmeister $K^+(I^-) > K^+(Cl^-) > Na^+ > Mg^{2+}$. La Figura 3.5 también muestra que en presencia de floculante catiónico, la viscosidad disminuye con la adición de electrolitos de acuerdo a la serie inversa de Hofmeister $Mg^{2+} > Na^+ > K^+(Cl^-) > K^+(I^-)$. En presencia de floculante aniónico el contraion es el mismo tanto para las partículas de sílice como para las moléculas de floculante y por lo tanto sus atmósferas iónicas son similares dando lugar a una efectiva interacción partícula-catión-floculante que a la vez da origen a la formación de aglomerados resistentes a la deformación [8,18]. Se infiere que la red tridimensional que se forma es responsable por el mayor comportamiento viscoso de las suspensiones en comparación a las suspensiones sin electrolito. En presencia de floculante catiónico, el catión de la sal es el contraion de las partículas de sílice mientras el anión de la sal es el contraion de las moléculas de floculante. En este caso, las atmósferas iónicas son diferentes y por lo tanto producen una débil interacción partícula-floculante. Se deduce que no se forma ninguna red de partículas y que si se formara sería extremadamente frágil ya que la viscosidad es menor que en agua pura.

Las diferencias en viscosidad para las suspensiones de sílice con diferentes sales también pueden ser explicadas de la siguiente forma. En presencia de floculante aniónico, la viscosidad de las suspensiones sigue el orden $K^+ > Na^+$; por un lado, sabemos a partir de las mediciones de potencial zeta que Na^+ se adsorbe menos que K^+ sobre las partículas de sílice y por otro lado sabemos a partir de estudios de simulación molecular que Na^+ se adsorbe más que K^+ sobre las moléculas de floculante. Claramente, la repulsión electrostática es mayor en presencia de Na^+ que K^+ . Estas evidencias sugieren la formación de una red tridimensional de partículas tanto en presencia de Na^+ como de K^+ , solo que en presencia de K^+ la red es más resistente y por lo tanto la suspensión es más viscosa. También en presencia de floculante aniónico, la viscosidad de las suspensiones sigue el orden $KI > KCl$, lo que significa que la red de partículas formadas es algo más resistente en presencia de KI que de KCl . La explicación descansa en el papel que juega el co-ión I^- , que es un breaker más fuerte que el Cl^- y por lo tanto facilita el transporte de K^+ a través de la solución y de este modo su adsorción sobre las partículas de sílice y moléculas de floculante. Esta

mayor neutralización conduce a un mayor potencial de coagulación que se traduce en una mayor viscosidad en KI que en KCl. Finalmente, también en presencia de floculante aniónico, la viscosidad de suspensiones en presencia de Mg^{2+} es menor que en todas las otras sales estudiadas. En el caso de Mg^{2+} el muy bajo potencial zeta que imprime en partículas de sílice (ver Figura 3.1) sugiere mayor adsorción de Mg^{2+} sobre sílice, pero los estudios de simulación molecular muestran que la adsorción de Mg^{2+} sobre el floculante ocurre en una segunda capa lejos de los sitios aniónicos del polímero y es tan baja como en presencia de Na^+ y K^+ , por lo tanto la red de partículas formadas en Mg^{2+} es la más débil debido a la repulsión electrostática, aunque su viscosidad es todavía mayor que en agua pura.

En presencia de floculante catiónico y diferentes sales de cloruros hay un factor en común, el Cl^- apantalla la carga positiva sobre las moléculas de floculante muy efectivamente en particular debido a que el polímero usado es de bajo peso molecular. Bajo estas condiciones, las moléculas de floculante altamente neutralizadas son reconfiguradas en tiempos muy cortos enrollándose en sí mismas perdiendo su habilidad para flocular partículas de sílice. La viscosidad en presencia de NaCl es mayor que en presencia de KCl simplemente porque de acuerdo al potencial zeta Na^+ se adsorbe en menor grado que K^+ y por lo tanto la fuerza coulombica atractiva entre la sílice y el floculante aunque débil es algo mayor en Na^+ que en K^+ . En presencia de $MgCl_2$ la viscosidad es mayor en comparación a las otras sales, con el floculante altamente neutralizado y por tanto menos activo en floculación, las partículas de sílice, altamente apantalladas por Mg^{2+} , son las involucradas en un proceso de coagulación que contribuye a la viscosidad medida y presentada en las Figuras 3.5a y 3.5c.

La descripción detallada hasta aquí no debe pasar por alto la validez de la regla general de “igual adsorbe igual”, que una vez más es verificada experimentalmente. La Figura 3.6 muestra un dibujo esquemático de la interacción entre partículas de sílice y moléculas de floculante mediada por cloruros de la serie de metales alcalinos en función del potencial zeta y conformación del floculante. La débil interacción partícula-floculante en presencia de sales ilustrada en la Figura 3.6a representa el proceso de floculación vía parche electrostático y la fuerte interacción partícula-catión-floculante en presencia de sales

ilustrada en la Figura 3.6b representa el mecanismo de floculación vía puente de sal [8,18,67]. En ausencia de sales, la atracción electrostática que domina la interacción en la Figura 3.6a facilita la formación de puentes H, que adicionalmente refuerzan la resistencia de la red de partículas formada, mientras la repulsión electrostática que domina la interacción mostrada en la Figura 3.6b previene la formación de tales enlaces. Esto explica los resultados en la Figura 3.5 que muestran que en agua sin sal la viscosidad de suspensiones de sílice en presencia de floculante catiónico (de bajo peso molecular) es mayor que en presencia de floculante aniónico (de alto peso molecular). Sin embargo, la adición de sal debilita la atracción electrostática en la Figura 3.6a, disminuye la aproximación partícula-floculante y dificulta la formación de puentes H, el resultado de la adición de sal es una disminución de la viscosidad tal como se muestra en la Figura 3.5. En contraste, la adición de sal reduce la repulsión electrostática en el caso presentado en la Figura 3.6b, en donde la aproximación partícula-floculante facilita la formación de puentes H, y por tanto el efecto de la sal es un aumento de la viscosidad tal como muestra la Figura 3.5.

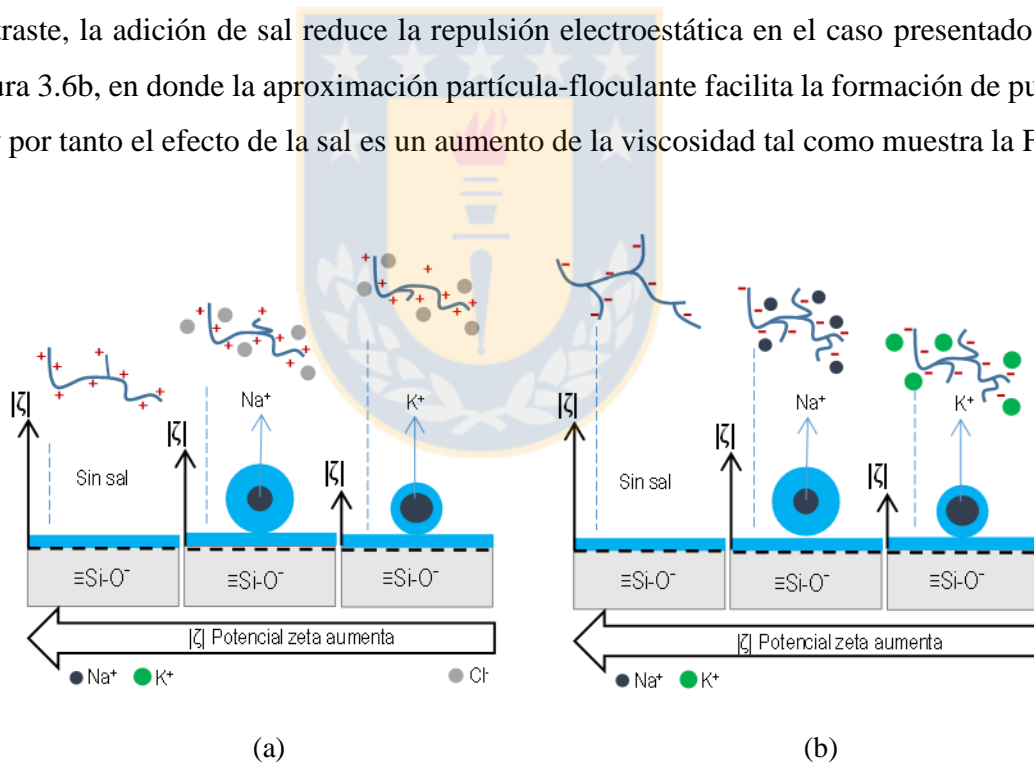


Figura. 3.6. Representación esquemática de la interacción entre sílice y floculante, ya sea catiónico o aniónico, en presencia de cloruros de la serie de metales alcalinos en función del potencial zeta de la sílice y la conformación adoptada por el floculante: (a) para un floculante catiónico, y (b) para un floculante aniónico. Fuente: elaboración personal.

La Figura 3.7 muestra una representación esquemática del efecto de los cationes de agua de mar tanto en la estructura local del agua como en la conformación adoptada por un floculante aniónico. Los iones considerados en orden creciente de hidratación son $K^+ < Na^+ < Mg^{2+}$. El Mg^{2+} apantalla fuertemente a la sílice pero muy poco al floculante, así la repulsión eléctrica resultante debilita la interacción; en adición, el Mg^{2+} rigidiza la estructura del agua que lo rodea haciendo que la aproximación del floculante a la superficie de la sílice incluso sea más difícil. El Na^+ apantalla débilmente a la sílice, pero fuertemente al floculante, de nuevo la repulsión eléctrica debilita la interacción, aunque no tanto como en el caso del Mg^{2+} , porque el ordenamiento del agua por el efecto maker del Na^+ es mucho menor que el del Mg^{2+} . Finalmente, K^+ apantalla más a la sílice que al Na^+ , pero menos que Mg^{2+} , y al floculante mucho menos que el Na^+ , pero un poco más que Mg^{2+} , este apantallamiento tanto de la sílice como del floculante da lugar a una fuerte interacción del tipo que subyace en puentes de sal. El K^+ , es un destructor de la estructura del agua y por tanto facilita el tránsito del floculante a las superficies de la sílice.

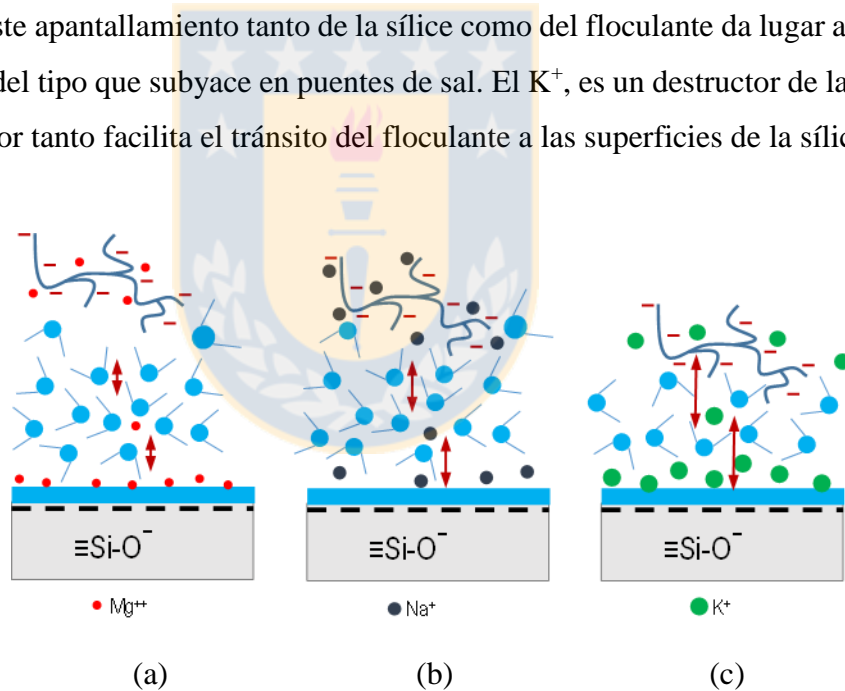


Figura. 3.7. Representación esquemática del efecto de cationes de agua de mar sobre la estructura local de agua y sobre la conformación adoptada por un floculante aniónico. Los iones considerados en orden creciente de hidratación son $K^+ < Na^+ < Mg^{2+}$. La afinidad partícula-floculante se representa por flechas rojas. Fuente: elaboración personal.

