



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Estudio de la Hidrofobicidad de Caolinita Bajo un Escenario de Anisotropía Fisicoquímica Usando las Teorías de DLVO y DLVO Extendida

Diana Cristina Mejía Restrepo

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas
Departamento de Materiales y Minerales
Medellín, Colombia

2017

Estudio de la Hidrofobicidad de Caolinita Bajo un Escenario de Anisotropía Fisicoquímica Usando las Teorías de DLVO y DLVO Extendida

Diana Cristina Mejía Restrepo

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería – Recursos Minerales

Director:

Ph.D. M. Oswaldo Bustamante Rúa

Línea de Investigación:

Procesamiento de Minerales

Grupo de Investigación:

Instituto de Minerales Cimex

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas

Departamento de Materiales y Minerales

Medellín, Colombia

2017

A mis papás, Luis Carlos y Luz Dary porque me han regalado el amor más puro y sincero y a Dios por darme la fuerza y enseñarme siempre el camino.

Agradecimientos

Al profesor Oswaldo Bustamante, por compartir conmigo sus conocimientos, por su tiempo y su dedicación.

Al instituto de minerales CIMEX y a las personas que lo conforman, por su valioso apoyo.

Al profesor Alejandro López Valdivieso de la Universidad Autónoma de San Luís Potosí, por recibirme en su laboratorio y brindarme su asesoría.

Resumen

Esta investigación presenta los resultados experimentales basados en un desarrollo teórico del comportamiento superficial de la caolinita en medio acuoso, usando tratamientos de química de superficies y las teorías de DLVO y DLVO extendida; debido a que la caolinita es un aluminosilicato que presenta diferentes niveles de hidrofobicidad en una misma partícula cristalina cuando sus superficies interactúan con una solución acuosa.

Lo que se pretende, es estudiar cómo se logra superar la anisotropía de la caolinita mediante tratamientos de química de superficies y observar el comportamiento de las fuerzas iónicas en las superficies de las partículas con el fin de alcanzar la hidrofobicidad selectiva de este mineral.

Los resultados experimentales comprueban que cuando se estudia la energía libre superficial de la caolinita usando las teorías DLVO y DLVO Extendida, se presenta una variación substancial, lo que implica que considerar las fuerzas ácido – base, incrementa la tensión interfacial y explica mejor el fenómeno de la hidrofobicidad selectiva.

Palabras clave: caolinita, hidrofobicidad, ángulo de contacto, DLVO y DLVO Extendida, energía libre superficial.

Abstract

This research presents experimental results based on a theoretical development of the surface behavior of kaolinite in aqueous medium, using surface chemistry treatments and DLVO and extended DLVO theories; because kaolinite is an aluminosilicate having different levels of hydrophobicity in the same crystalline particle when its surfaces interact with an aqueous solution.

What is intended is to study how kaolinite anisotropy is overcome by surface chemistry treatments and to observe the behavior of ionic forces on the surfaces of the particles in order to reach the selective hydrophobicity of this mineral.

Experimental results show that when studying the surface free energy of the kaolinite using the extended DLVO and DLVO theories, a substantial variation occurs, which implies that considering the acid - base forces, increases the interfacial tension and better explains the phenomenon of selective hydrophobicity.

Keywords: Kaolinite, hydrophobicity, contact angle, DLVO and Extended DLVO, Free energy surface.

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Lista de figuras.....	XIII
Lista de tablas	XIV
Introducción	1
1. Planteamiento del Problema.....	3
2. Justificación	3
3. Objetivos.....	4
4. Marco Teórico.....	5
4.1 Introducción a los silicatos.....	5
4.2 La Caolinita	7
4.2.1 Cristalografía de la Caolinita	8
4.3 Energía Libre Superficial	10
4.3.1 Medición de la Energía Libre Superficial.....	11
4.3.2 Técnicas de medición de la Energía Libre Superficial	13
4.4 Fuerzas de Interacción.....	15
4.4.1 Fuerzas Electrostáticas.....	15
4.4.2 Fuerzas Apolares de Lifshitz-Van Der Waals (LW)	15
4.4.3 Fuerzas de Hidratación.....	15
4.4.4 Teoría DLVO y DLVO Extendida	16
4.5 Potencial Zeta	16
4.6 Estudios Similares.....	17
5. Metodología.....	18
5.1 Obtención de la Muestra	18
5.2 Caracterización de las Muestras	19
5.2.1 Caracterización Química.....	19
5.2.2 Caracterización Físicoquímica	21
5.2.3 Ángulo de Contacto	21
5.2.4 Caracterización Morfológica.....	22
5.2.5 Caracterización Topográfica	23

5.3	Hidrofobización de la Caolinita.....	24
5.4	Microflotación en celda Hallimond.....	26
5.5	Interacciones DLVO y DLVO Extendida.....	26
6.	Resultados y Análisis.....	29
6.1	Caracterización de la Caolinita.....	29
6.1.1	Caracterización Química.....	29
6.1.2	Caracterización de la Caolinita Tratada Mediante Química de Superficies.....	30
6.1.3	Microflotación en celda Hallimond.....	32
6.1.4	Interacciones DLVO y DLVO Extendida.....	32
7.	Conclusiones y Recomendaciones.....	34
7.1	Conclusiones.....	34
7.2	Recomendaciones.....	35

Lista de figuras

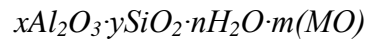
Figura 1. Esquema de configuración de espinelas en aluminosilicatos (Elaboración propia).....	1
Figura 2. Propuesta de esquema de separación de enriquecimiento de arcillas (Elaboración Propia).....	2
Figura 3. Foto SEM de caolinita (Bustamante O, comunicación personal, 1° de agosto, 2010).....	5
Figura 4. Estructura tetraédrica del SiO_4^{4-} (Recuperado de https://www.wordpress.com)...	6
Figura 5. Representación de la estructura de la caolinita, un silicato de dos capas.....	7
Figura 6. Estructura elemental de las arcillas: tetraedro de sílice y octaedro de alúmina (Edgar A Franco Urquiza, et al. 2009)	9
Figura 7 Estructura de la caolinita, Murray 2007.....	9
Figura 8. Energía libre superficial por la formación de nuevas áreas en el sólido.....	10
Figura 9. Diagrama de fuerzas interfaciales, ángulo de contacto (http://www.facekyowa.co.jp)	14
Figura 10. Doble capa eléctrica (Zeta Meter Inc, 1998)	17
Figura 11. a) Macro caolín. b) Aplicación de cizalladura para generar nuevas caras. c) Nuevas caras, en las que se medirá ángulo de contacto. (Tomado y editado de Rojas, 2013).....	19
Figura 12. Presencia de elementos para la Cara A	19
Figura 13. Presencia de elementos para la Cara B.	20
Figura 14. Potencial zeta de la caolinita de La Unión, Antioquia.....	21
Figura 15. Ángulo de contacto sobre una cara de cuarzo	22
Figura 16. Borde Caolín, organización de láminas (Foto SEM)	23
Figura 17. Área superficial Cara A. Figura 18. Área superficial Caolín Cara B.	23
Figura 19. Imágenes de topografía en aire (campo de $10\mu \times 10\mu$) para (A) Sílice y (B) Caolinita	24
Figura 20. Medición de ángulo de contacto de caolinita	25
Figura 21. Distribución de elementos sobre el área superficial del Caolín.	30
Figura 22. Potencial zeta de la caolinita tratada con ácido oleico	31
Figura 23. Ángulo de contacto del plano de la caolinita tratada con ácido oleico a diferentes concentraciones.....	31
Figura 24. Microflotación en celda Hallimond	32

Lista de tablas

Tabla 1. Resultados elementos Cara A.	20
Tabla 2. Resultados elementos Cara B.	20
Tabla 3. Ángulo de contacto medido con ácido oleico a diferentes concentraciones.....	26
Tabla 4. Ángulo de contacto medido en función de los diferentes líquidos.....	26
Tabla 5. Tensión superficial de los líquidos usados para medir ángulo de contacto	27

Introducción

Los minerales de arcilla son generalmente aluminosilicatos de la forma:



Por lo que en sí mismo, configuran una cadena de spinelas con dos extremos, el cuarzo y Alúmina (Ver figura 1).

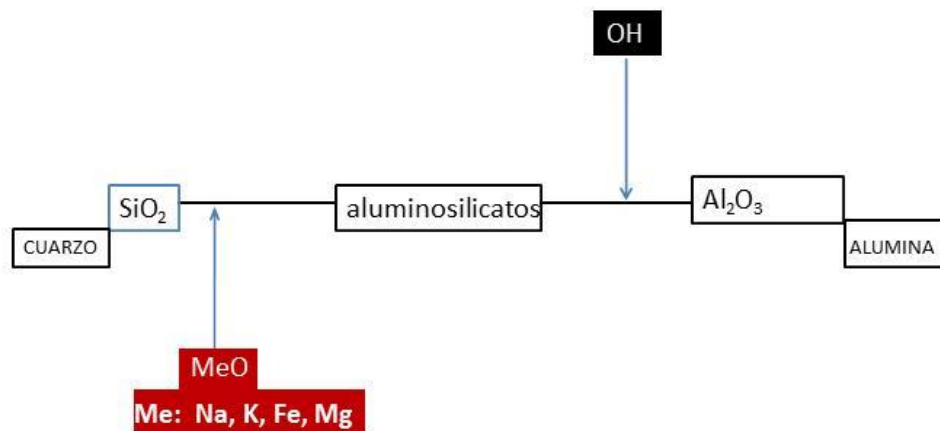


Figura 1. Esquema de configuración de espinelas en aluminosilicatos (Elaboración propia)

Las arcillas tipo caolín, con razones de aspecto tabular y tendencia sericítica presentan diferentes afinidades por los grupos del agua dado que en las caras la energía libre superficial es relativamente baja, sin embargo, en la “edges” o bordes la estructura química está ligada básicamente a enlaces tipo puentes de hidrógeno y algunos enlaces iónicos con participación de iones alcalinotérreos tipo Na^+ , K^+ y Mg^{2+} , que generan una superficie fuertemente hidrofílica.

Dada la complejidad de beneficiar los minerales arcillosos debido a las características fisicoquímicas bastante anisotrópicas en su superficie, generadas por su compleja mineralogía, lo cual desarrolla comportamientos en las interfaces agua-arcilla desde el punto de vista de la energía libre superficial bastante diferentes; difícilmente puede ser explicada la interacción arcilla-agua bajo las teorías clásicas como la teoría DLVO.

A escala industrial se ha planteado la flotación inversa de arcillas y la flotación de su principal contaminante, el cuarzo (Xia et al., 2009). Sin embargo, esta metodología no es selectiva entre los minerales de arcilla y tan sólo concentra estos grupos de minerales.

