



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Estudio de la flotabilidad del carbón en columna de flotación utilizando Salmueras como medio acuoso

Eduardo Andres Luna Mendez

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales
Medellín, Colombia
2018

Estudio de la flotabilidad del carbón en columna de flotación utilizando Salmueras como medio acuoso

Eduardo Andres Luna Mendez

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título
de:

Magister en Ingeniería - Recursos Minerales

Director:

IMM, MSc, PhD, Moisés 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
2018

El presente trabajo quiero dedicar a mi familia en especial a mis padres Eduardo, Lorena a mi hermana Doménica a mi tía Cecilia y a mi familia que me apoyaron, aconsejaron y acompañaron desde el comienzo, en este proceso de formación académica, para mi futuro emocional y profesional.

La innovación es lo que distingue a un líder de los demás

Steve Jobs

Agradecimientos

Quiero agradecer especialmente al profesor Oswaldo Bustamante Rúa por su acompañamiento en este proceso, brindándome sus conocimientos experiencias, tiempo tanto en el desarrollo de mi tesis como en la proyección de nuevos proyectos a realizar. A la Universidad Nacional de Colombia por haberme capacitado y formado, en estos dos años de maestría además de brindarme la oportunidad de desarrollar destrezas en la docencia. Al instituto de minerales CIMEX conjuntamente a sus colaboradores que de alguna u otra manera estuvieron presentes guiándome, brindándome material didáctico, capacitándome en el manejo de equipos y dispuestos a colaborar en cualquier inquietud presentadas a lo largo de mi ciclo académico.

Agradezco a mis padres hermana a mi tía, a mi novia que gracias a ellos a pesar de estar en un país extranjero me he sentido como en casa por su apoyo incondicional a lo largo de mi vida universitaria.

Resumen

El estudio realizado, investigó el efecto de la concentración de cloruro de sodio sobre la flotación en celda convencional y en columna de un carbón bituminoso, proveniente de la mina Cerrejón. El carbón térmico se preparó previamente con arcillolita a diferentes concentraciones. Los resultados en ambos equipos indicaron que la flotación del carbón es fuertemente sensible a la concentración de cloruro de sodio (NaCl).

Resumidamente, un aumento de la concentración de NaCl provocó una mayor recuperación de combustibles y de cenizas, afectando la selectividad, debido a que la concentración de sal se comportó como un activador de carbón y de ganga. Pero al utilizar la columna de flotación, por su diseño presento un mayor enriquecimiento de carbón.

Se reportaron mediciones para carbón de: tensión superficial, ángulos de contacto a diferentes concentraciones molares de NaCl desde 0.0 a 1.0 molar, y con diferentes pH (ácidos, neutro y básicos), en diversas muestras pulidas de carbón. Determinando que a mayor concentración de NaCl aumenta la tensión superficial del líquido y el ángulo de contacto. Posterior a ello, se determinó a través de diferentes teorías de medición de energía libre superficial de sólidos, la tensión interfacial carbón-salmuera. Observando que, la tensión interfacial aumenta a medida que se incrementa la concentración de NaCl. Sin embargo, a mayor concentración de NaCl, se produjo una disminución de la tensión superficial del carbón, indicando una mejor adherencia del carbón con las burbujas. Concluyendo que la salmuera controla la química interfacial entre la tensión del carbón y la tensión del líquido (NaCl). Otro mecanismo de investigación fue las mediciones de potencial Zeta de carbón puro, hasta una concentración molar de 0.6 moles, determinando su potencial zeta cero a un pH de 4.5.

Palabras clave: Tensión superficial, ángulo de contacto, potencial zeta, concentración molar NaCl, carbón, columna de flotación.

Abstract

The study examined the effect of the concentration of sodium chloride on flotation. The effect on conventional cells and columns flotation with bituminous coal from the Cerrejón mine were investigated. This thermal coal was prepared previously with arcillolite at different levels of concentration. The results in both cells indicated that the flotation of coal it is strongly sensitive of the NaCl concentration.

It was seen that an increase in the NaCl concentration causes a greater recovery of coal, as well as the ash content, affecting the selectivity and subsequent enrichment because the salt concentration behaves as an activator of both coal and gangue. But when was using the column flotation, by its design presented a greater enrichment of coal.