3.6 Conclusiones

La distinta cobertura de cationes de sílice y floculante en suspensiones y el apantallamiento incompleto de sus cargas superficiales producen campos de fuerza que empujan a las partículas a formar redes tridimensionales con resistencia que depende del tipo de catión y pH. La viscosidad de las suspensiones de sílice formuladas a 0.5 M de sal con floculante aniónico sigue la tendencia $KI > KCl > NaCl > MgCl_2 > \text{agua}$, mientras que con floculante catiónico sigue la serie inversa $KI < KCl < NaCl < MgCl_2 < \text{agua}$. La tendencia es la misma a pH 7 y 9 aunque a mayores pH las viscosidades son menores. En presencia de un floculante aniónico, el contraión es el mismo para la sílice y el floculante y por consiguiente la similitud en sus atmósferas promueve fuertes interacciones partícula-floculante mediadas por los contraiones, este mecanismo de puente produce suspensiones floculadas que son más viscosas en aguas salinas que en aguas frescas. Los cationes destructores de la estructura del agua facilitan el transporte y maximizan la interacción partícula-floculante. En el caso de un floculante catiónico, el catión de la sal es el contraión de las partículas de sílice y el anión de la sal es el contraión de las moléculas de floculante, esta disimilitud en las atmósferas da lugar a una débil interacción floculante-partícula, que produce suspensiones con menor viscosidad en aguas salinas que en aguas frescas. Si el floculante catiónico es de bajo peso molecular, como en este trabajo, los aniones destructores de estructura de agua causan que el polímero adopte una conformación ovillada, lo que restringe su contribución a la floculación a un simple mecanismo de parche electrostático. A medida que aumenta el pH, aumenta la repulsión, y disminuye la viscosidad de las suspensiones formuladas ya sean con floculante aniónico o catiónico.

Floculación de suspensiones coloidales de sílice: Efecto de sales de agua de mar y pH sobre la cinética de crecimiento de flóculos y sedimentación

4.1 Resumen

El impacto de electrolitos sobre la conformación de poliacrilamida (PAM) aniónica, la velocidad de sedimentación, la turbidez y la cinética de floculación de suspensiones de sílice es estudiado variando la concentración de sal, pH y dosis de floculante. Las sales estudiadas son CaCl_2 , MgCl_2 , NaCl , LiCl , conocidas como sales maker y KCl , KI , y CsCl conocidas como sales breaker. Microfotografías indican que en ausencia de partículas de sílice, a mayor pH y concentración de sal, se reduce considerablemente la extensión del floculante. Sin embargo, tal condición desaparece parcialmente en presencia de partículas de sílice, aún a 0.5 M de NaCl . En ausencia de floculante, las suspensiones de sílice revelan una mayor tasa de sedimentación y a la vez una menor turbidez en el orden $\text{KCl} > \text{LiCl}$ (grupo monovalente) y $\text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2$ (grupo divalente). Para suspensiones floculadas a una concentración de sal de 0.5 M y a pH 7, independiente del tipo de sal disuelta, cuando aumenta la tasa de sedimentación también aumenta la turbidez, obteniéndose un máximo en turbidez cuando la velocidad de sedimentación es máxima. En este escenario, en la serie monovalente analizada se obtiene mayor tasa de sedimentación y mayor turbidez en el orden $\text{LiCl} > \text{KCl}$. La adición de sales de CaCl_2 y MgCl_2 conduce a mayores tasas de sedimentación (en relación al grupo monovalente), sin embargo, los valores de turbidez son similares a los reportados para LiCl y KCl . La cinética de agregación de partículas de sílice en función del tipo de sal disuelta y concentración de sal, 0.05-0.5M, a pH 7 y con 90 g/Ton de PAM aniónica revela una correlación directa entre tamaño de flóculos y potencial zeta. Finalmente, el tamaño de los flóculos es mayor en presencia de cationes divalentes que cationes monovalentes.

4.2 Introducción

La separación de partículas pequeñas de un medio líquido puede ser muy compleja y difícil de controlar; la cuestión es de gran importancia porque es una etapa fundamental en muchas aplicaciones industriales, por ejemplo, en la minería, la extracción de petróleo, la celulosa y la producción de papel, la purificación de agua, el tratamiento de aguas residuales y la preparación industrial de alimentos. Particularmente en la minería, la escasez de agua estimula fuertemente la recuperación en grandes espesadores y para su reciclaje. En épocas recientes, esta operación de separación es tan central como la flotación, ya que los espesantes no pueden hacer frente a volúmenes crecientes de material, cantidades crecientes de finos en el mineral de alimentación a las plantas y aguas más salinas; en algunos casos, el procesamiento directo del agua de mar está involucrado. A veces, las limitaciones en los espesadores obligan a tomar la decisión drástica de detener el funcionamiento de las plantas. Para una separación eficiente, es necesario promover la agregación de partículas para formar estructuras más grandes que puedan sedimentar por efectos gravitacionales [véase, por ejemplo, Refs. 68-73]. Esto puede estimularse de diferentes maneras, ya sea añadiendo sales y pequeñas partículas desestabilizadoras o manipulando el pH del medio; aunque el método más tradicional y generalmente el más eficaz es añadir un floculante, es decir, macromoléculas grandes capaces de adherirse a partículas suspendidas para formar agregados o flóculos muy rápidamente. De hecho, las características de estos agregados y su tamaño, estructura y resistencia a la rotura determinan directamente la eficiencia de la separación, incluida la velocidad de sedimentación, la calidad del agua recuperada y las propiedades reológicas y mecánicas del sedimento resultante [74]. Por esta razón, en los últimos años se ha hecho hincapié en estudiar directamente la floculación examinando las características de los agregados con técnicas de dispersión de luz en función del peso molecular, densidad de carga y distribución del floculante, pH y temperatura, dosificación del floculante, velocidad de corte y así sucesivamente. [75-82].

El propósito aquí es estudiar mediante microfotografías, pruebas de sedimentación y cinéticas de crecimiento de agregados de sílice, el efecto de diferentes sales constructoras de estructura del agua (conocidas como sales *maker*) y destructoras

(conocidas como sales *breaker*) sobre la mecánica de floculación de suspensiones coloidales de sílice en presencia de altas concentraciones de sal, 0.5M para aproximar la fuerza iónica del agua de mar.

4.3 Experimentación

4.3.1 Materiales

Las partículas de sílice usadas en este estudio fueron cuarzo molido (Sigma Aldrich) con cerca del 99% de pureza, con un diámetro volumétrico promedio cercano a 5 μm y un punto isoeléctrico igual a 3.3 (determinado por la técnica de streaming potential). Agua Milli-Q se usó en todos los experimentos. Con el objetivo de preparar suspensiones a elevada fuerza iónica, cercana al agua de mar, se adicionó sal hasta alcanzar una concentración de 0.5 M. Un polímero aniónico de alto peso molecular (SNF 60430, 10^8 g/mol) donado por Minera Esperanza (Antofagasta, Chile) se usó como floculante para todos los ensayos. El pH de las suspensiones resultantes se ajustó con NaOH, CsOH, LiOH, KOH, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Merck) para alcanzar pH 7 en suspensiones con NaCl, CsCl, LiCl, KCl-KI, MgCl_2 y CaCl_2 (Merck), respectivamente.

4.3.2 Métodos

La conformación del floculante se determinó mediante microscopía de luz con un Motorized System Microscope BX61 (Olympus). Para este propósito se preparó una solución inicial de floculante a 0.1 g/L, a pH 7 y 11, en soluciones con agua pura y en agua con sal a 0.03 M de NaCl. La conformación del floculante en una suspensión de partículas de sílice se determinó tomando muestras de suspensiones preparadas al 20% en peso con 0.5 M de NaCl y 10 g/ton de floculante a pH 7 y 11.

Las pruebas de velocidad de sedimentación se realizaron con suspensiones de sílice formuladas al 20% en peso, variando el tipo de sal disuelta (MgCl_2 , CaCl_2 , KCl, LiCl) y ajustando el pH a 7. En esta fase del estudio solo fueron consideradas las sales monovalentes de KCl y LiCl debido a su fuerte naturaleza breaker y maker,

respectivamente. Para promover la mezcla y la turbulencia de una manera controlada se utilizó el método del émbolo, que consiste en un disco perforado unido a una varilla, la herramienta se desplazó hacia arriba y hacia abajo cuatro veces durante un período de 6 segundos cada vez. El proceso de sedimentación se determinó siguiendo el descenso de la interfaz sólido-líquido. La velocidad inicial de sedimentación corresponde al cambio en la altura de la interfaz asociada a los primeros segundos. Los experimentos fueron evaluados en función de la dosis de floculante (0, 5, 50 y 136 g/ton). Finalmente, para cada prueba se registró la turbidez después de 24 horas de iniciada la sedimentación, tiempo en el cual no se detectaron cambios en la altura del sedimento lo que permitió evaluar apropiadamente el efecto del tipo de sal disuelta y dosis de floculante sobre la calidad del agua recuperada o sobrenadante. El promedio de al menos tres mediciones se calculó para cada muestra.

La dinámica de floculación de partículas de sílice fue monitoreada en un equipo Malvern Mastersizer 3000 (Malvern Instruments) que opera en base a dispersión de luz. Las suspensiones preparadas al 0.13% en peso fueron acondicionadas a pH 7. Con el objetivo de estudiar el efecto de la concentración de sal sobre la cinética de floculación, se agregó un tipo de sal ($MgCl_2$, $CaCl_2$, $NaCl$, KCl , $LiCl$) hasta alcanzar una concentración de 0.05 y 0.5 M. Posteriormente se pasó la muestra por un sistema de ultrasonido y se agregó inmediatamente el floculante en una dosis fija de 90 g/ton. La suspensión fue medida por reciclo continuo a través de la celda de muestreo del instrumento. El promedio de al menos tres mediciones se calculó para cada muestra.

4.4 Resultados y discusión

4.4.1 Estudio de microfotografías de suspensiones floculadas

De acuerdo a lo mostrado en la Figura 3.3 resulta válido esperar que un floculante se enrolle parcial o totalmente si se encuentra inmerso en una suspensión de sílice a una concentración de sal tan alta como 0.5 M y un elevado pH, por ejemplo 11-12 típico de operaciones mineras, lo que permite pensar en un posible mecanismo de floculación gobernado por parches electrostáticos (ver Figura 2.12, Capítulo 2). Sin embargo, en la

Figura 4.1, tanto a pH 7 como a pH 11 la disposición estructural del floculante es estirada en medios altamente salinos (0.5 M), tal como sucede en sistemas libres de sal (ver Figura 3.3b). Tanto en la Figura 3.3 como en la Figura 4.1 se muestra que a pesar de la ínfima dosis de floculante que se adiciona, 5-10 g/ton, este logra distribuirse en todo el volumen de control, actuando como una red efectiva que logra entrar en contacto con la mayor parte del material particulado que se encuentra disperso en el medio (Figura 4.1).