A medida que avanza el uso de minerales específicos de arcillas para diferentes tecnologías en la ingeniería de materiales, es necesario obtener concentrados de más

alta pureza de cada uno de ellos (cuarzo, caolinita, moscovita, illita, entre otros), lo que implica que la hidrofobización selectiva y posterior flotación espumante de estos minerales, se presenta como una posible ruta en el beneficio de minerales arcillosos (Ver figura 2).

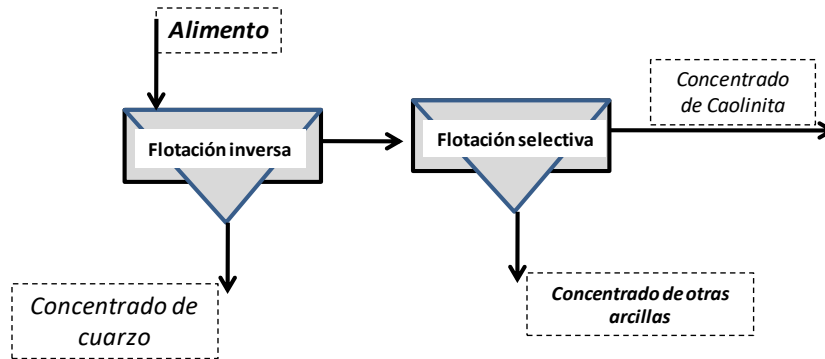


Figura 2. Propuesta de esquema de separación de enriquecimiento de arcillas (Elaboración Propia)

En este sentido esta investigación estudia como configurar un proceso de refinación de minerales de arcilla usando fundamentos fisicoquímicos y el comportamiento de estos minerales bajo una nueva aproximación a la teoría DLVO, denominada teoría DLVO extendida, que ha permitido considerar otras fuerzas en la interface diferentes a las de repulsión de la doble capa eléctrica y a las de atracción o fuerzas de interacción de London (Fuerzas de Van der Waals) tales como; fuerzas de hidratación, fuerzas hidrofóbicas, fuerzas estéricas y electro-estéricas y puentes de hidrógeno (Johnson, et al., 2000), lo cual configura un escenario más complejo de fuerzas en la interface y que pueden ser solución al estudio de la hidrofobicidad selectiva de las arcillas.

1.Planteamiento del Problema

Dada la complejidad de beneficiar la caolinita, debido a las características fisicoquímicas bastante anisotrópicas en su superficie generadas por su compleja mineralogía (lo cual desarrolla comportamientos en la interface agua - arcilla asociados a la energía libre superficial bastante diferentes) y teniendo en cuenta que la caolinita tiene amplias aplicaciones industriales, es importante investigar la recuperación selectiva de caolinita considerando la hidrofobicidad como variable de separación.

2.Justificación

Comprendiendo el comportamiento de la caolinita en medio acuoso, se favorecerán los procesos de separación selectiva, usando propiedades fisicoquímicas interfaciales para obtener caolinita de alta pureza y alto valor agregado.

3. Objetivos

General

Estudiar los mecanismos de interacción de los minerales de arcilla en un medio acuoso, con tensoactivos usados en el proceso de flotación espumante, usando las teorías de DLVO y DLVO extendida orientada hacia una hidrofobización selectiva de estos minerales.

Específicos

- Analizar la distribución de la Energía Libre Superficial de caolinita, considerando la anisotropía fisicoquímica de este tipo de minerales.
- Comparar la hidrofobicidad y/o hidrofiliicidad de caolinita, bajo la teoría DLVO y DLVO-extendida.
- Analizar los escenarios de separación de los minerales en el caolín, mediante la hidrofobización selectiva y posterior flotación espumante.

4. Marco Teórico

Dado que el objetivo general de esta investigación es estudiar los mecanismos de interacción de los minerales de arcilla en un medio acuoso, con tensoactivos usados en el proceso de flotación espumante, usando las teorías DLVO y DLVO extendida orientada hacia una hidrofobización selectiva de estos minerales, se presenta a continuación el marco teórico.

4.1 Introducción a los silicatos

El término “arcilla” hace referencia no sólo a materiales que tienen un tamaño de partícula menor a $2\ \mu\text{m}$, sino también a un material natural constituido principalmente por minerales de grano fino que tienen composición química asociada a la familia de los aluminosilicatos y presentan una estructura cristalina característica.

Gran parte de estos minerales tienen aspectos tipo hojuelas (Ver figura 3), lo cual está asociado a un comportamiento fisicoquímico muy complejo respecto a la hidrofobicidad, dado que en las caras y en los bordes presentan diferentes afinidades por los grupos del agua. Lo que se ha denominado anisotropía fisicoquímica.

Debido a las propiedades fisicoquímicas que exhiben las arcillas, el valor de éstas es determinado por su inserción en cadenas productivas de alta tecnología. Dicha inserción requiere de un enorme trabajo de investigación e innovación, con el objeto de potenciar las propiedades deseadas de uso y reducir las adversas.

Dado que la caolinita es el constituyente principal de las arcillas (Cornelius, 1978) y que actualmente ocupa un lugar destacado en la industria extractiva y en la tecnología de los minerales no metálicos, la presente investigación se basará en el estudio de este mineral.

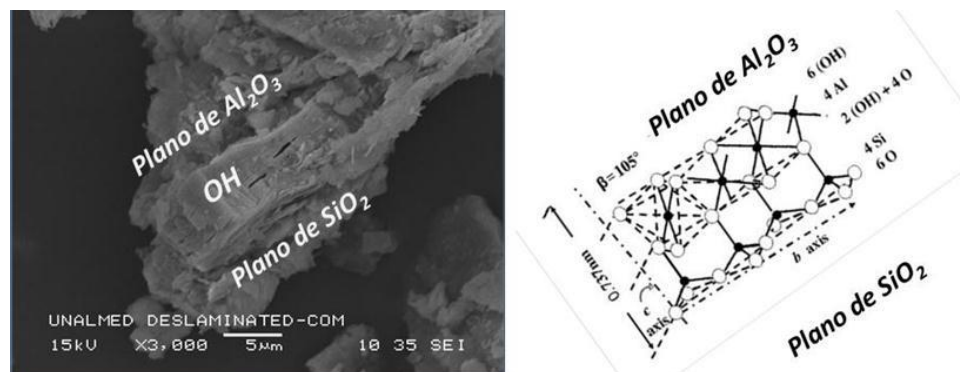


Figura 3. Foto SEM de caolinita (Bustamante O, comunicación personal, 1° de agosto, 2010)

La base de los silicatos es el tetraedro de SiO_4^{4-} , el enlace Si-O en la estructura SiO_4^{4-} es aproximadamente 60% covalente y 40% iónico (King, 1982) y la coordinación tetraédrica del SiO_4^{4-} satisface los requerimientos direccionales del enlace covalente y del enlace iónico (Figura 4).

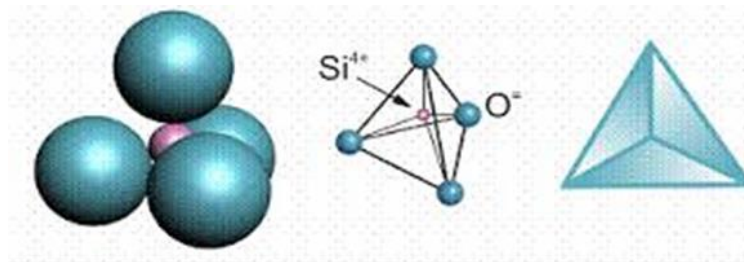


Figura 4. Estructura tetraédrica del SiO_4^{4-} (Recuperado de <https://www.wordpress.com>)

Las estructuras laminares de silicato se forman cuando tres vértices en el mismo plano de un tetraedro de silicato se enlazan a los vértices de otros tres tetraedros de silicato. Esta estructura tiene como fórmula unitaria $\text{Si}_2\text{O}_4^{4-}$. Estos silicatos laminares pueden combinarse con otros tipos de estructuras laminares, al tener todavía un oxígeno libre.

Las capas u hojas que componen los silicatos son fácilmente separables debido a las fuerzas presentes entre ellas, que generalmente son de naturaleza iónica o en algunos casos pueden ser enlaces de hidrógeno o fuerzas de Van der Waals (King, 1982).

Los silicatos pueden ser de dos o tres capas, los silicatos de dos capas como la caolinita tienen una superficie hidrofílica debido a enlaces rotos Si-O y Al-O sobre los bordes y a enlaces de hidrógeno rotos sobre la cara.

Estructuralmente los silicatos pueden ser de dos tipos: silicatos de dos capas o silicatos de tres capas. En los silicatos de dos capas, los átomos de oxígeno son compartidos entre una lámina tetraédrica y una octaédrica adyacente (Figura 5), mientras en los de tres capas, una lámina octaédrica comparte átomos de oxígeno con láminas tetraédricas a ambos lados.

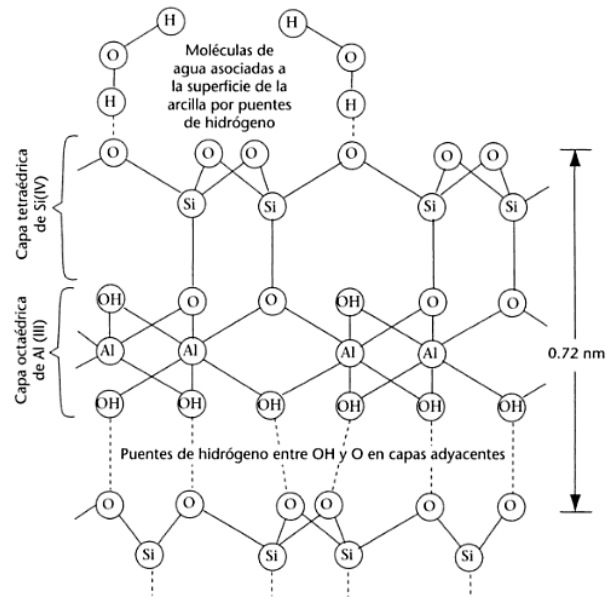


Figura 5. Representación de la estructura de la caolinita, un silicato de dos capas

4.2 La Caolinita

La caolinita es uno de los minerales mayoritarios en los diez primeros metros de la corteza terrestre y pertenece al grupo de la arcilla (Bartolomé, 1979).

La caolinita es el principal integrante del grupo de los caolines y está formado por varias especies minerales de la misma composición química pero que tienen diferente estructura cristalina (Cabrera, 1965).

La roca denominada caolín está constituida principalmente por minerales del grupo de la caolinita $[Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O]$, silicato de aluminio hidratado que suele estar acompañado de minerales como cuarzo, micas, feldspatos, óxidos de hierro y titanio, además de minerales de arcilla como illita esmectita y montmorillonita (Cornelius, 1978).

Las arcillas caoliníferas son usadas directamente en la industria, mientras que los caolines son procesados previamente para incrementar las propiedades deseadas, que residen en las partículas más finas (Bartolomé 1997).

Las materias primas ricas en caolinita son ampliamente utilizadas a nivel industrial debido a sus propiedades fisicoquímicas entre las que se destacan: blancura, suavidad, actividad superficial, propiedades adsorbentes y reológicas (García – Portillo et al., 2005), inercia frente a los agentes químicos, atoxicidad, poder cubriente, resistencia mecánica luego de la cocción y elevada refractariedad. Las cuales son importantes para distintas

aplicaciones en papel, gomas, plásticos, refractarios, cementos especiales, en la industria química, tintes, pinturas, adhesivos, cosméticos, farmacéutica, entre otros (García – Portillo 2005; Bartolomé 1997).

Según la concentración de caolinita presente en el caolín y de las características de ésta, dependen sus usos y aplicaciones ya que al encontrarse acompañada de minerales contaminantes como el cuarzo, algunos sulfuros, óxido de hierro y titanio entre otros, sus aplicaciones industriales pueden limitarse, lo que hace necesario buscar metodologías que permitan su separación selectiva.

Debido a que actualmente la industrias que usan como materia prima el caolín tales como la industria cerámica, papel y pinturas, requieren caolines más puros, se han investigado y planteado combinación de tecnologías basadas en fenómenos superficiales tales como floculación selectiva, flotación espumante y separación magnética (Hu et al., 2003, Xia et al., 2009). Sin embargo, debido a factores como la anisotropía y las propiedades eléctricas superficiales de la caolinita, la recuperación de caolinita sigue siendo un reto para la industria.

4.2.1 Cristalografía de la Caolinita

La caolinita cristaliza en el sistema triclinico. En láminas muy pequeñas, delgadas, rómbicas o de forma hexagonal (Zbick et al., 2008; Bergaya et al., 2006; Cornelius, 1978) y su composición química es SiO_2 46.54%, Al_2O_3 39.50% y H_2O 13.96% (Murray 2007).

La Caolinita [$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], corresponde estructuralmente a un aluminosilicato laminar dioctaédrico del tipo 1:1, es decir, está formada por una capa de tetraedros de silicio (SiO_4) combinada con otra capa de octaedros de alúmina (Al_2O_3) (Liu et al., 2011), a través de grupos hidroxilo que están compartidos entre las dos láminas (Zhang, et al., 2014) (Ver figura 6). Esta estructura en ocasiones es altamente compleja como resultado de un gran número de defectos de empaquetamiento que pueden ocurrir durante su periodo de formación y crecimiento (Torres et al., 2011).

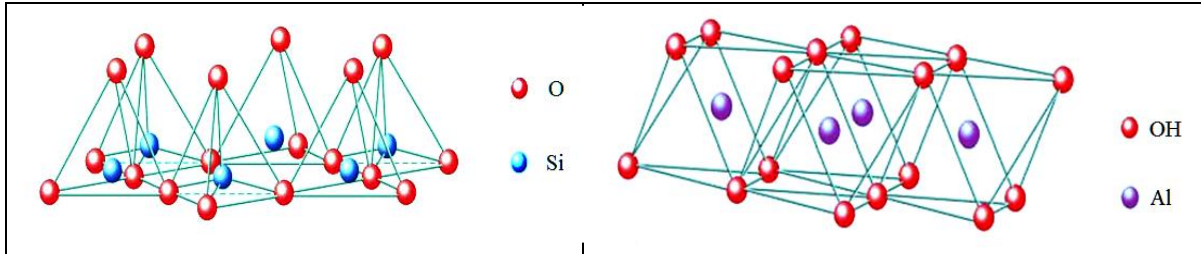


Figura 6. Estructura elemental de las arcillas: tetraedro de sílice y octaedro de alúmina (Edgar A Franco Uruiza, et al. 2009)

El silicio es el átomo central del tetraedro de sílice y está coordinado con cuatro átomos de oxígeno. Estos tetraedros están enlazados al compartir tres esquinas de su tetraedro (los oxígenos basales) para formar una estructura laminar con un patrón de malla hexagonal. El cuarto oxígeno tetraedral (oxígeno apical) presenta una dirección perpendicular a la hoja tetraedral y al mismo tiempo forma parte de una hoja octaedral paralela e inmediatamente adyacente a la tetraedral. El aluminio es el átomo central de cada octaedro, el cual está unido lateralmente mediante los bordes octaedrales (Úsuga, 2014).

La caolinita cristaliza en el sistema triclinico, pero la celda unidad es casi ortorrómbica y contiene sólo una hoja. En la figura 7 se representa la estructura de la caolinita observada desde la dirección a y desde la dirección b de la celda unidad, también se detallan los ángulos α y β junto con el efecto que provoca en la estructura. La caolinita generalmente se presenta bajo la forma de masas arcillosas blancas, que se desintegran más o menos fácilmente y que a menudo contienen hidróxidos de hierro, cuarzo y micas.

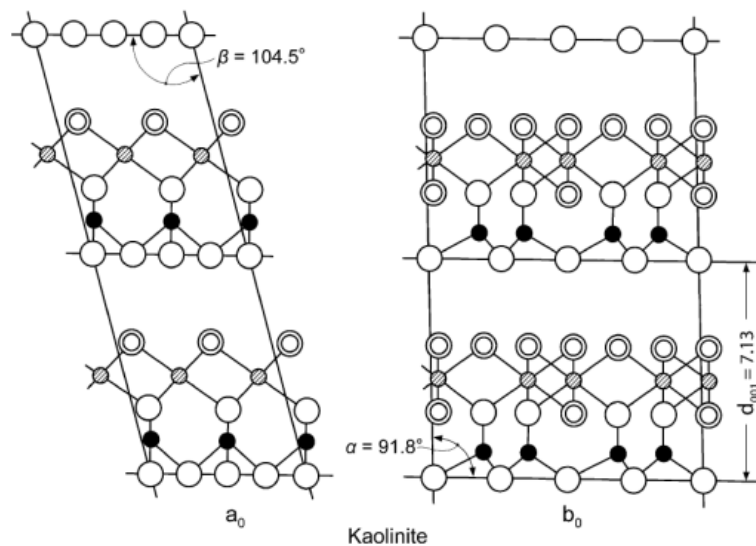


Figura 7 Estructura de la caolinita, Murray 2007

La carga en la capa de caolinita es mínima, especialmente en las superficies basales (001), sin embargo la carga principal sobre la partícula es causada por enlaces rotos a lo largo de los bordes (Grim, 1962).

Existen otros minerales de igual composición a la caolinita, sin embargo presentan diferentes propiedades y estructura, estos son: nacrita, dickita, livesita, hallosyta, anauxita y alófano (Amorós et al., 1994), estos minerales son dioctaédricos y están formados por hojas idénticas cuya composición es $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pero se diferencian en la forma como se apilan las hojas.

4.3 Energía Libre Superficial

Los átomos dentro de un material se encuentran en estado de equilibrio debido a las fuerzas de atracción y repulsión que lo rodean. Cuando el material sufre fracturas se rompen los enlaces de interacción del átomo y de todos los átomos vecinos que se encuentran en el mismo plano de fractura, presentándose un desbalance de fuerzas. Los enlaces rotos de la nueva superficie tienden a atraer otras sustancias hacia la nueva área formada (Ver figura 8).

La cuantificación de los enlaces interrumpidos en la nueva superficie es la denominada energía libre superficial (SFE), que puede ser definida como el exceso de energía en la nueva superficie comparada con la energía de la misma superficie antes de ser fracturada (Rojas, 2013).

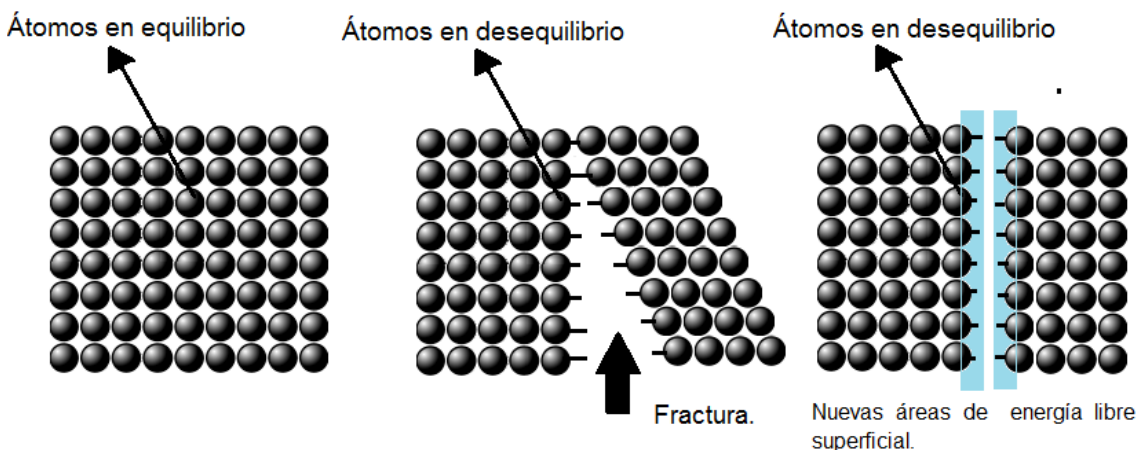


Figura 8. Energía libre superficial por la formación de nuevas áreas en el sólido

Conocer los cambios en la energía libre superficial de un material es importante ya que ésta juega un papel fundamental en procesos como la estabilidad de suspensiones

coloidales acuosas, la humectación y la difusión, además muchas de las técnicas de procesamiento de minerales como flotación espumante, floculación selectiva, filtración y espesamiento dependen de las interacciones interfaciales.

4.3.1 Medición de la Energía Libre Superficial

La energía libre superficial en sólidos se evalúa empleando la medida del ángulo de contacto (θ) que forma una gota de líquido sobre el sólido.

Según (Young, 1805) el ángulo de contacto es consecuencia del equilibrio de la gota bajo la acción de tres dimensiones interfaciales: sólido – vapor (γ_{sv}), sólido – líquido (γ_{sl}) y líquido – vapor (γ_{lv})

$$\gamma_{lv} \cos\theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$$

Ecuación 1. Young

A diferencia de γ_l , ni γ_s ni γ_{sl} son accesibles experimentalmente, por lo que para obtener γ_s es necesaria una relación adicional entre estos parámetros.

La idea de la división de la energía libre superficial en componentes individuales incluye la suposición de que γ_{sl} está determinada por diversas interacciones interfaciales que dependen de las propiedades tanto del sustrato medido y el líquido de medición.