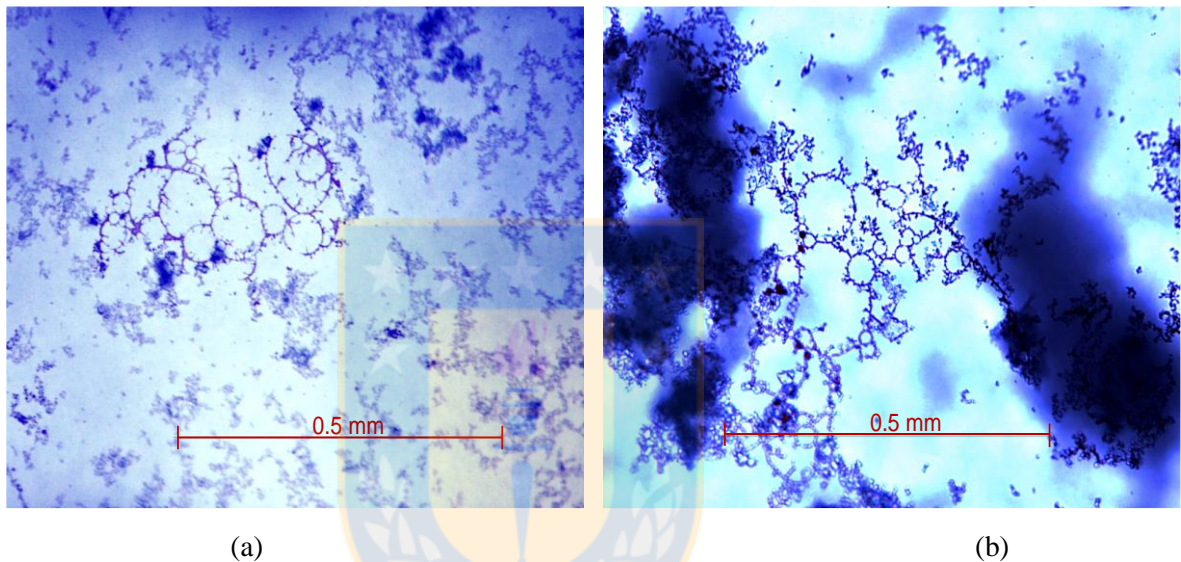


Figura. 4.1. Microfotografías de suspensiones de sílice al 20% en peso y 0.5M NaCl, con zoom óptico de 10x, (a) pH 7, floculante aniónico (10 ppm), (b) pH 11, floculante aniónico (10 ppm). Fuente: elaboración personal.

Que el floculante no se enrolle sugiere que la gran cantidad de cationes Na^+ presentes prefiere la sílice y no el floculante. Si bien la sílice y el floculante se ionizan, la sílice lo hace en mucho mayor extensión. La densidad de sitios cargados en la sílice, grupos silanol desprotonados $-\text{Si-O}^-$, es mucho mayor que los grupos cargados en el floculante, grupos acrilato que incluyen un grupo carboxilato $-\text{COO}^-$, que representan como máximo un 30% del polímero [26,83-84]. Por esta razón el floculante se mantiene extendido.

En la Figura 4.1 se muestra que el floculante se distribuye ampliamente en la solución de NaCl y que toma contacto con diversas partículas de sílice. Las interacciones entre grupos funcionales del floculante conducen a enrollamientos locales de corto rango,

posiblemente como resultados de dos interacciones no covalentes, esto es, puentes hidrógeno ($\text{R-COO}^- \cdots \text{H}_2\text{N-R}$) e interacciones electroestáticas ($\text{R-COO}^- \cdots \text{H}_3\text{N-R}$), siendo estas interacciones análogas a las que gobiernan la estabilización en proteínas [85]. La interacción del floculante con la sílice también es del tipo puente hidrógeno pero fundamentalmente del tipo puentes de sal entre la sílice y el floculante mediados por cationes. Estas interacciones dan origen al mecanismo de puentes poliméricos aun cuando la concentración de sal sea muy alta.

4.4.2 Sedimentación de suspensiones floculadas de sílice

En las Tablas 4.1 y 4.2 se muestra la sensibilidad de la velocidad de sedimentación y la turbidez del fluido residual (posterior a la sedimentación), respectivamente, cuando varía el tipo de sal disuelta en suspensiones de sílice formuladas a pH 7 y en ausencia de floculante. Los resultados indican que bajo esta condición, las suspensiones de sílice que contienen electrolitos con igual carga eléctrica, es decir, monovalentes (K^+ y Li^+) o divalentes (Ca^{2+} y Mg^{2+}), manifiestan mayor velocidad de sedimentación, y menor turbidez del fluido residual, cuando el electrolito disuelto exhibe menor capacidad creadora de estructura de agua ($\text{K}^+ > \text{Li}^+$ y $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$) [33,86].

Cabe destacar que en este estudio solamente se ha considerado KCl y LiCl, ya que el K^+ y el Li^+ representan electrolitos con fuerte naturaleza breaker y maker, respectivamente. En la serie monovalente de la Tabla 4.1, compuesta por KCl y LiCl, se aprecia que la suspensión que contiene K^+ sedimenta más rápido que cuando el electrolito presente es Li^+ . Los resultados son consistentes al considerar el estudio de potencial zeta presentado en la Figura 3.1 (Capítulo 3). El ion K^+ al ser menos hidratado que el Na^+ [51] se adsorbe en un mayor grado sobre la superficie de sílice, lo cual desencadena un fenómeno superficial que favorece el mayor apantallamiento de la carga negativa de la sílice. Una mayor reducción de la carga eléctrica hace que se reduzca la repulsión electroestática entre partículas de sílice, conduciendo a un mayor grado de coagulación entre las partículas inicialmente dispersas [6]. De este modo, coágulos con mayor tamaño se vuelven más propensos a sedimentar por gravedad.

Estudios previos revelan que la viscosidad del solvente se correlaciona con el grado de hidratación de los cationes [33,53,86], es decir, el agua es menos viscosa cuando el electrolito presente es K^+ en vez de Li^+ , lo cual representa un argumento robusto para justificar la mayor velocidad de sedimentación de agregados de sílice cuando la solución presenta KCl en lugar de LiCl. Según muestra la Tabla 4.1, para suspensiones de sílice con presencia de $MgCl_2$ y $CaCl_2$, se extiende el argumento expuesto anteriormente, puesto que el Mg^{2+} corresponde a un electrolito con mayor naturaleza *maker* que el Ca^{2+} [33,53,86], lo que hace que los agregados de sílice sientan mayor resistencia a sedimentar en un medio con presencia de $MgCl_2$ que con $CaCl_2$. Así mismo, suspensiones de sílice con Mg^{2+} , presentan un potencial zeta levemente mayor en magnitud que con Ca^{2+} (ver Figura 3.1, Capítulo 3), lo cual sugiere que un sistema con $MgCl_2$ es más disperso o con menor grado de coagulación que con $CaCl_2$, dificultando en este sentido la sedimentación gravitacional.

En general, los resultados reportados en la Tabla 4.1 sugieren que una mayor o menor viscosidad del solvente (impuesta por el tipo de sal disuelta) condiciona la tasa de sedimentación de suspensiones de sílice sin floculante. Como es sabido a partir de la ley de Stokes, un medio con menor viscosidad favorece la velocidad de descenso de los flóculos, por lo que bajo esta premisa una mayor velocidad de sedimentación para el sistema con KCl era esperable debido a su naturaleza *breaker*, en contraste con la naturaleza *maker* del LiCl que aumenta la rigidez del agua. En este contexto, el modelo de Stokes aplica, ya que los agregados de sílice pueden aproximarse por conjuntos esféricos. Sin embargo, el modelo de Stokes no puede ser aplicado a los sistemas floculados, en donde la irregularidad, la permeabilidad y la porosidad de los flóculos son importantes.

En la Tabla 4.2 en primer lugar se distingue una elevada turbidez para una suspensión de sílice sin presencia de sal. La causa de este comportamiento se debe a la excesiva repulsión electrostática entre partículas de sílice, la que al no ser eliminada producto de la baja cantidad de contraiones presentes en el sistema hace que la suspensión se resista a sedimentar. Resultados similares han sido detectados en trabajo previos [36,52]. En la Tabla 4.2 también se aprecia que para la serie monovalente, esto es, para

KCl y LiCl, la turbidez es mayor cuando el contraión presente es Li^+ . Este fenómeno es esperable si se considera que el grado de coagulación que impone el Li^+ sobre las partículas de sílice es menor que el impuesto por K^+ , lo que se debe a una mayor repulsión electrostática entre partículas de sílice que han sido apantalladas parcialmente por Li^+ en vez de K^+ . Resultados experimentales demuestran que la viscosidad del agua aumenta en presencia de iones pequeños y altamente ordenadores de la estructura del agua y en el orden $\text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. Mientras que para iones de mayor tamaño como Cs^+ y K^+ se genera un efecto contrario [30]. Así, la suspensión que involucra LiCl mantiene una mayor concentración de partículas suspendidas que se resisten a sedimentar en un medio que es más viscoso producto de la misma sal de litio disuelta.

Por otra parte, en la serie divalente mostrada en la Tabla 4.2 se observa una mayor turbidez para la suspensión que contiene MgCl_2 . Al igual que lo mencionado para la serie monovalente, este resultado se justifica al tomar en cuenta los fenómenos electro-viscosos que hacen que la presencia de Mg^{2+} produzca un sistema con mayor dispersión (mayor repulsión electrostática, ver Figura 3.1, Capítulo 3) y a la vez con mayor viscosidad de la suspensión que cuando el contraión es Ca^{2+} , dificultando el asentamiento de las partículas en suspensión, lo cual se traduce en un aumento en la turbidez del clarificado.

Tabla 4.1. Velocidad de sedimentación para suspensiones al 20% p/p de sílice, formuladas a pH 7 en presencia de diferentes sales de agua de mar a concentración 0.5 M.

mm/min	Sin sal	MgCl_2	CaCl_2	LiCl	KCl
Velocidad de sedimentación	-	0.79	0.99	0.89	1.23
Desviación estándar	-	0.00	0.13	0.03	0.01

Tabla 4.2. Turbidez para suspensiones al 20% p/p de sílice, formuladas a pH 7 en presencia de diferentes sales de agua de mar a concentración 0.5 M.

NTU	Sin sal	MgCl_2	CaCl_2	LiCl	KCl
Turbidez	4656.20	10.71	5.58	13.02	9.56
Desviación estándar	11.52	0.64	0.09	3.60	1.19

La Figura 4.2 muestra el efecto de la dosis del floculante aniónico sobre la velocidad inicial de sedimentación y sobre la turbidez de suspensiones coloidales de sílice,

ambas en función del tipo de sal disuelta, esto es, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $LiCl$ y KCl . En general, los resultados obtenidos revelan tres grandes resultados: (i) efecto distinto de iones divalentes Mg^{2+} vs Ca^{2+} , y monovalentes Li^+ vs K^+ , (ii) diferencias ocasionados por presencia de iones monovalentes vs divalentes y (iii) efecto de la dosis de floculante sobre la tasa de sedimentación y turbidez.

En presencia de floculante y sales divalentes de $MgCl_2$ y $CaCl_2$, en la Figura 4.2a se obtienen elevadas tasas de sedimentación en relación a las obtenidas con el grupo de sales monovalentes de $LiCl$ y KCl , lo cual en estricto rigor no se observa cuando las suspensiones son formuladas en ausencia de floculante (ver Tabla 4.1). En principio este resultado se justifica si se considera la significativa coagulación que imponen los contraiones Ca^{2+} y Mg^{2+} sobre las partículas coloidales de sílice, las que en ausencia de floculante se resisten a sedimentar debido a la alta viscosidad que presenta el solvente con las sales de naturaleza altamente maker (Ca^{2+} y Mg^{2+}). Sin embargo, una mayor coagulación facilita posteriormente la actuación del floculante, ocasionando flóculos más sensibles a la gravedad cuando estos son asistidos por iones divalentes. Por otra parte, es imprescindible notar que nuestros resultados evidencian que en presencia de medios altamente salinos, una mayor tasa de sedimentación no necesariamente representa una menor turbidez en el fluido residual (ver Figura 4.2).