- **Teoría de Owens, Went / Fowkes**

Fowkes supone que la energía libre superficial de un sólido y la tensión superficial de un líquido es una suma de componentes independientes, asociados con interacciones específicas. Fowkes agrupa estas componentes de tensión principalmente en dos tipos, dispersivas y no dispersivas, además sugiere que la energía libre superficial del sólido y la tensión superficial del líquido proviene de diferentes interacciones moleculares. (Ahadian et al., 2009)

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sv}^p + \gamma_{sv}^d$$

Ecuación 2. Fowkes para determinar la energía libre superficial de un sólido

Donde γ_{sv}^p es la componente debida a interacciones polares y γ_{sv}^d es la componente debido a interacciones apolares.

La ecuación de Fowkes para determinar la tensión superficial sólido - líquido se puede escribir de la siguiente manera:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2(\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d)^{1/2}$$

Ecuación 3. Fowkes para determinar la energía libre superficial sólido - líquido

Owens y Went continúan con la idea de Fowkes e involucran una media geométrica:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2[(\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p)^{1/2} + (\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d)^{1/2}]$$

Ecuación 4. Owens y Went determinación de la energía libre superficial

Si la ecuación (4) se combina con la ecuación de Young (1), la ecuación de Owens y Went puede ser escrita así:

$$\gamma_{lv}(1 + \cos \theta) = 2[(\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p)^{1/2} + (\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d)^{1/2}]$$

Ecuación 5. Modelo de Fowkes energía libre superficial

La ecuación (5) es uno de los métodos más comunes para medir energía libre superficial.

▪ **Teoría de Van Oss**

Para van Oss, la energía superficial de materiales se puede dividir en tres componentes:

- Una componente de dispersión (similar a la teoría de Fowkes y Owens y Wendt) que da razón de la energía superficial generada por interacciones de London o fuerzas débiles de van der Waals, caracterizada por las interacciones no específicas que el líquido efectúa con el sólido.
- Dos componentes que vectorialmente sumarán la componente iónica de la energía superficial: una componente asociada a la propensión de la superficie de interactuar con los líquidos que donan electrones; denominada componente ácida de la superficie (γ_{s+}) y otra componente de la parte iónica asociada a la propensión de la superficie de donar electrones, los cuales será recibidos por la superficie llamada componente básica (γ_{s-}).

Además, Van Oss, presume que la interacción es entre la parte ácida del sólido γ_{s+} con la parte básica del líquido que se adsorbe γ_{-} y viceversa. Así, se puede escribir nuevamente la ecuación (5), del modelo de Fowkes como:

$$\frac{\gamma_L}{2} [1 + \cos\theta] = \sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^+ \cdot \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \cdot \gamma_L^+}$$

Ecuación 6. Modelo de tres componentes para energía superficial de sólidos

Para determinar las tres componentes, se debe ensayar con al menos tres líquidos: uno apolar para determinar la componente de dispersión de la energía de sólido, otro líquido que no posea componente ácida para determinar la componente básica de la energía superficial del sólido y por último un líquido sin componente básica para determinar la componente ácida de la energía superficial del sólido.

4.3.2 Técnicas de medición de la Energía Libre Superficial

Para la medición de la energía libre superficial se utilizan diferentes métodos con los que es posible calcular este valor en función de las tensiones superficiales de varios líquidos y del ángulo de contacto formado entre los líquidos y la muestra a analizar.

Las medidas de ángulo de contacto son fáciles de realizar sobre superficies planas y lisas, sin embargo cuando los materiales se encuentran en polvo o que son formados por estructuras porosas es necesario la aplicación de métodos que se adapten a la naturaleza del material como el método de ascenso capilar el cual se sustenta en la ecuación propuesta por Washburn (Ahadian et al., 2009).

Para los materiales que se encuentran en polvo o que son formados por estructuras porosas se hace compleja la obtención del ángulo de contacto, por tal motivo se ha desarrollado la técnica de medición por ascenso capilar la cual se sustenta en la Ecuación de Lucas–Washburn's (Ahadian et al., 2009).

$$L^2 = \frac{\gamma_{LV} r^* t \cos \theta}{2\eta}$$

Ecuación 7. Washburn

Esta ecuación presenta la relación entre las características de un líquido que asciende por un material, el ángulo de contacto formado en la interfase (θ), la velocidad de ascenso.

Donde L es la distancia recorrida, t es el tiempo transcurrido, r^* es el tamaño medio de poro, η es la viscosidad.

Donde h es la altura, r es el radio de capilaridad o de poro, θ es el ángulo de contacto, η la viscosidad del líquido y γ_{LV} la tensión interfacial del líquido que asciende a través de los poros impulsado por la diferencia de presiones (capilaridad) y t el tiempo de ascenso capilar (Cañas, 2007), como se puede observar existen dos variables que son incógnitas,

$\cos \theta$ y r , sin embargo r puede ser hallado con una prueba predecesora, simplemente se recurre a un líquido que moje totalmente el sólido, con el fin de obtener que el $\cos \theta$ sea igual a cero, (Ahadian et al., 2009) posteriormente se despeja r , al obtener r se procede a realizar la misma prueba con líquidos diferentes con el cual se obtendrá el ángulo θ .

Cuando las muestras son materiales continuos, (sin poros) y con superficies suaves (no rugosas) existen métodos más rápidos y eficaces que el de ascenso capilar, hoy en día se encuentran equipos que permiten hacer mediciones de ángulo de contacto a través de la obtención de imágenes a contra luz, que son transmitidas a un software, el cual detecta automáticamente la geometría de la gota y la base en la que se encuentra, de esta imagen se obtiene los ángulos interiores o exteriores de contacto.

Con el ángulo de contacto obtenido se procede a obtener la energía libre superficial a partir de distintos modelos matemáticos que se han desarrollado.

En la presente investigación se usaron los métodos de medición de la gota sésil y de la burbuja captiva.

Gota sésil: método experimental usado para determinar la tensión superficial de una superficie sólida, consistente en la colocación de una gota sobre la superficie, de un líquido del que se conocen su tensión superficial, para medir el ángulo de contacto de la gota con la superficie sólida.

Burbuja captiva: Método para medir el ángulo de contacto entre un líquido y un sólido, consiste en inyectar una burbuja de aire debajo de un sólido cuya superficie se encuentra en el líquido.

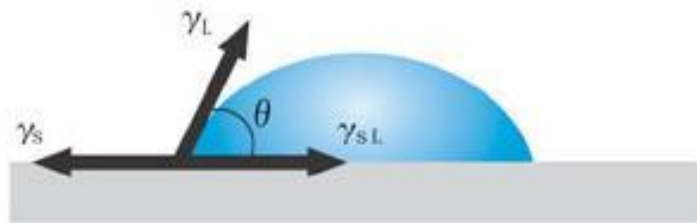


Figura 9. Diagrama de fuerzas interfaciales, ángulo de contacto (<http://www.face-kyowa.co.jp>)

4.4 Fuerzas de Interacción

El procesamiento de suspensiones minerales de arcillas involucra tamaños de partícula generalmente coloidales ($\leq 1\mu\text{m}$) (Johnson et al., 2000). En las cuales se destacan las interacciones partícula-partícula.

Las fuerzas de interacción entre partículas en la mayoría de suspensiones cerámicas están dominadas por las fuerzas de Van der Waals, las fuerzas electrostáticas y las fuerzas estéricas, cada una de éstas depende de las propiedades superficiales de las partículas; estas propiedades se dan en función de factores como la composición química, la naturaleza de los átomos, la carga superficial y el tipo de intercambio catiónico (Bergaya et al., 2006).

4.4.1 Fuerzas Electrostáticas

En medio acuoso, las partículas pueden estar eléctricamente cargadas (Macosko, 1994). Dicha carga se conoce como la fuerza de la doble capa eléctrica, que es un sistema en el cual existe una separación de carga eléctrica en una interface, es decir, hay una capa de carga positiva y otra de carga negativa (Ver ecuación 8). (Bergaya et al., 2006).

$$\Delta G^{EL} : 0.5 \varepsilon R \gamma_0 \text{Ln}[1 + \exp(-kl)]$$

Ecuación 8.

4.4.2 Fuerzas Apolares de Lifshitz-Van Der Waals (LW)

Las suspensiones coloidales de caolín experimentan las fuerzas de Van der Waals, las cuales son fuerzas electrodinámicas que se originan desde la interacción entre las fuerzas de dipolos y el medio en el que interactúan (Ver ecuación 9). (Bergaya et al., 2006).

$$\Delta G^{LW} : \Delta G_{l_0}^{LW} (Rl_0) / 12l$$

Ecuación 9.

4.4.3 Fuerzas de Hidratación

La teoría DLVO sugiere que la estabilidad de un sistema coloidal está determinada por dos tipos de interacciones: las fuerzas atractivas de van der Waals (LW) y las fuerzas repulsivas de la doble capa eléctrica (EL) que existen entre las partículas y que aparecen

al aproximarse unas con otras debido al movimiento Browniano mediante el cual viajan. No obstante debido a las distorsiones de los balances de fuerzas en las interfaces, se hace necesario considerar la teoría DLVO extendida para mantener equilibradas las fuerzas, lo cual hace necesario considerar este tipo de fuerzas, las cuales emergen a partir de interacciones ácido-base, estéricas y fuerzas hidrodinámicas.

4.4.4 Teoría DLVO y DLVO Extendida

La teoría DLVO, propuesta por Dejarguin y Landau (1941) y por Verwey and Overbeek (1948), sugiere una interacción total dada como la suma de que la estabilidad de una partícula en solución es dependiente de la función de energía potencial total las interacciones atractivas de Van der Waals y las atracciones repulsivas de doble capa eléctrica como función de la distancia de separación para predecir la interacción entre partículas cargadas inmersas en un líquido (Van Oss et al., 1990).

Esta teoría propone que una barrera de energía resultante a partir de las fuerzas repulsivas previene la aproximación y su adherencia. Pero si dos partículas coloidales con suficiente energía sobrepasan dicha barrera, la fuerza atractiva podría halarlas al contacto donde ellas se adhieren irreversiblemente. Por consiguiente si las partículas poseen una repulsión suficientemente alta, la dispersión resistirá la floculación y el sistema coloidal será estable. Sin embargo si no existe un mecanismo de repulsión entonces la floculación o coagulación eventualmente tendrá lugar.

Debido a innumerables discrepancias reportadas entre las predicciones teóricas y las observaciones experimentales de estabilidad particular, depositación y adhesión en sistemas dirigidos y naturales (Costello, B.A. de L., Luckham, P.F. and Tadros, Th.F, 1992), se ha propuesto una modificación a esta teoría, en la cual se tienen en cuenta fuerzas no – DLVO que surgen de interacciones ácido – base, fuerzas estéricas e hidrodinámicas. Dicha modificación se puede referir a una aproximación “DLVO extendida” (XDLVO) (Hoeg & Agarwal, 2006) para mantener equilibradas las fuerzas.

4.5 Potencial Zeta

La medición del potencial zeta es una técnica que proporciona la información suficiente de la distribución de carga superficial en la interfase sólido agua, siendo esta carga un indicador clave para comprender qué tipo de iones se pueden adsorber, además permite determinar la capacidad de interacción con los grupos iónicos del agua y con los surfactantes en solución acuosa (Bustamante et al., 2005).

Es en este sentido que el estudio del potencial superficial puede ser utilizado para la evaluación y conocimiento de los procesos de separación por flotación.

Según el modelo de la doble capa eléctrica, los potenciales de repulsión están ligados a las fuerzas eléctricas de repulsión, mientras que los potenciales de atracción están ligados a las fuerzas de interacción de London figura 10. (A. Nguyen & HJ. Schulze, 2003).

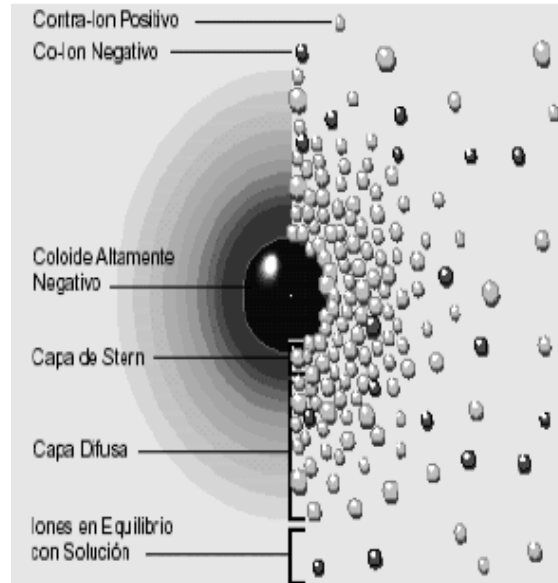


Figura 10. Doble capa eléctrica (Zeta Meter Inc, 1998)

4.6 Estudios Similares

En 2015 [Úsuga, López y Bustamante] en su artículo «Estudio de la hidrofobicidad de caolinita de la Unión Antioquia» proponen 3 metodologías diferentes para convertir la superficie hidrófila de la caolinita en una superficie hidrófoba y recuperar este mineral mediante el proceso de flotación espumante, concluyendo que mientras mayor es la longitud de la cadena del colector y la concentración del mismo se obtiene un mayor ángulo de contacto y por tanto una superficie más hidrófoba.

Dado que dicha investigación se realizó con las mismas muestras utilizadas en el presente trabajo, se tomaron datos de referencia como las mediciones de potencial zeta y se validó una de las metodologías de la hidrofobización.

5. Metodología

Para alcanzar los objetivos propuestos en el presente trabajo se llevó a cabo la siguiente metodología:

- Caracterización química, física, morfológica y topográfica de las muestras a utilizar.
- Determinación del ángulo de contacto por diferentes métodos.
- Tratamientos de química de superficie para transformar la caolinita de hidrófila a hidrófoba.
- Microflotación en celda Hallimond.
- Interacciones DLVO y DLVO Extendida

5.1 Obtención de la Muestra

La muestra con la cual se realizaron las pruebas, es un caolín proveniente del Municipio de la Unión (Antioquia), la muestra fue obtenida del frente de explotación con el fin de evitar cambios fisicoquímicos generados durante el procesamiento que se lleva a cabo en la planta, el caolín de la Unión se caracteriza por tener una amplia distribución de tamaño, para el estudio se tomaron muestras de hojuelas de macro caolín con un tamaño promedio de 5000 μm , estas muestras son llevadas a una temperatura de 40°C por 48 horas, con el fin de eliminar el agua de poro, posteriormente son conservadas en beakers sellados para evitar la interacción con el ambiente y asegurar que no haya un cambio en la superficie del caolín. El macro-caolín tiene una densidad de 2.6 g/cm³.

Las muestras al momento de realizar el ensayo de ángulo de contacto, son cizalladas con el objetivo de generar nuevas superficies en las cuales se medirá el ángulo de contacto con los líquidos de trabajo (Ver Figura 11).

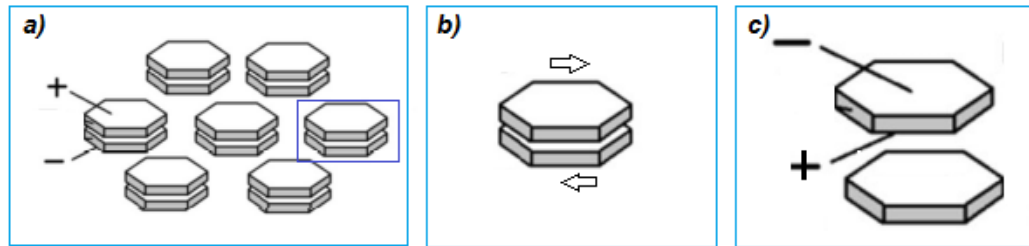


Figura 11. a) Macro caolín. b) Aplicación de cizalladura para generar nuevas caras. c) Nuevas caras, en las que se medirá ángulo de contacto. (Tomado y editado de Rojas, 2013).

5.2 Caracterización de las Muestras

5.2.1 Caracterización Química

Se realizó la caracterización química para ambas caras de macro caolín, a través de la técnica EDS en el equipo Phenom Pro X, en el cual se obtuvo la caracterización química de las muestras para ambas caras de macro caolín.

Para la cara A se obtienen:

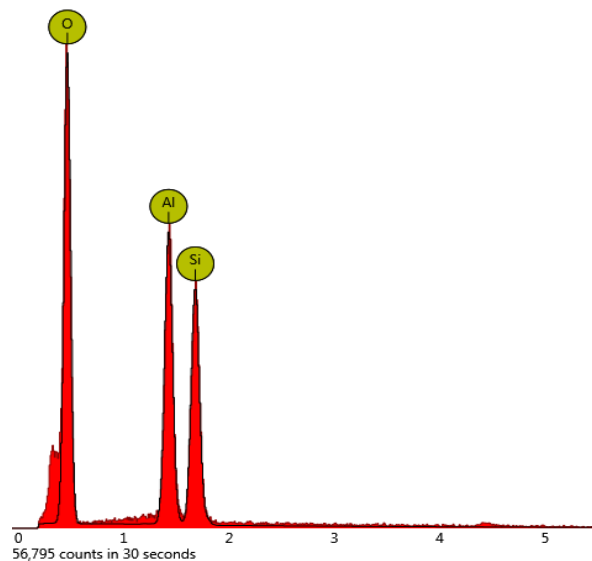


Figura 12. Presencia de elementos para la Cara A

Element Number	Element Symbol	Element Name	Confidence	Concentration	Error
8	O	Oxygen	100.0	70.2	0.9
13	Al	Aluminium	100.0	16.9	1.0
14	Si	Silicon	100.0	12.9	1.1

Tabla 1. Resultados elementos Cara A.

Para la cara B se obtiene:

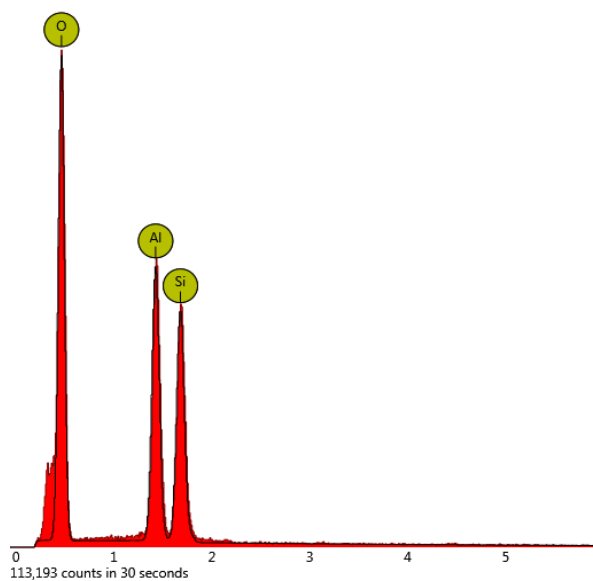


Figura 13. Presencia de elementos para la Cara B.

Element Number	Element Symbol	Element Name	Confidence	Concentration	Error
8	O	Oxygen	100.0	71.4	0.6
13	Al	Aluminium	100.0	16.1	0.8
14	Si	Silicon	100.0	12.6	0.8

Tabla 2. Resultados elementos Cara B.

5.2.2 Caracterización Físicoquímica

Para el desarrollo de esta caracterización, se tuvieron en cuenta dos propiedades físicoquímicas: el potencial zeta y el ángulo de contacto. Los valores reportados para el potencial zeta fueron tomados de (Úsuga, 2014) y el ángulo de contacto fue medido experimentalmente.

▪ Potencial Zeta

En la Figura 14, se puede ratificar que la superficie de la cara de la caolinita tiene una carga negativa constante y es independiente del pH de la solución, lo cual se debe a las sustituciones isomorfas sobre el tetraedro de sílice y el octaedro de gibsita, autores como (Au, P.I y Leong, Y.K., 2013) exponen que el potencial zeta del caolín es negativo y presenta una menor magnitud a bajos valores de pH, lo cual posiblemente se deba a que sobre los planos basales se tiene una permanente carga negativa mientras que sobre los bordes se tiene una carga positiva a pH ácido y carga negativa a pH básico, pudiéndose neutralizar un poco la carga negativa de los planos con la carga positiva de los bordes a valores bajos de pH.(Úsuga, 2014).

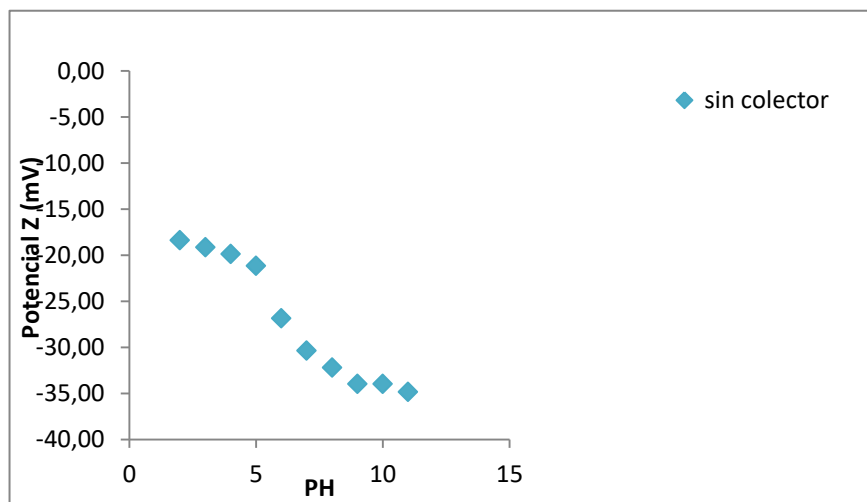


Figura 14. Potencial zeta de la caolinita de La Unión, Antioquia

5.2.3 Ángulo de Contacto

El ángulo de contacto se midió con un goniómetro marca Ramé-hart, inc. Imagingsystem. Serie 2017 y con un medidor de ángulo de contacto Dataphysics. Usando los métodos de la gota sésil y de la burbuja captiva.