En la Figura 4.2a se observa que para el grupo monovalente existe una inversión de las tendencias en comparación a las obtenidas en la Tabla 4.1 para el sistema sin floculante, manteniéndose constante las tendencias en turbidez para el caso sin y con floculante reportados en Tabla 4.2 y en Figura 4.2b, respectivamente. En la Figura 4.2b también se muestra que para todo el rango de dosificación de floculante, en presencia de Li^+ se obtiene una mayor tasa de sedimentación que con K^+ . Este resultado es aparentemente contradictorio con lo esperado, ya que según valores de potencial zeta, se esperarían mayor coagulación y, en efecto, mayor velocidad de sedimentación para suspensiones con K^+ , puesto que la repulsión electrostática en este escenario es menos acentuada. Aparentemente, este comportamiento es producto de la menor intensidad de adsorción/adhesión del floculante aniónico sobre las partículas que han sido parcialmente apantalladas por Li^+ en lugar de K^+ ; dicho de otro modo, en tal escenario la atracción

electroestática, sílice-Li⁺-floculante, es de menor magnitud, tal como se ilustra en la Figura 3.6b (tomando al Li⁺ en lugar del Na⁺). Una menor intensidad de adsorción favorece un mecanismo de floculación por puente polimérico, el cual siempre da lugar a elevadas tasas de sedimentación [36]. Cabe mencionar que para el sistema en estudio, a elevada fuerza iónica (0.5 M), un mecanismo de floculación vía puente polimérico es válido según lo expuesto en la Sección 3.4.2 del Capítulo 3.

En la Figura 4.2a, la velocidad de sedimentación para la suspensión de sílice en ausencia de sal no se reporta ni con ni sin floculante, debido a que su elevada turbidez no permite reconocer una interfaz de separación sólido-líquido. El efecto de la concentración del floculante sobre la velocidad de sedimentación muestra un máximo. Resultados similares han sido informados para el sistema alúmina-floculante aniónico a pH 10.5, en donde ambas superficies son aniónicas [87]. Una menor concentración de polielectrolito favorece su expansión, lo cual permite mejorar la eficiencia de floculación. Por el contrario, una sobredosis de floculante resulta en una estabilización electroestérica de partículas [12] que desfavorece la eficiencia de floculación ocasionando un descenso en la velocidad de sedimentación (Figura 4.2a).

En la Figura 4.2b se muestra que una suspensión particulada de sílice en ausencia de sal revela una elevada turbidez, que disminuye en el primer rango de dosificación (0 a 5.45 g/ton) y luego aumenta pronunciadamente al incrementar la concentración de floculante (5.45 a 136 ppm). Este comportamiento ya conocido [36] comúnmente se justifica en base a fenómenos electro-estéricos y electro-viscosos. En presencia de sales monovalentes, la turbidez del fluido residual se ve incrementada por la presencia de iones $\text{Li}^+ > \text{K}^+$. Este resultado experimental puede ser explicado en base a fenómenos electro-viscosos (considerar Figura 2.9, Capítulo 2).

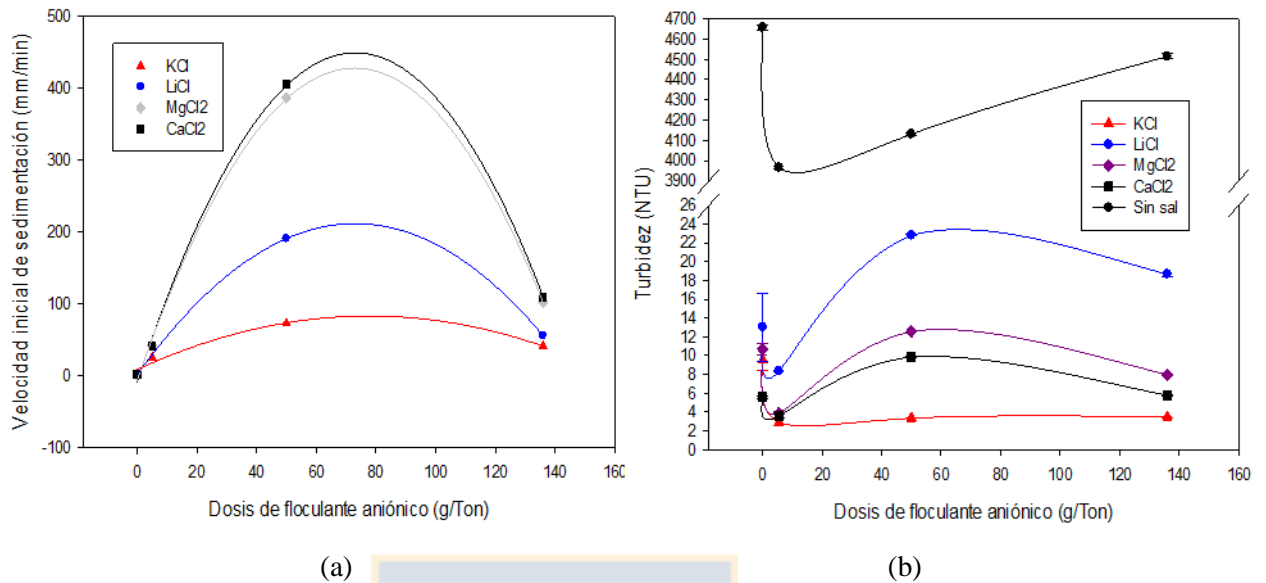


Figura. 4.2. (a) Velocidad de sedimentación y (b) turbidez de suspensiones de sílice al 20% p/p, formuladas a pH 7 en presencia de diferentes sales de agua de mar a una concentración de 0.5 M y en función de una dosis variable de floculante aniónico (0, 5.45, 50 y 136 g/ton). Las líneas continuas representan un ajuste a los cuatros puntos de dosificación que se evaluaron en cada caso. Fuente: elaboración personal.

4.4.3 Cinética de floculación

A nivel industrial es de suma importancia que las condiciones disponibles para el desarrollo de la floculación sean tales que permitan el crecimiento de agregados en un tiempo relativamente corto, 5 a 8 min aproximadamente. Los espesadores necesitan operar de tal manera que la operación de recuperación de agua sea rápida para luego retornarla a proceso. Por eso se estudia aquí la cinética de crecimiento de agregados de partículas coloidales de sílice en función del tipo de sal disuelta (propias del agua de mar) en condiciones de pH 7, 0.05 y 0.5 M de sal disuelta y haciendo uso de un floculante aniónico.

En la Figura 4.3 se muestra el efecto del tipo de sal disuelta sobre la cinética de floculación en presencia de floculante aniónico. La velocidad de crecimiento de flóculos resulta notablemente mayor cuando aumenta la fuerza iónica del medio [88] y cuando aumenta la carga eléctrica de los contraiones disueltos. Una comparación global entre datos de cinética y turbidez revela que los sistemas donde más rápido se da el crecimiento de flóculos (hasta alcanzar un diámetro estacionario) alcanzan menor turbidez del fluido

clarificado [88-89]. Este último resultado se verifica en nuestros experimentos en presencia de K^+ y Li^+ , y en presencia de Mg^{2+} y Ca^{2+} (considerar Figura 4.2b y 4.3).

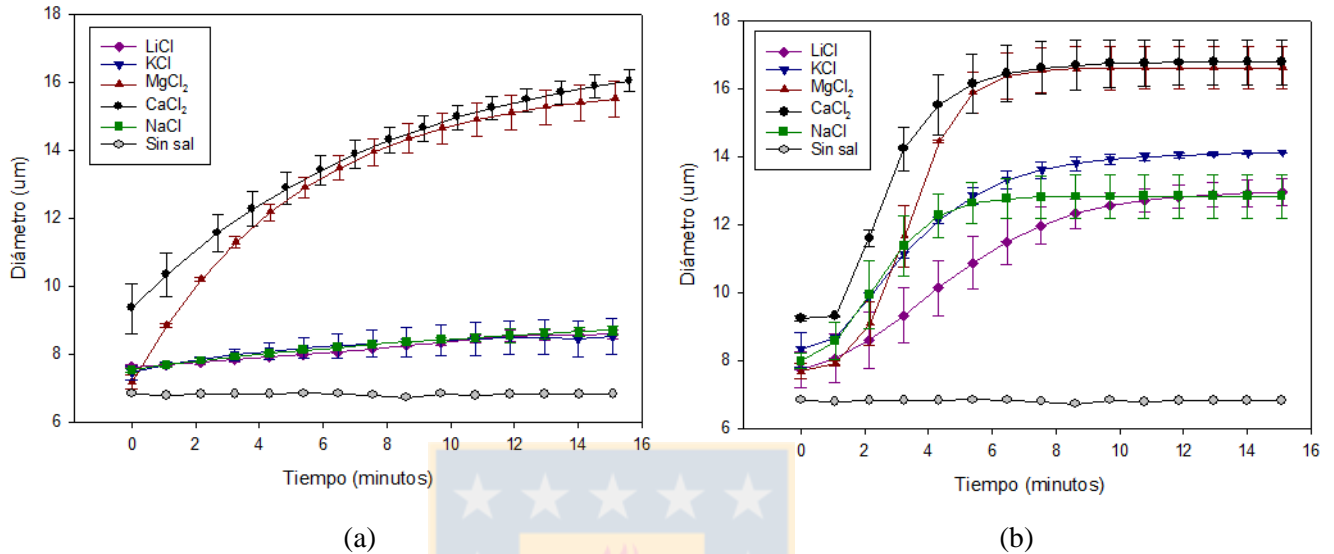


Figura. 4.3. Cinética de crecimiento del diámetro volumétrico de flóculos en función del tiempo. Diámetro volumétrico promedio de suspensiones de sílice, formuladas a pH 7, 90 g/ton de floculante y en presencia de diferentes sales de agua de mar para una concentración de (a) 0.5 M y (b) 0.05 M. Fuente: elaboración personal.

Se debe notar que los resultados cinéticos que se muestran en la Figura 4.3 aparentemente dan cuenta de una insuficiente capacidad de floculación bajo las condiciones disponibles que se consideran para el estudio, que se aproximan a las condiciones de campo en operaciones mineras. Esta aparente insuficiencia se hace evidente en relación a los estudios cinéticos informados por otros autores, quienes han formulado sus estudios en base a partículas estrictamente coloidales, como por ejemplo carbonato de calcio [11,13] y arcillas de caolín [89], obteniendo en su mayoría diámetros estacionarios grandes que van de 50 a 250 µm. Sin embargo, por lo general estos diámetros se logran forzadamente con dosis de floculante exageradamente altas (desde 2000 a 35000 g/ton), que son económicamente inviables en operaciones mineras, y con floculantes catiónicos. En el Capítulo 2 mencionamos la inconveniencia de flocular sílice con floculantes catiónicos. Es interesante destacar que trabajos en la literatura con partículas de poliestireno [90] y nanopartículas de sílice [88] también alcanzan bajos diámetros estacionarios. Cabe mencionar que si bien el tamaño estacionario que alcanzan los

flóculos de sílice pudiera parecer insuficiente, no lo son los tiempos que se necesitan para alcanzar un tamaño de flóculo máximo, esto es muy interesante especialmente porque tal tamaño se logra dentro de los tiempos que se manejan a nivel industrial. Para ahondar en la causa que origina que los diámetros estacionarios $d[4:3]$ que se alcanzan no sean lo suficientemente grandes tanto a 0.05 y 0.5 M, se considera un análisis temporal de la evolución de la distribución del tamaño de partículas para todas las suspensiones estudiadas en presencia de floculante. De los resultados que se muestran en las Figuras 4.4 a 4.8 se deduce lo siguiente: (i) La función de distribución de tamaño de partículas sin sal y sin floculante es unimodal con un pequeño hombrillo en la zona de los tamaños pequeños, centrado en 1 micrón, estas son las partículas más problemáticas a la hora de flocularlas y separarlas. (ii) En presencia de cationes monovalentes, a baja y a alta concentración, la distribución de tamaño de partículas/agregados sigue siendo unimodal y no se desplaza significativamente hacia los tamaños más grandes en función del tiempo. El hombrillo persiste en el tiempo confirmando la dificultad para separar estas partículas pequeñas. El efecto del tiempo sobre la distribución de tamaño da origen a un nuevo modo que aparece en la zona de los tamaños más grandes, con ello la función de distribución se hace bimodal. La población de partículas correspondientes al nuevo modo aumenta con la concentración de sal. La mediana de la distribución completa aumenta con el tiempo pero no crece significativamente en tamaño cuando la concentración de sal es baja. Solo cuando la concentración de sal es alta la mediana de tamaño crece más significativamente. A baja concentración de sal las medianas de tamaño para las distintas sales monovalentes colapsan en una sola curva. Sin embargo, es importante notar que a alta concentración las medianas se diferencian entre sales de tal modo que el tamaño de los flóculos sigue el orden $K^+ > Na^+ > Li^+$. (iii) En presencia de cationes divalentes a baja concentración, la distribución de tamaño muestra características muy similares a las de cationes monovalentes, pero a alta concentración la distribución de tamaño cambia su patrón de comportamiento, la distribución se desplaza en el tiempo a la zona de tamaños grandes, toda la distribución unimodal se desplaza y un pequeño nuevo modo aparece aún a tamaños más grandes. A baja y alta concentración, las funciones de distribución de tamaño para cada sal colapsan en una sola curva para cada concentración. Sin embargo, un análisis

detallado sugiere que las medianas de tamaño a baja y alta concentración sigue el orden $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$.

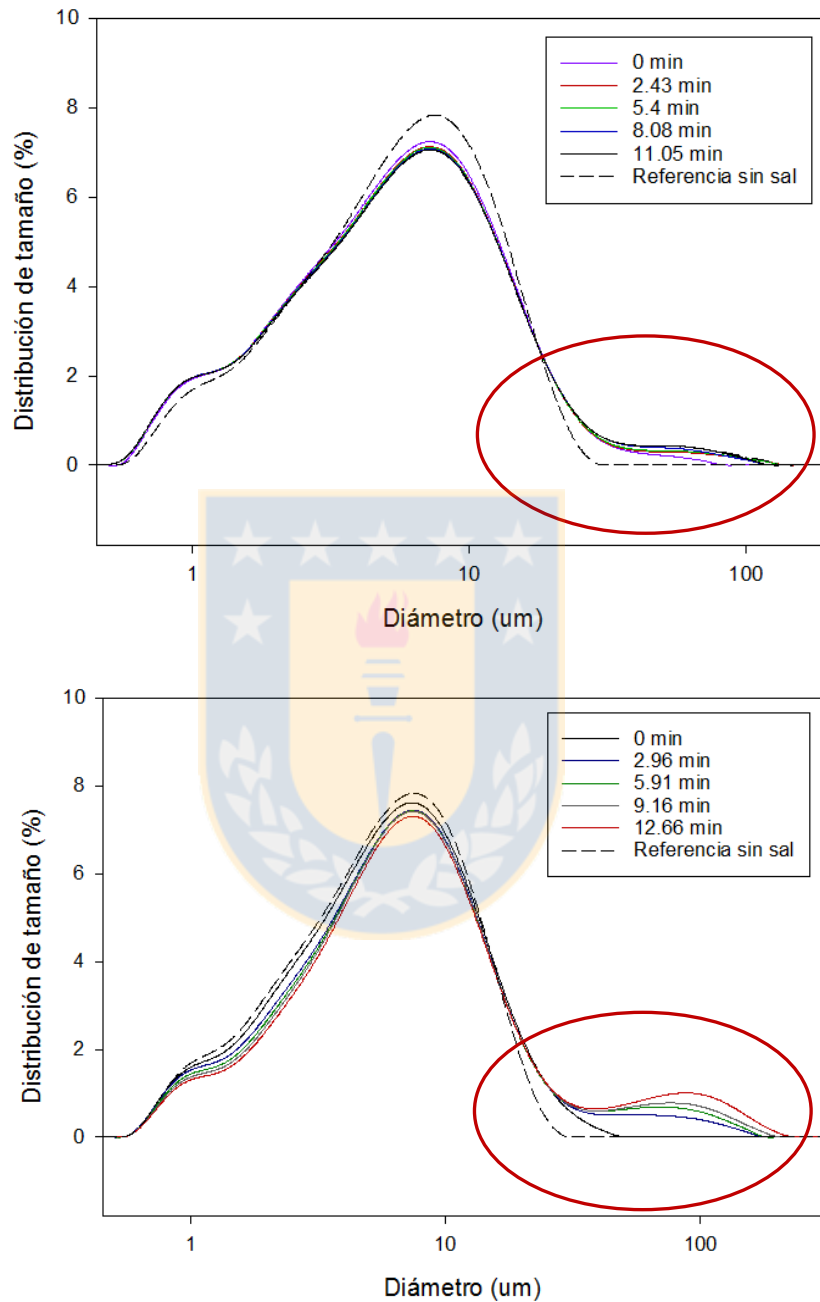


Figura. 4.4. Evolución de la distribución de diámetro volumétrico de partículas para suspensiones de sílice formuladas a pH 7 en presencia de KCl a concentración 0.05M (superior) y 0.5M (inferior) para una dosis de floculante aniónico 90 ppm. La referencia sin sal es también a pH 7 pero sin sal y sin floculante. La región encerrada evidencia el crecimiento de flóculos.

Fuente: elaboración personal.

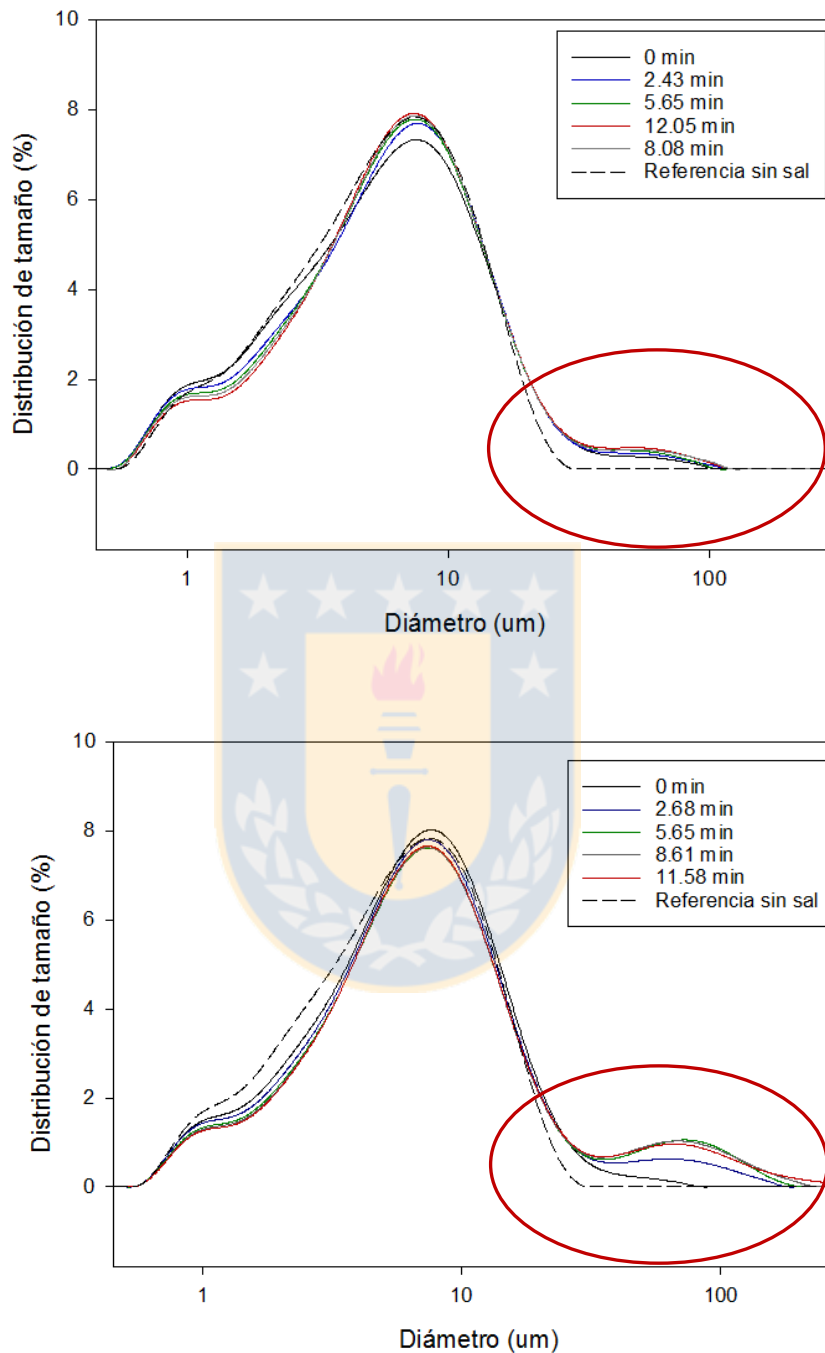


Figura. 4.5. Evolución de la distribución de diámetro volumétrico de partículas para suspensiones de sílice, formuladas a pH 7 en presencia de NaCl a concentración 0.05M (superior) y 0.5M (inferior) para una dosis de floculante aniónico 90 ppm. La referencia sin sal es también a pH 7 pero sin sal y sin floculante. La región encerrada evidencia el crecimiento de flóculos. Fuente: elaboración personal.

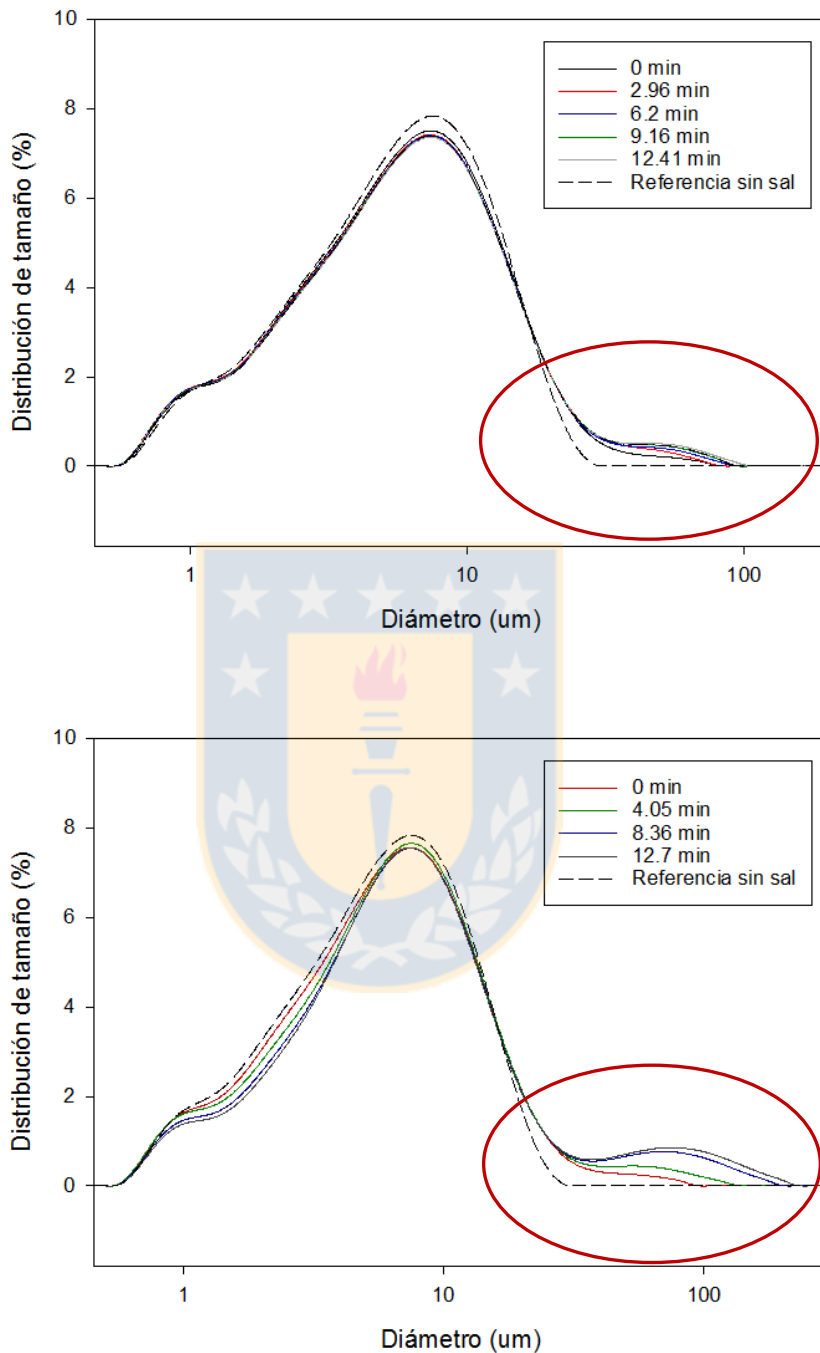


Figura. 4.6. Evolución de la distribución de diámetro volumétrico de partículas para suspensiones de sílice, formuladas a pH 7 en presencia de LiCl a concentración 0.05M (superior) y 0.5M (inferior) para una dosis de floculante aniónico 90 ppm. La referencia sin sal es también a pH 7 pero sin sal y sin floculante. La región encerrada evidencia el crecimiento de flóculos.