Las muestras utilizadas para la medición de ángulo de contacto fueron de macro caolinita cuya superficie fuera lo más homogénea posible. Los valores fueron hallados a través de un promedio realizado para todas las medidas, las cuales fueron superiores a 5 ensayos para cada valor de pH. El valor promedio del ángulo de contacto en la cara fue de 14.

Previo a la hidrofobización de la caolinita se hizo una medida de ángulo de contacto sobre una cara de cuarzo, con el fin de comprobar que la hidrofobización fuera selectiva, dando como resultado un ángulo de contacto de cero grados (Figura 15).

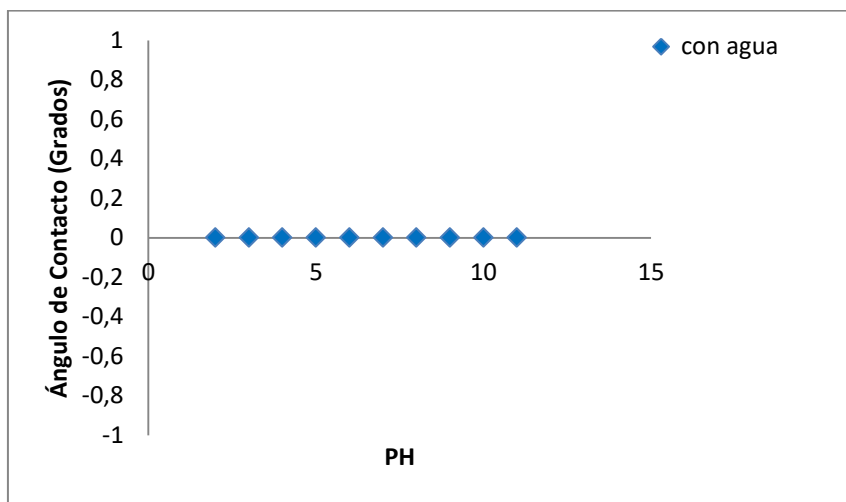


Figura 15. Ángulo de contacto sobre una cara de cuarzo

5.2.4 Caracterización Morfológica

Se hizo una caracterización en SEM, utilizando el equipo Phenom pro X, el cual integra un microscopio de barrido electrónico que permite realizar la caracterización física de cada una de las muestras y determinar su composición elemental.

En la Figura 16, se puede observar como el caolín está compuesto por diferentes capas, se espera que al cizallar la partícula, éstas se separen y se pueda obtener nuevas superficies, las cuales deberán corresponder a una cara de tetraedros y una cara de octaedros.

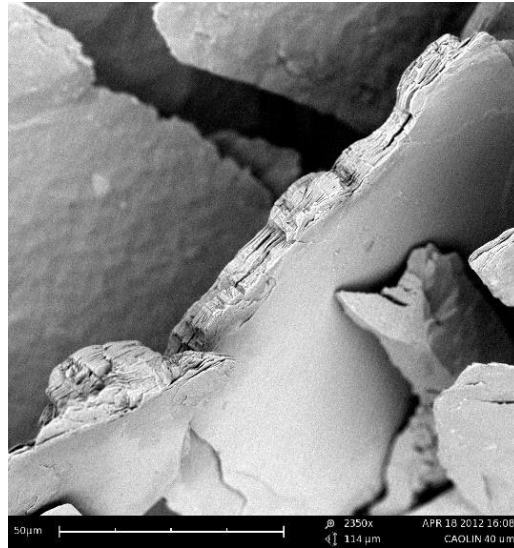


Figura 16. Borde Caolín, organización de láminas (Foto SEM)

En las figuras 17 y 18, se puede observar el área superficial de las caras de una hojuela de caolinita, las cuales muestran la no homogeneidad en cada una de ellas.

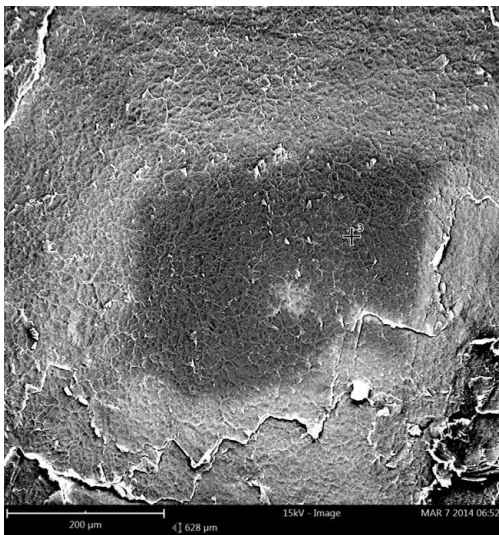


Figura 17. Área superficial Cara A.



Figura 18. Área superficial Caolín Cara B.

5.2.5 Caracterización Topográfica

La caracterización topográfica de las muestras de caolinita se determinó en un AFM marca Nanoscope IIIa, Scanning Probe Microscope Controller, en modo contacto, en el cual se obtuvo una imagen topográfica de la caolinita en seco para un área de barrido de

10 μm x 10 μm (Ver figura 19) la cual muestra estructuras parecidas a placas sin un orden espacial definido.

Las pruebas se hicieron en una muestra de sílice como referencia y en la caolinita.

Sílice: no presenta estructuras definidas

Caolinita: muestra estructuras parecidas a placas sin un orden espacial definido.

Se evaluó la rugosidad de la superficie de caolinita en seco y se obtuvo la rugosidad promedio de las desviaciones cuadráticas respecto a la altura (R_q)

Sílice $R_q = 0.169$ nm

Caolinita R_q de 74.9 nm

El alto valor de rugosidad para caolinita se debe al gran tamaño y poca uniformidad de las estructuras.

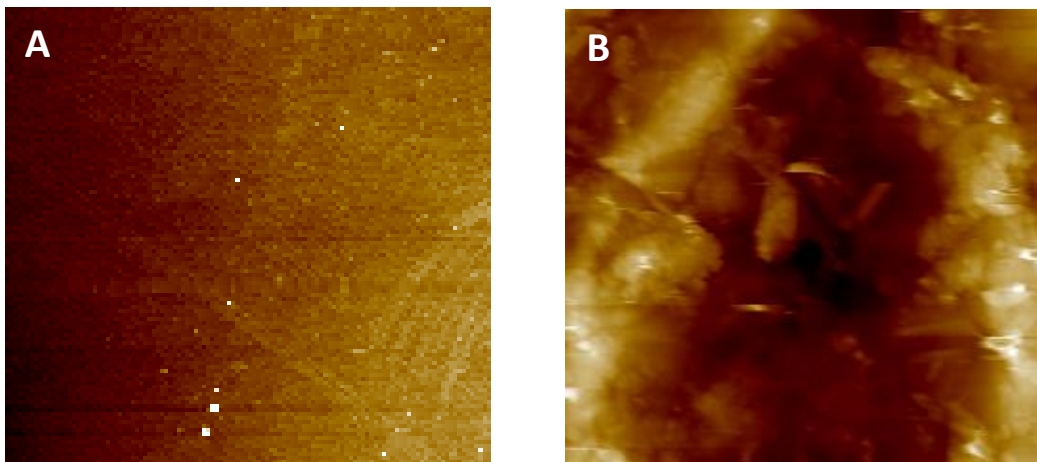


Figura 19. Imágenes de topografía en aire (campo de 10 μ x 10 μ) para (A) Sílice y (B) Caolinita

5.3 Hidrofobización de la Caolinita

Para determinar el método por el cual realizar la hidrofobización de la caolinita se tomó como referencia los datos de tratamiento realizados por [Úsuga, López y Bustamante 2015] y se hizo una validación del tratamiento de caolinita con ácido oleico con una

pureza del 98% como tensoactivo a diferentes concentraciones; 1×10^{-3} M, 1×10^{-4} M y 1×10^{-5} M, cada uno con un tiempo total de 5 minutos.

Resistencia iónica de 0,01M de NaCl y una temperatura de 23°C.

Las soluciones se prepararon agitando a 1 L/min por 15 min, en un emulsificador Ultra Turrax IKA T18 Basic.

El ángulo de contacto se midió por el método de la burbuja captiva en el Goniómetro el cual cuenta con un recipiente donde se depositan las soluciones a diferentes valores de pH.

Las hojuelas de macro caolinita se adhirieron a una superficie de sílice y se pusieron en contacto con la solución por 5 minutos.

Luego se introdujo en la solución una micro jeringa con una punta de 0,5 mm de diámetro a 0,2 mm de la superficie de la caolinita y se inyectó una burbuja de aire sobre la superficie de la caolinita. Esta burbuja fue monitoreada con una cámara digital por un tiempo de 20 s, tiempo después del cual se midió el ángulo de contacto. Cada una de las mediciones se repitió diez veces, obteniéndose un valor promedio para cada valor de pH. Con un error promedio de 0.2 grados.

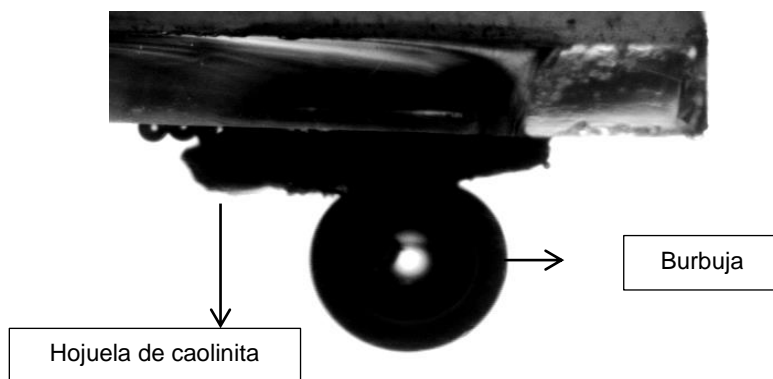


Figura 20. Medición de ángulo de contacto de caolinita

pH	Cara con ácido oleico 1*10-3M	Cara con ácido oleico 1*10-4M	Cara con ácido oleico 1*10-5M
2		50,3	32,3
3		38,4	37
4		41,6	41,5
5	58,2	40,1	37,4
6	44,9	37,5	32,1
7	51,1	41,3	36,6
8	47,3	44	38,7
9	41	37,4	23,8
10	32,7	32,5	20,4
11	25	0	0

Tabla 3. Ángulo de contacto medido con ácido oleico a diferentes concentraciones

5.4 Microflotación en celda Hallimond

Las pruebas de microflotación en celda Hallimond se realizaron con 1 gramo de caolinita acondicionada previamente con ácido oleico a diferentes concentraciones.