Fuente: elaboración personal.

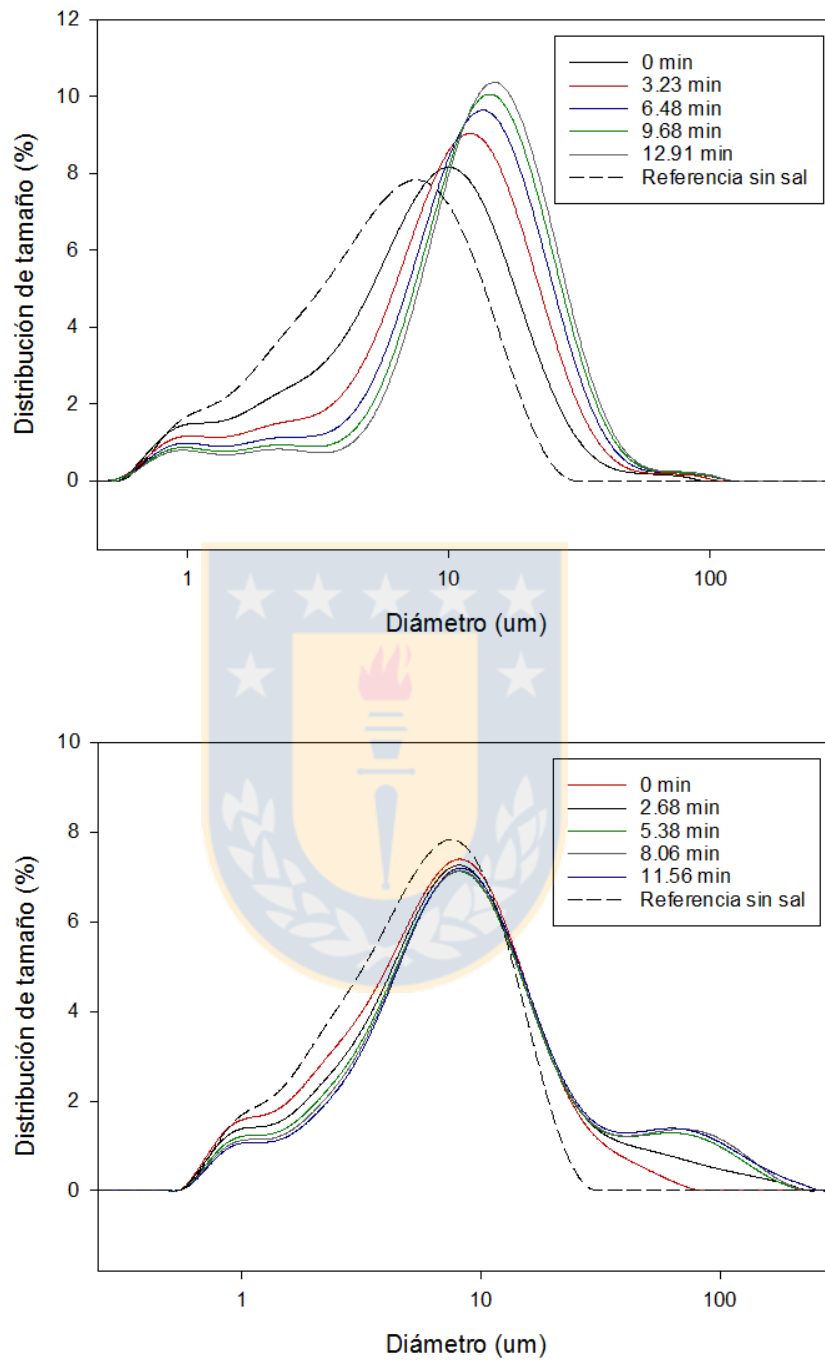


Figura. 4.7. Evolución de la distribución de diámetro volumétrico de partículas para suspensiones de sílice, formuladas a pH 7 en presencia de CaCl_2 a concentración 0.05M (superior) y 0.5M (inferior) para una dosis de floculante aniónico 90 ppm. La referencia sin sal es también a pH 7 pero sin sal y sin floculante. Fuente: elaboración personal.

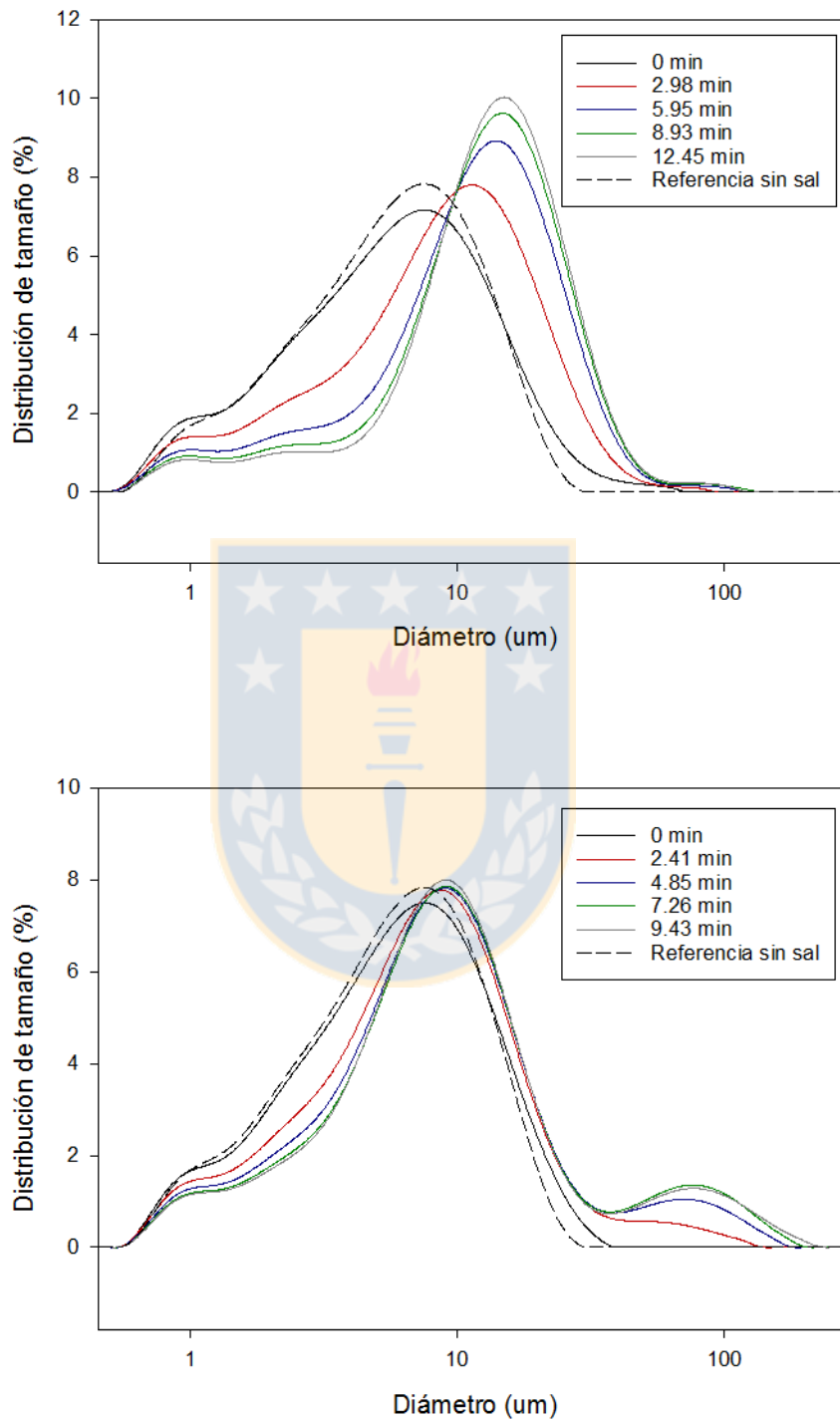


Figura. 4.8 Evolución de la distribución de diámetro volumétrico de partículas para suspensiones de sílice, formuladas a pH 7 en presencia de MgCl₂ a concentración 0.05M (superior) y 0.5M (inferior) para una dosis de floculante aniónico 90 ppm. La referencia sin sal es también a pH 7 pero sin sal y sin floculante. Fuente: elaboración personal.

Para verificar la formación de flóculos grandes se determinó el diámetro d_{x90} que representa la función de distribución de tamaño para el 90% de la población de partículas/flóculos más grandes, en otras palabras se descarta el 10% de partículas coloidales. La Figura 4.8 muestra los resultados. En presencia de cationes monovalentes el diámetro de flóculos es menor a 20 micrones y no aumenta significativamente con el tiempo ni con la concentración de sal. Claramente, la presencia de cationes monovalentes no tiene un efecto determinante en la floculación de las partículas de sílice. En presencia de cationes divalentes, el diámetro a baja concentración de sal alcanza aproximadamente 30 micrones y continua creciendo en el tiempo, pero a alta concentración alcanza aproximadamente 50 micrones lo que es muy favorable para procesos de floculación.

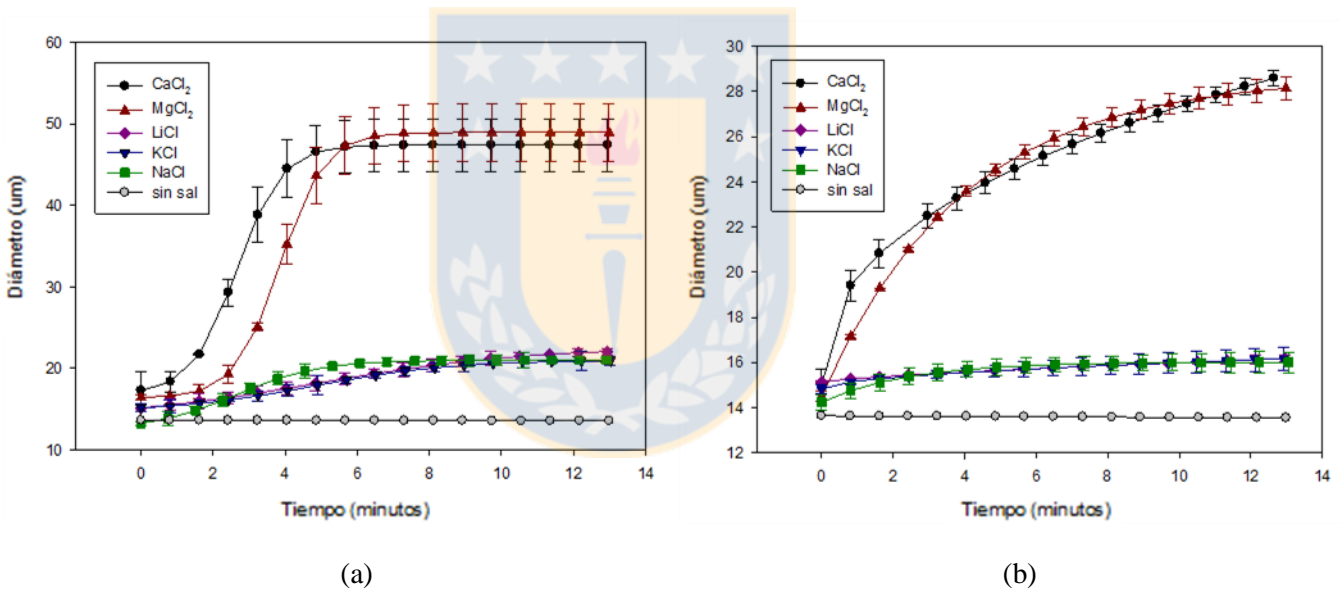


Figura. 4.9. Diámetro volumétrico $d \times 90$ de suspensiones de sílice, formuladas a pH 7, en presencia de diferentes sales de agua de mar a concentración 0.05 M (a) y 0.5 M (b) para una dosis de floculante aniónico 90 ppm. Fuente: elaboración personal.