El volumen de solución fue de 120 ml, el flujo de nitrógeno empleado fue de 30 L/min, la muestra se acondiciono durante 5 minutos y el tiempo de flotación fue de 1 minuto.

5.5 Interacciones DLVO y DLVO Extendida

Con el objetivo de calcular las contribuciones de las fuerzas polares y de Van der Waals, se midieron las contribuciones de las fuerzas de interacción entre las partículas del caolín; para ello, se realizaron medidas de ángulo de contacto con 4 líquidos diferentes.

Líquido	Ángulo de contacto (θ)	Error
Agua	36.6	1.86
Bromoformo	17.15	7.3
Diodometano	30.45	6.4
Hexano	16.1	4.9

Tabla 4. Ángulo de contacto medido en función de los diferentes líquidos

El tamaño promedio de las partículas de caolín fue de 5000 μm , los líquidos usados son de grado analítico y el agua utilizada fue agua destilada.

La tensión superficial de los líquidos usados para el ángulo de contacto fueron extraídas de tablas (Jasper, 1972).

Los ángulos de contacto medidos con el hexano y el diodometano fueron utilizados para calcular el valor de γ_s^{LW} , las medidas hechas con el agua, el bromoformo y diodometano fueron utilizados para calcular los valores de γ^+ y γ^- (Tabla 5).

LÍQUIDO	γ_L	γ_{LW}	γ_L^+	γ_L^-
1. Agua	72.8	21.8	25.5	25,5
2. Bromoformo	41.5	41.5	1.72	0.0
3. Diodometano	50.8	50.8	0.0	0.0
4. Hexano	18.43	18.4	0.0	0.0

Tabla 5. Tensión superficial de los líquidos usados para medir ángulo de contacto

Se calculó la energía superficial de la caolinita con base en la teoría DLVO y DLVO extendida.

Para determinar la energía libre superficial total del sólido (γ_{sol}^{Tot}) según la teoría DLVO se usó la siguiente ecuación:

$$\frac{\gamma_L [1 + \cos \theta]}{2[\gamma_L^d]^{1/2}} = [\gamma_S^i]^{1/2} \left[\frac{\gamma_L^i}{\gamma_L^d} \right]^{1/2} + [\gamma_S^d]^{1/2}$$

Ecuación 10. Modelo de Fowkes Energía Libre Superficial

Para determinar la energía libre superficial total del sólido (γ_{sol}^{Tot}) según la teoría DLVO Extendida se usó la siguiente ecuación:

$$\gamma_{L1}^{Tot} (1 + \cos \theta_1) = 2 \left[\sqrt{\gamma_{L1}^{LW} \gamma_S^{LW}} + \sqrt{\gamma_{L1}^+ \gamma_S^-} + \sqrt{\gamma_{L1}^- \gamma_S^+} \right]$$

Ecuación 11. Van Oss. Modelo de tres componentes

Una vez hidrofobizadas las partículas de caolinita se hicieron las mediciones de ángulo de contacto con tres líquidos con componentes LW/AB conocidos (Bromoformo, Agua y Diodometano) usando la ecuación de Van Oss. Además se comprobó la teoría DLVO con

la partícula hidrofobizada y los mismos líquidos de prueba usando la ecuación de Fowkes.

6.Resultados y Análisis

6.1 Caracterización de la Caolinita

6.1.1 Caracterización Química

De los resultados obtenidos mediante la caracterización química se puede determinar que el caolín presenta elementos que conforman los compuestos de Alúmina y de Sílice, Al_2O_3 y SiO_2 respectivamente; además para las dos caras de caolín analizadas se encuentra que las composiciones de aluminio y de sílice son muy parecidas y que la relación aluminio/sílice se mantiene igual para ambas muestras.

En la Figura 21 se presenta una distribución de los elementos sobre el área superficial, representada por una gama de colores, el color anaranjado representa la Alúmina y color amarillo representa el Sílice; dando cuenta de la homogeneidad de la superficie en cuestión de los compuestos.



Figura 21. Distribución de elementos sobre el área superficial del Caolín.

6.1.2 Caracterización de la Caolinita Tratada Mediante Química de Superficies

Experimentalmente se observó que el cambio más notorio de potencial zeta se presenta a pH 5, donde puede existir una adsorción tanto de iones de ácido oleico como de moléculas de ácido oleico; a medida que disminuye el pH disminuye también la flotación hasta llegar a un valor de pH cercano a 3, esto puede ser causado porque no hay suficientes iones de ácido oleico que se adsorban a las moléculas de caolinita. Esto es que a pH 3 (bajo) el ácido oleico protoniza y a pH de 8.5 (alto) ioniza. A partir de pH 3 al disminuir la adsorción baja la flotabilidad y el cambio de carga de positivo a negativo se da cerca a pH 5 (Figura 22).

Donde no hay flotación no se altera el potencial zeta de la caolinita, lo que sugiere que no hay adsorción del ácido oleico en la superficie de la caolinita, lo que ocurre en este instante del proceso es que el ácido oleico se hidroliza y que es estable como líquido hasta un valor de pH de 8.

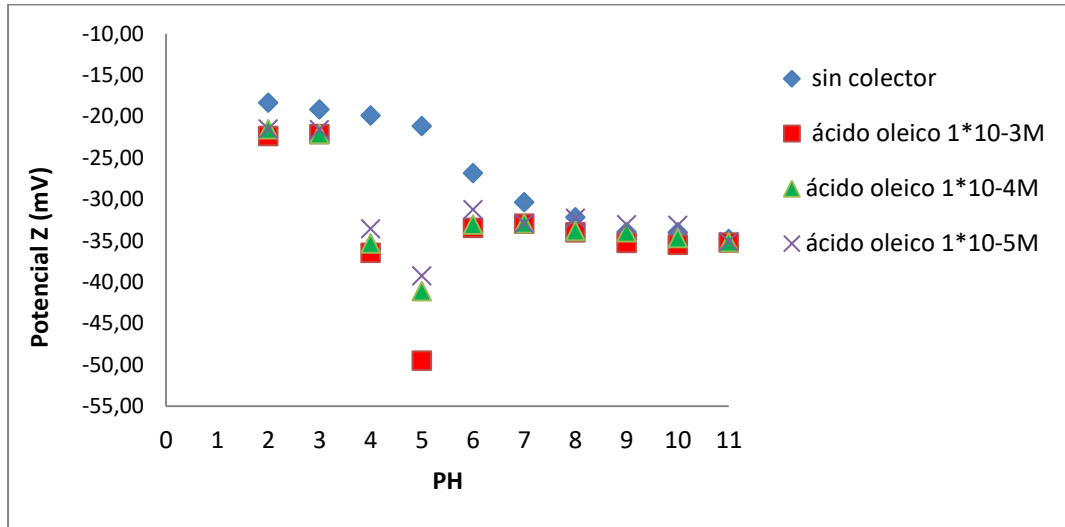


Figura 22. Potencial zeta de la caolinita tratada con ácido oleico

Se realizó la medición de ángulo de contacto de la cara de la caolinita tratada con ácido oleico a diferentes valores de pH, observándose un valor máximo de 58 grados a pH 5 y una concentración 1×10^{-3} M de ácido oleico (Figura 23).

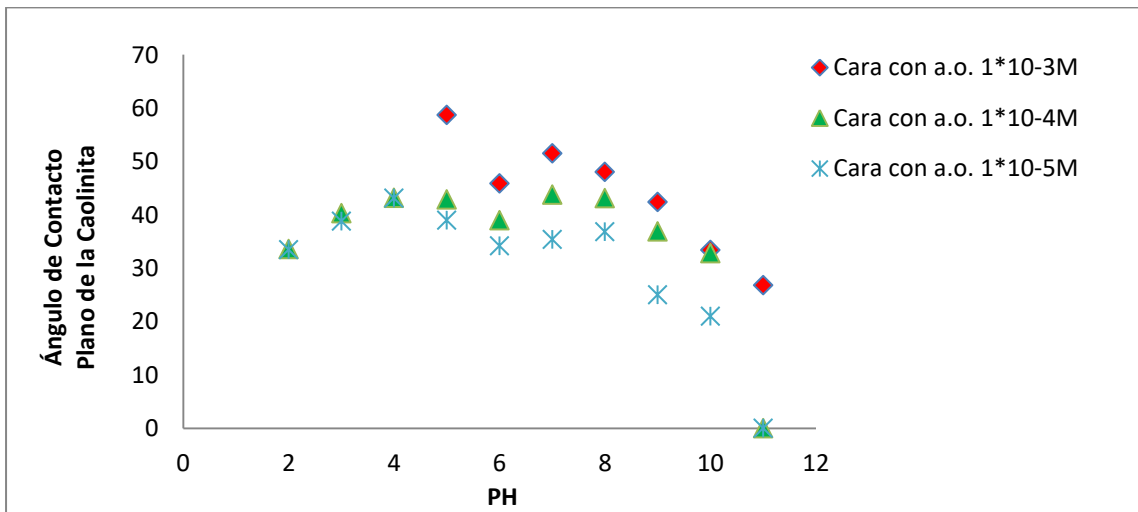


Figura 23. Ángulo de contacto del plano de la caolinita tratada con ácido oleico a diferentes concentraciones

6.1.3 Microflotación en celda Hallimond

Las flotaciones realizadas en el celda Hallimond con ácido oleico dieron como resultado una recuperación del 53.3% y se obtuvo con la caolinita hidrofobizada con ácido oleico $1 \times 10^{-3} \text{M}$ y pH 5.

Estos resultados se ajustan a los reportados por Úsuga, López y Bustamante (52.87%) y por lo tanto configuran un escenario de separación selectiva de caolín, basado en química de superficies.

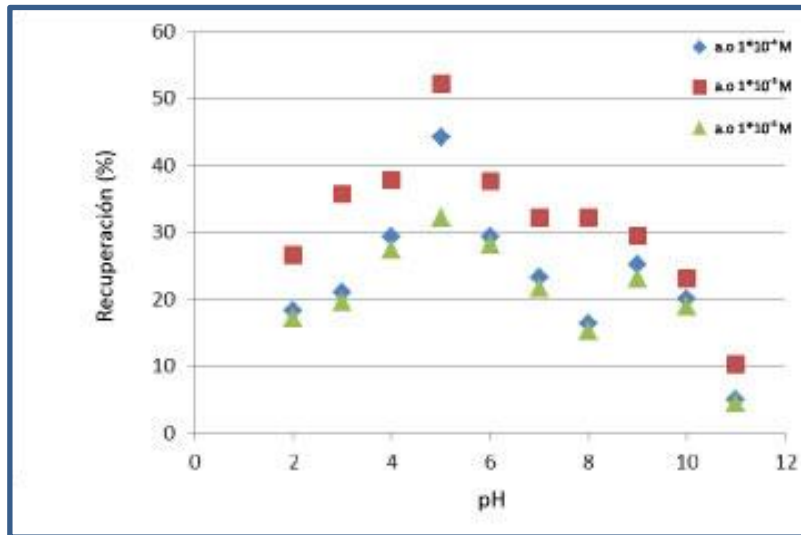


Figura 24. Microflotación en celda Hallimond

6.1.4 Interacciones DLVO y DLVO Extendida

Luego de realizar las operaciones matemáticas se encontró que:

Según la teoría DLVO, la energía libre interfacial total de la caolinita (γ_{sol}^{Tot}) usando la ecuación 10. Modelo de Fowkes de Energía Libre Superficial es:

$$\gamma_{sol}^{Tot} = 45.3744 \text{ mJm}^{-2}$$

Según la teoría DLVO Extendida, la energía libre interfacial total de la caolinita (γ_{sol}^{Tot}) usando la ecuación 11. Van Oss Modelo de tres componentes es:

$$\gamma_{sol}^{Tot} = 69.3087 \text{ mJm}^{-2}$$

Una vez hidrofobizadas las partículas de caolinita se hicieron las mediciones de ángulo de contacto con tres líquidos con componentes LW/AB conocidos (Bromoforno, Agua y Diodometano).

Empleando la ecuación de Van Oss, se encontró que la energía libre interfacial de la superficie humectada con ácido oleico a pH 5 de la caolinita medida, usando la teoría DLVO Extendida (γ_{sol}^{Tot}) es:

$$\gamma_{sol}^{Tot} = 271.7917 \text{ mJm}^{-2}$$

Empleando la ecuación de Fowkes, con la partícula hidrofobizada y los mismos líquidos de prueba, se encontró que la energía libre superficial total de la caolinita usando la teoría DLVO (γ_{sol}^{Tot}) es:

$$\gamma_{sol}^{Tot} = 159.6085 \text{ mJm}^{-2}$$

La energía libre superficial medida usando la teoría DLVO Extendida presenta una magnitud mayor comparada con la medida por medio de la teoría DLVO, lo cual sugiere que considerar las componentes iónicas y ácido base aumentan la tensión interfacial y explican mejor el logro de hidrofobicidad selectiva.

Por lo que puede concluirse que a medida que las partículas de caolinita pasan de ser hidrofílicas a hidrofóbicas, la tensión interfacial se incrementa, lo que indica que las interacciones ácido oleico caolinita son más fuertes que las interacciones agua caolinita, en el escenario fisicoquímico medido.

Por otro lado, al considerar la teoría DLVO extendida muestra que la interacción ácido oleico caolinita es aún mayor y favorece la hidrofobicidad sugiriendo la formación de complejos superficiales sobre la caolinita tipo quimisorción.

7. Conclusiones y Recomendaciones

7.1 Conclusiones

Resultado de esta investigación se puede concluir lo siguiente:

Se pudo efectuar una caracterización de la superficie de la caolinita desde el punto de vista fisicoquímico, usando el ángulo de contacto como variable para medir la energía libre superficial.

Se pudo comprobar que cuando se estudia la energía libre superficial de la caolinita usando las teorías DLVO y DLVO Extendida, la magnitud varía substancialmente, lo que implica que considerar las fuerzas ácido – base incrementan el valor de la tensión interfacial y explica mejor el fenómeno de la hidrofobicidad selectiva.

Bajo la teoría DLVO Extendida, la magnitud de la tensión interfacial muestra tener un valor mucho más alto respecto a las interacciones agua caolinita, así que en el escenario fisicoquímico de pH 5 cuando se usa ácido oleico como tensoactivo, induce la hidrofobicidad suficiente para promover un proceso de separación del caolín, ajustándose a los resultados reportados.

La hidrofobización selectiva es un mecanismo que permite la separación mediante flotación espumante de la caolinita respecto a otros minerales del grupo del caolín, ya que las partículas de caolín hidrofobizadas presentaron un aumento en el ángulo de contacto (58%).

Usando la teoría DLVO extendida, se puede explicar que la hidrofobicidad alcanzada por la caolinita está asociada tanto a la variación de la componente iónica, como a la consideración de la componente ácido base.

7.2 Recomendaciones

Se recomienda realizar mediciones con los líquidos de referencia para el cálculo de las componentes de la tensión superficial en otros intervalos de pH lo cual permitiría plantear una variación específica de estas asociado a la hidrofobicidad y/o ángulo de contacto.

Bibliografía

Ahadian, S., Ñ, M. M., & Moradian, S. International Journal of Adhesion & Adhesives Ranking proposed models for attaining surface free energy of powders using contact angle measurements, 29, pág. 458–469. 2009

Amorós, J.L., Barba, A., Beltrán, V. Estructuras cristalinas de los silicatos y óxidos de las materias primas cerámicas. Instituto de Tecnología Cerámica. Universitat JAUME. Pág 83-95. España 1994.

Bergaya F., et al. Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science. Elsevier. Pag XIX-XXI. 2006.

Brady, P.V., Cygan, R.T., Nagy, K.L. Molecular controls on kaolinite surface charge. Journal of Colloid Interface Sciences 183, 1996.

Braggs, B.R. The controlled modification and characterization of the kaolinite surface. Ph.D. Thesis, University of South Australia. 1993. Citado por Zbick, M., Smart, R. Dispersion of Kaolinite and talc in aqueous solution: Nano morphology and nano-bubble entrapment. Minerals engineering 15, 277-286. 2002.

Cao X, Hu Y, Xu J. Synthesis of alkoxy-propylamines and their collecting properties on aluminosilicate minerals. J Cent South Univ Technol. 11(3): pág 280-285. 2004

Castro, S., García, J.A. Flotación, fundamentos y aplicaciones. Universidad de Concepción, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Metalúrgica. 187 pág, Chile. 2003.

Chen, X., Hu, Y., Wang, Y. Mechanism of flotation separation of diasporé and kaolinite by quaternary ammonium salt DTAL. Trans. Nonferrous Met. Soc. China. Vol 14, No 3, Pág 609-612. 2004

Cornelius, H. Manual de mineralogía de DANA. Editorial Reverté S.A. Pág 491-492, España. 1978

Franco & Maspoch. Estructura general de las arcillas utilizadas en la preparación de nanocompuestos poliméricos. Universidad de Cataluña. 2009.

García-Portillo, C., Bastida, J., Pardo, P., Rodríguez-López, G., Lacruz, M.J., Vilar, M.L., Lázaro, A. Influencia de características microestructurales de caolinita en las propiedades de sus pastas de colaje. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 44 [4] 239-244. 2005.

Guan F., Zhong H., Liu G., Zhao S., Xia L. Flotation of aluminosilicate minerals using alkylguanidine collectors. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. Vol 19, Pág 228-234. 2009

Hoek, E. Agarwal, G. Extended DLVO interactions between spherical particles and rough surfaces. *Journal of Colloids and Interface Science*. 298 (2006) 50-58.

Hu Y. Progress in flotation de-silica [J]. *Trans Nonferrous Met Soc. China*. 13(3): 656 - 662. 2003

Hu, Y., Liu, X. Chemical composition and surface property of Kaolins. *Mineral Engineering* 16, 1279 – 1284. 2003.

Jepson, W.B. Kaolins: their properties and uses. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. Clay Minerals: Their structure, behavior and use*. Vol. 311, No. 1517. 411- 434. 1984.

Johnson, S., Franks, G., Scales, P., Boger, D., Healy, T. Surface Chemistry – rheology relationships in concentrated mineral suspensions. *International journal of mineral processing*. 58 (2000) 267-304.

King, R.P. Principles of flotation. *South African Institute of Mining metallurgy*. Pág 16-52,1982.

Laskowski, J.S., Ralston, J. *Colloid Chemistry in Mineral Processing*. Elsevier Science Publishers B.V. 428 pág.1992.

Liu G, Zhong H, Hu Y, Xia L. The role of cationic polyacrylamide in the reverse flotation of diasporic bauxite. *Mineral Engineering* 20(13) pág1191-1199. 2007

Macosko, C. *Rheology, principles, measurements and applications*. USA. Pág 449-470. 1994.

Nguyen, A.V and Schulze H.J. *Colloidal Science of Flotation*. Marcel Dekker, New York, 2004.

Rand, B., Melton, I.E. Particle interactions in aqueous kaolinite suspensions. *J. Colloid Interface Sci*. 60 (2), 308–320. 1977. Citado por Hu, Y., Liu, X. Chemical composition and surface property of Kaolins. *Mineral Engineering* 16, 1279 – 1284. 2003.

Rojas, N. Modelación de la ecuación constitutiva de suspensiones de caolín en función de la energía libre superficial del mineral. Universidad Nacional de Colombia. Pág.31,90. 2013

Torres J., de Gutiérrez R., Castelló R., Vizcayno C. Análisis comparativo de caolines de diferentes fuentes para la producción de metacaolín. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. 31 (1): 35-43. 2011.

Úsuga, L. Estudio de la hidrofobicidad selectiva de caolinita y posterior flotación espumante. Universidad Nacional de Colombia. 121. 2014

Van Oss, C.J., Giese, R.F., Costanzo, P.M. DLVO and NON – DLVO interactions in Hectorite. Clay and Clay Minerals, Vol 38, No. 2, 151-159. 1990.

Wang, D., Hu, Y. Solution Chemistry of Flotation. Hunan Science Technology Press, Changsha. 209 – 215 (in Chinese). 1988. Citado por Hu, Y., Liu, X. Chemical composition and surface property of Kaolins. Mineral Engineering 16, 1279 – 1284. 2003.

Xia, L.Y., Zhong, H., Liu, G.Y., Huang, Z.G., Chang, Q.W., Li, X.G. Comparative studies on flotation of illite, pyrophyllite and kaolinite with Gemini and conventional cationic surfactants. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 19, pág. 446-453. 2009.

Y. Hu., X. Liu., Zhenghe Xu. Role of crystal structure in flotation separation of diaspora from kaolinite, pyrophyllite and illite. Mineral Engineering 16, pág 219-227. 2003

Zeta-Meter Inc. Zeta Potencial: A complete course in 5 minutes, Stauton, USA, 1998.

Zhao S M, Wang D Z, Hu Y H, Liu B D, Xu J. The flotation behaviour of *N*-(3-aminopropyl) - dodecanamide on three aluminosilicates. Mineral Engineering 16(12): 1391 -1395. 2003

Zbick, M., Smart, R. Dispersion of Kaolinite and talc in aqueous solution: Nano morphology and nano-bubble entrapment. Minerals engineering 15, 277-286. 2002.

Zbick, M., Smart, R., Morris G. Kaolinite flocculation structure. Journal of Colloid and Interface Science 328, 73–80. 2008