4.5 Conclusiones

En sistemas particulados aniónicos, cuando el floculante presenta la misma naturaleza eléctrica que las partículas a separar, se concluye que el puente polimérico es el principal mecanismo de floculación a alta concentración de sal. Detrás estarían los puentes iónicos y la mayor afinidad de los electrolitos con la sílice que con el floculante.

En suspensiones de sílice sin floculante, la turbidez y la velocidad de sedimentación siguen el orden $K^+ < Li^+$ y $Ca^{2+} < Mg^{2+}$, debido a fenómenos electroviscosos que gobiernan los mecanismos de agregación de partículas de sílice. A mayor tamaño de agregado, debido a cationes de mayor tamaño, mayor es la velocidad de sedimentación, los agregados adhieren a la ley de Stokes, resultados que no se puede extender a suspensiones floculadas. Estas últimas en presencia de sales monovalentes alcanzan mayor tasa de sedimentación cuando el contraión exhibe una mayor densidad de carga ($\rho(Li^+) > \rho(K^+)$). Considerando resultados de potencial zeta, mientras menor es la afinidad electrostática entre un floculante aniónico y partículas de sílice (ambos con carga negativa), mayor es la sedimentación. Además, sistemas con sales divalentes presentan mayor tasa de sedimentación, responsable sería el mayor grado de agregación que imponen por su doble carga eléctrica.

Los estudios de velocidad de sedimentación y turbidez de suspensiones altamente salinas y floculadas de sílice muestran que una dosis de floculante puede ser óptima para al menos dos objetivos (1) alcanzar mayor velocidad de sedimentación o (2) alcanzar menor turbidez. En el grupo monovalente, suspensiones con Li^+ exhiben mayor turbidez y velocidad de sedimentación que con K^+ . Responsable serían fenómenos electroviscosos que hacen que partículas coloidales se resistan a la coagulación y posterior sedimentación.

En general, la cinética de crecimiento de flóculos es mucho más efectiva en presencia de iones divalentes (Ca^{2+} y Mg^{2+}) que en presencia de iones monovalentes (K^+ , Na^+ y Li^+). Esto se explica en base a fenómenos electrostáticos que involucran una mayor neutralización de la carga aniónica de la sílice. Cabe destacar que este resultado no es el esperado, ya que es sabido que un floculante pierde mayor efectividad cuando los iones aumentan su carga eléctrica, lo cual desfavorece la floculación. Desde el punto de vista de evolución de las curvas de distribución de tamaño de flóculos, los resultados cinéticos reflejan aparentemente una deficiente floculación debido al casi nulo desplazamiento de la media de tamaño de flóculos en todos los casos. Sin embargo, esto no demuestra que el floculante sea ineficiente ya que la distribución de tamaño del 90% de partículas más grandes revela que sí existe un crecimiento del tamaño de los flóculos. Por otra parte, los estudios de velocidad de sedimentación son consistentes con los de cinética, ya que

exhiben una separación sólido-líquido en un tiempo relativamente corto y ampliamente más pronunciado para sistemas con iones divalentes.



Capítulo 5

Conclusiones Generales

Dependiendo de la adsorción de cationes en sílice y floculante en suspensión, y también del apantallamiento parcial de la carga superficial, se produce un campo de fuerza resultante que empuja a las partículas a formar redes tridimensionales con resistencias que dependen del tipo de catión disuelto y del pH.

La viscosidad de las suspensiones de sílice formuladas a 0.5 M de sal con floculante aniónico siguen la tendencia $KI > KCl > NaCl > MgCl_2 > \text{agua}$, mientras que con floculante catiónico siguen la tendencia inversa, esto es, $KI < KCl < NaCl < MgCl_2 < \text{agua}$. Las tendencias son las mismas a pH 7 y 9, aunque a mayor pH las viscosidades son menores. Detrás estaría la regla empírica “parecidos adsorben parecidos” que hace que superficies con atmosferas iónicas similares generen una red tridimensional con mayor resistencia a la fluidización que sistemas con atmósferas iónicas distintas, como por ejemplos sílice-floculante aniónico que son apantallados por el mismo catión y generan redes resistentes y sílice-floculante catiónico donde la sílice es apantallada por el catión y el floculante por el anión con lo que conforman atmósferas diferentes y redes débiles.

Si el floculante catiónico es de bajo peso molecular, como en este trabajo, los aniones destructores de estructura de agua causan que el polímero se enrolle, restringiendo su contribución a la floculación a un simple mecanismo de parche electrostático.

Suspensiones de sílice muestran que el potencial zeta depende del tipo de sal disuelta. La tendencia muestra una correlación entre el grado de apantallamiento de partículas de sílice y el grado de hidratación o adsorción de los cationes monovalentes sobre la sílice. A mayor adsorción o menor grado de hidratación se neutraliza en una mayor extensión la carga negativa de la sílice.

Para suspensiones con presencia de electrolitos monovalentes se establece que existe una correlación directa entre viscosidad, cinética, potencial zeta y sedimentación. Esta correlación sugiere que a mayor potencial zeta de suspensiones de sílice (sin floculante), en suspensiones floculadas se obtiene menor viscosidad, mayor turbidez,

mayor velocidad de sedimentación y menor tamaño de flóculos cuando los electrolitos presentan menor tamaño y a la vez mayor grado de hidratación, por ejemplo, Li^+ .

Se concluye que mientras mayor es la carga eléctrica de los contraiones, mayor es el tamaño que alcanzan los agregados de sílice y mayor es la velocidad de sedimentación. Por otra parte, dentro de la serie monovalente, se concluye que a mayor tamaño de flóculo, menor es la turbidez y la velocidad de sedimentación.

Los resultados permiten especular que el Li^+ fomenta la coagulación de partículas, lo que no hace el K^+ , pero ambos cationes floculan con la misma (in)eficiencia. La remoción selectiva de cationes como Li^+ y Na^+ es posible mediante procesos de filtración por lo que de ser necesario se podría hacer.

Esta tesis provee sugerencias novedosas acerca del uso de agua de mar en el procesamiento de minerales con impacto directo sobre el transporte de relaves y recuperación de agua.



Capítulo 6

Bibliografía

- [1] Ministerio del Medio Ambiente, Estado del Medio Ambiente, 2011.
- [2] F. Pellicciotti, S. Ragetti, M. Careno y J. McPhee, Changes of glaciers in the Andes of Chile and priorities for future work, *Science of the Total Environment*, 493, 1197-1210, 2013.
- [3] T. Thorsteinsson, T. Jóhannesson y Á. Snorrason, Glaciers and ice caps: Vulnerable water resources in a warming, *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 5, 590-598, 2013.
- [4] B. Derjaguin, On the repulsive forces between charged colloid particles and on the theory of slow coagulation and stability of lyophobic sols, *Transactions of the Faraday Society*, 35, 203-215, 1940.
- [5] S. M. Acuña y P. G. Toledo, Short-range forces between glass surfaces in aqueous solutions, *Langmuir*, 24, 4881-4887, 2008.
- [6] L. H. Allen y E. Matijevic, Stability of colloidal silica, effect of simple electrolytes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 31, 287-296, 1969.
- [7] M. Colic, M. L. Fisher y G. V. Franks, Influence of Ion Size on Short-Range Repulsive Forces between Silica Surfaces, *Langmuir*, 14, 6107-6112, 1998.
- [8] J. Gregory y C. R. O'Melia, Fundamentals of flocculation, *Critical Reviews in Environmental Control*, 19, 185-230, 1989.
- [9] P. Troncoso, Floculación de suspensiones de sílice: Efecto del floculante, Memoria de título, UdeC, 2012.
- [10] P. Troncoso, J. H. Saavedra, S. M. Acuña, R. Jeldres, F. Concha y P. G. Toledo, Nanoscale adhesive forces between silica surfaces in aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 424, 56-61, 2014.
- [11] E. Antunes, F. Garcia, P. Ferreira, A. Blanco, C. Negro y M. Rasteiro, Modelling PCC flocculation by bridging mechanism using population balances: Effecto of polymer characteristics on flocculation, *Chemical Engineering Science*, 65, 3798-3807, 2010.
- [12] E. Antunes, Flocculation Studies in Papermaking, Tesis doctoral, 2009.
- [13] E. Antunes, F. A. Garcia, P. Ferreira, A. Blanco, C. Negro y M. G. Rasteiro, Effect of water cationic content on flocculation, flocs resistance and reflocculation capacity of PCC induced by polyelectrolytes, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47, 6006-6013, 2008.
- [14] J. Kother, Selección de floculante y determinación de mecanismos de floculación para un manejo eficiente de agua y relaves, Memoria de título, UdeC, 2013.
- [15] Y. Zhou, Y. Gan, E. J. Wanless, G. J. Jameson y G. V. Franks, Interaction forces between silica surfaces in aqueous solutions of cationic polymeric flocculants: Effect of polymer charge, *Langmuir*, 24, 10920-10928, 2008.

- [16] C. P. Whitby, P. J. Scales, F. Grieser, T. W. Healy, G. Kirby, J. A. Lewis y C. F. Zukoski, PAA/PEO comb polymer effects on rheological properties and interparticle forces in aqueous silica suspensions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 262, 274-281, 2003.
- [17] E. Grządka y S. Chibowski, Influence of a kind of electrolyte and its ionic strength on the adsorption and zeta potencial of the system: Polyacrylic acid/MnO₂/electrolyte solution, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 43, 31-42, 2009.
- [18] M. Böstrom, V. Deniz, G. V. Franks y B. W. Ninham, Extended DLVO theory: Electrostatic and non-electrostatic, *Advances in Colloid and Interface Science*, 123-126, 5-15, 2006.
- [19] S. B. Johnson, G. V. Franks, P. J. Scales, D. V. Boger y T. W. Healy, Surface chemistry–rheology relationships in concentrated mineral suspensions, *Int. J. Miner. Process*, 58, 267-304, 2000.
- [20] M. J. Vold, The effect of adsorption on the Van der Waals interaction of spherical colloidal particles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 16, 1-12, 1961.
- [21] J. C. Crittenden, R. Rhodes Trussell, D. W. Hand, K. J. Howe y G. Tchobanoglous, *MWH's Water Treatment: Principles and Design*, 3rd ed., John Wiley & Sons, 2012.
- [22] R. Jeldres , *Fluidización de Pulpas Minerales y Relaves Producidos con Agua de Mar*, Memoria de título, UdeC, 2010.
- [23] M. Chaplin, <http://www1.lsbu.ac.uk/water/index2.html>, Abril 2014.
- [24] A. A. Hassanali, H. Zhang, C. Knight, Y. . K. Shin y S. J. Singer, The Dissociated amorphous silica surface: Model development and evaluation, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 6, 3456-3471, 2010.
- [25] L. T. Zhuravlev, The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model, *Colloids and Surfaces*, 173, 1-38, 2000.
- [26] F. Concha , *Manual de Filtración y Separación*, Diario EL Sur S.A, Red Cettec, Chile, 2001.
- [27] T. Tripathy y B. Ranjan, Flocculation: A new way to treat the waste water, *Journal of Physical Sciences*, 10, 93-127, 2006.
- [28] W. M. Leung, D. E. Axelson y D. Syme, Determination of charge density of anionic polyacrylamide flocculants by NMR and DSC, *Colloid and Polymer Science*, 263, 812-817, 1985.
- [29] I. J. Fernández, *Polímeros en solución y aplicación de los polímeros en la industria petrolera*, *Revista Iberomaricana de Polímeros*, 1-14, 2003.
- [30] M. Cañete, *Electrolitos en agua de mar: Diferencia entre ordenadores y desordenadores de la estructura del agua*, Memoria de título, UdeC, 2013.
- [31] G. Gambaro, *Efecto del agua de mar sobre el comportamiento de un floculante en suspensiones de sílice*, Memoria de título, UdeC, 2012.
- [32] M. Yizhak, Effect of ions on the structure of water, *Pure Appl. Chem*, 82, 1889-1899, 2010.

- [33] M. Hancer, M. S. Celik y J. D. Miller, The significance of interfacial water structure in soluble salt flotation systems, *Journal of Colloid and Interface Science*, 235, 150-161, 2001.
- [34] G. V. Franks, Zeta potentials and yield stresses of silica suspensions in concentrated monovalent electrolytes: Isoelectric point shift and additional attraction, *Journal of Colloid and Interface Science*, 249, 44-51, 2002.
- [35] M. Kosmulski, Positive electrokinetic charge of silica in the presence of cqlorides, *Journal of Colloid and Interface Science*, 208, 543-545, 1998.
- [36] M. S. Nasser y A. E. James, The effect of polyacrylamide charge density and molecular weight on the flocculation and sedimentation behaviour of kaolinite suspensions, *Separation and Purification Technology*, 52, 241-252, 2006.
- [37] J. Alvarez y S. Castro, Flotation of chalcocite and chalcopyrite in seawater and salty water, *Anais IV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios*, Sao José Dos Campos, Brazil, 1, 39-44, 1976.
- [38] C. W. Fan, R. Markuszewski y T. D. Wheelock, Coal and pyrite separation by oil agglomeration in salt solutions, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 19, 17-26, 1987.
- [39] S. Castro y J. S. Laskowski, Froth flotation in saline water, *KONA*, 29, 4-15, 2011.
- [40] L. A. Cisternas y E. D. Gálvez, Chile's mining and chemicals industries, *Chem. Eng. Prog*, 110, 46-51, 2014.
- [41] J. Laskowski y S. Castro, Flotation in concentrated electrolyte solutions, *Int. J. Miner. Process*, 144, 50-55, 2015.
- [42] S. Wang, L. Zhang, B. Yan, H. Xu, Q. Liu y H. Zeng, Molecular and surface interactions between polymer flocculant chitosan-g-polyacrylamide and kaolinite particles: Impact of salinity, *J. Phys. Chem. C*, 119, 7327-7339, 2015.
- [43] R. I. Jeldres, E. C. Piceros, W. H. Leiva, P. G. Toledo y N. Herrera, Viscoelasticity and yielding properties of flocculated kaolinite sediments in saline water, *Colloids and Surfaces A*, 529, 1009-1015, 2017.
- [44] Y. Ji, Q. Lu, Q. Liu y H. Zeng, Effect of solution salinity on settling of mineral tailings by polymer flocculants, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 430, 29-38, 2013.
- [45] S. M. Acuña y P. G. Toledo, Nanoscale repulsive forces between mica and silica surfaces in aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 361, 397-399, 2011.
- [46] L. H. Allen y E. Niatijevic, Stability of colloidal silica I. Effect of simple electrolytes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 31(3), 287-296, 1969.
- [47] A. Sommerauer, D. L. Sussman y W. Stumm, The role of complex formation in the flocculation of negatively charged sols with anionic polyelectrolytes, *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, 225, 147-154, 1968.
- [48] R. I. Jeldres, F. Concha y P. G. Toledo, Population balance modelling of particle flocculation with attention to aggregate restructuring and permeability, *Adv. Colloid Interface Sci*, 224, 62-71, 2015.

- [49] G. Quezada, R. I. Jeldres, C. Goñi, P. G. Toledo, A. D. Stickland y P. J. Scales, Influence of monovalent seawater salts on the viscoelastic behaviour of flocculated silica suspensions, *Miner. Eng.*, 110, 131-138, 2017.
- [50] C. Goñi, R. I. Jeldres, P. G. Toledo, A. D. Stickland y P. J. Scales, A non-linear viscoelastic model for sediments flocculated in the presence of seawater salts, *Colloid Surface A*, 482, 500-506, 2015.
- [51] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 3rd ed., Academic Press, 2011.
- [52] M. S. Nasser y A. E. James, The effect of electrolyte concentration and pH on the flocculation and rheological behaviour of kaolinite suspensions, *Journal of Engineering Science and Technology*, 4(4), 430-446, 2009.
- [53] Y. Marcus, Effect of ions on the structure of water, *Pure Appl. Chem*, 82, 10, 1889–1899, 2010.
- [54] B. Hribar, N. T. Southall y V. Vlachy, How ions affect the structure of water, *Journal of the American Chemical Society*, 124(41), 12302-12311, 2002.
- [55] Y. Gu y D. Li, The z-potential of glass surface in contact with aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 226, 328-339, 2000.
- [56] V. M. Gun'ko, L. S. Andriyko, V. I. Zarko, A. I. Marynin, V. V. Olishevskiy y W. Janusz, Effects of dissolved metal chlorides on the behavior of silica nanoparticles in aqueous media, *Cent. Eur. J. Chem*, 12(4), 480-491, 2014.
- [57] D. V. Boger, *Rheology and the resource industries*, *Chemical Engineering Science*, 64, 4525-4536, 2009.
- [58] G. R. Quezada, R. E. Rozas y P. G. Toledo, Molecular dynamics simulations of quartz (101)-water and corundum (001)-water interfaces: Effect of surface charge and ions on cation adsorption water orientation, and surface charge reversal, *J. Chem. Phys. C* (submitted).
- [59] R. I. Jeldres, P. G. Toledo, F. Concha, A. D. Stickland, S. P. Usher y P. J. Scales, Impact of seawater salts on the viscoelastic behavior of flocculated mineral suspensions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 461, 295-302, 2014.
- [60] M. E. Zeynali y A. Rabbii, Alkaline hydrolysis of polyacrylamide and study on poly(acrylamide-co-sodium acrylate) properties, *Iranian Polymer*, 11(4), 269-275, 2002.
- [61] F. Carnal y S. Stoll, Chain stiffness, salt valency, and concentration influences on titration curves of polyelectrolytes: Monte Carlo simulations, *J. Chem. Phys. C*, 134, 044909, 2011.
- [62] H. Yang, Q. Zheng y R. Cheng, New insight into “polyelectrolyte effect”, *Colloids and Surfaces A*, 407, 1-8, 2012.
- [63] G. R. Quezada, J. H. Saavedra, R. E. Rozas y P. G. Toledo, Conformation and diffusion of polyacrylamide chains in saltwater studied by molecular dynamics simulations, *JCTC* (submitted).

- [64] H. Zhang, A. A. Hassanali, Y. K. Shin, C. Knight y S. J. Singer, The water–amorphous silica interface: Analysis of the Stern layer and surface conduction, *J. Chem. Phys.*, 134, 024705, 2011.
- [65] K. Okazaki y M. Kawaguchi, Influence of monovalent electrolytes on rheological properties of gelled colloidal silica suspensions, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 29, 77-82, 2008.
- [66] R. M. Pashley, Hydration forces between mica surfaces in aqueous electrolyte solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 80, 153-162, 1981.
- [67] P. D. Vorob'ev, N. P. Krut'ko, E. V. Vorob'eva y N. Strnadova, Successive adsorption of polyacrylamide compounds from electrolyte solutions on the surface of kaolinitic clay particles, *Colloid Journal*, 70, 2, 148-151.
- [68] J. Gregory, Polymer adsorption and flocculation in sheared suspensions, *Colloids and Surfaces*, 31, 231-253, 1988.
- [69] R. Hogg, The role of polymer adsorption kinetics in flocculation, *Colloids and Surfaces*, 146, 253-263, 1999.
- [70] Y. Zhou y G. V. Franks, Flocculation mechanism induced by cationic polymers investigated by light scattering, *Langmuir*, 22, 6775-6786, 2006.
- [71] A. R. Heath, P. A. Bahri, P. D. Fawell y J. B. Farrow, Polymer flocculation of calcite: Experimental results from turbulent pipe flow, *Fluid Mechanics and Transport Phenomena*, 52(4), 1284-1293, 2005.
- [72] M. Rasteiro, F. Garcia, P. Ferreira, A. Blanco, C. Negro y E. Antunes, The use of LDS as a tool to evaluate flocculation mechanisms, *Chemical Engineering and Processing*, 47, 1323-1332, 2008.
- [73] F. Renault, B. Sancey, J. Charles, N. Morin-Crini, P. M. Badot, P. Winterton y G. Crini, Chitosan flocculation of cardboard-mill secondary biological wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 155, 775-783, 2009.
- [74] V. Runkana, P. Somasundaran y P. Kapur, A population balance model for flocculation of colloidal suspensions by polymer bridging, *Chemical Engineering Science*, 61, 182-191, 2006.
- [75] C. A. Biggs y P. Lant, Activated sludge flocculation: On-line determination of floc size and the effect of shear, *Water Research*, 34(9), 2542-2550, 1999.
- [76] J. Gregory, Monitoring particle aggregation processes, *Advances in Colloid and Interface Science*, 147-148, 109-123, 2009.
- [77] E. Antunes, P. Ferreira, M. Rasteiro y F. García, Evaluation of polyelectrolyte performance on PCC flocculation using the LDS technique, *Particulate Science and Technology*, 28, 426-441, 2010.
- [78] W. He, J. Nan, H. Li y S. Li, Characteristic analysis on temporal evolution of floc size and structure in low-shear flow, *Water Research*, 46, 509-520, 2012.
- [79] Z. Meng, S. M. Hashmi y M. Elimelech, Aggregation rate and fractal dimension of fullerene nanoparticles via simultaneous multiangle static and dynamic light scattering measurement, *Journal of Colloid and Interface Science*, 392, 27-33, 2013.

- [80] H. Rong, B. Gao, J. Li, B. Zhang, S. Sun, Y. Wang, Q. Yue y Q. Li, Floc characterization and membrane fouling of polyferric–polymer dual/composite coagulants in coagulation/ultrafiltration hybrid process, *Journal of Colloid and Interface Science*, 412, 39-45, 2013.
- [81] S. M. Glover, Y. Yan, G. J. Jameson y S. Biggs, Bridging flocculation studied by light scattering and settling, *Chemical Engineering Journal*, 80, 3-12, 2000.
- [82] S. M. Glover, Y. Yan, G. J. Jameson y S. Biggs, Bridging flocculation studied by light scattering and settling, *Chemical Engineering Journal*, 80, 3–12, 2000.
- [83] T. Smith-Palmer y B. R. Wentzell, Determination of the charge density of acrylamide/acrylate copolymers by tensammetry, *Canadian Journal of Chemistry*, 68, 26-28, 1990.
- [84] N. N. Rulyov, J. S. Laskowski y F. Concha, The use of ultra-flocculation in optimization of the experimental flocculation procedures, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 47, 5-16, 2011.
- [85] H. R. Bosshard, D. N. Marti y L. Jelesarov, Protein stabilization by salt bridges: concepts, exèrimental approaches and clarification of some misunderstandings, *Journal of Molecular Recognition*, 17, 1-16, 2004.
- [86] B. Hriba, N. T. Southall y V. Vlachy, How ions affect the structure of water, 124(41), 12302-12311, 2002.
- [87] X. Yu y P. Somasundaran, Role of polymer conformation in interparticle-bridging dominated flocculation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 77, 283-287, 1996.
- [88] C. O. Metin, R. T. Bonnecaze, L. W. Lake, C. R. Miranda y Q. P. Nguyen, Aggregation kinetics and shear rheology of aqueous silica suspensions, *Applied Nanoscience*, 4, 169-178, 2014.
- [89] J. Yu, D. Wang, X. Ge, M. Yan y M. Yang, Flocculation of kaolin particles by two typical polyelectrolytes: A comparative study on the kinetics and floc structures, *Colloids and Surfaces A*, 290, 288-294, 2006.