Measurements of surface tension, contact angle in different NaCl concentrations from 0.0 to 1.0 molar and different pH (acidic, neutral, basic) in various polished samples of coal. Determining that the higher concentration of NaCl provokes a higher surface tension of the liquid, in the same way as the contact angle. Subsequently the interfacial tension between brine-coal was determined by different theories. After that the interfacial tension increases as the increases of NaCl. However, at a higher concentration of NaCl, become a decrease in the surface tension of coal, indicating a better adhesion between coal and bubbles. Concluding that the brine controls the interfacial chemistry between coal and liquid tension. Another research mechanism was Zeta measurements of clean coal up to a molar concentration of 0.6 mol, determining its PZC at a pH of 4.5.

Keywords: Surface tension, contact angle, zeta potential, NaCl, coal, flotation column

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Abstract.....	X
Lista de figuras	XIV
Lista de tablas	XVI
Lista de Símbolos y abreviaturas	XVII
Introducción	1
1. Antecedentes Flotación con salmueras	5
2. Marco Teórico	12
2.1 Carbón.....	12
2.1.1 Cenizas del carbón.....	14
2.2 Flotación de minerales.....	14
2.2.1 Factores que influyen en la flotación convencional	16
2.2.2 Reactivos para la flotación	17
2.3 Físicoquímica de las interfaces.....	19
2.3.1 Energía libre superficial.....	20
2.3.2 Tensión superficial.....	21
2.3.3 Tensión interfacial	21
2.3.4 Ángulo de contacto.....	22
2.3.5 Adhesión.....	23
2.3.6 Interfaces.....	25
2.3.7 Doble capa eléctrica	25
2.3.8 Potencial z	26
2.4 Celdas de flotación.....	27
2.4.1 Celda de flotación tipo Denver D12	28
2.4.2 Columna de flotación.....	29
2.4.3 Variables del proceso de la columna de flotación	30
3. Teoremas y equipos para determinar las tensiones carbón salmuera a diferente pH. 34	34
3.1 Mediciones de ángulo de contacto	34
3.1.1 Método de la placa (Whilhelmy).....	34
3.1.2 Método gota pendiente (Pendant drop)	35

3.1.3	El método de gota sessil (sessile drop)	37
3.2	Medición de la energía libre superficial de sólidos.....	38
3.2.1	Teoría de Zisman	38
3.2.2	Teoría de Owens y Wendt.....	39
3.2.3	Teoría de Fowkes.....	41
3.2.4	Teoría de Interacciones Lifshitz-Van der Waals	43
3.2.5	Teoría de Van Oss	44
4.	Metodología.....	47
4.1	Caracterización del mineral	48
4.1.1	Muestra mineral.....	48
4.1.2	Reactivos químicos utilizados	49
4.1.3	Determinación de la concentración molar para el experimento	50
4.2	Medición de la energía libre superficial del carbón	50
4.2.1	Determinación del ángulo de contacto del carbón a diferentes concentraciones molares y de pH	51
4.2.2	Determinación de γL a diferentes concentraciones molares de NaCl y de pH 52	52
4.2.3	Determinación componente γSd	52
4.2.4	Determinación de la componente apolar del líquido γLd	52
4.2.5	Determinación de la componente polar del líquido γLi	53
4.2.6	Determinación de la componente polar del sólido γSi	53
4.2.7	Determinación de tensión superficial del sólido γs	53
4.2.8	Determinación de tensión superficial carbón salmuera.....	53
4.2.9	Medición de potencial Z.	53
4.3	Preparación del carbón a diferentes concentraciones molares de salmuera a través de la celda Denver y columna de flotación a escala de laboratorio.....	54
4.3.1	Preparación de la pulpa	55
5.	Resultados y Discusión.....	56
5.1	Resultados de la tensión carbón salmuera	56
5.1.1	Ángulos de contacto a diferentes concentraciones molares de NaCl y pH	56
5.1.2	Resultados de la componente γSd	58
5.1.3	Resultados de la tensión superficial del líquido a diferentes concentraciones molares de NaCl y de pH	58
5.1.4	Resultados de la componente apolar del líquido (γLd).....	60
5.1.5	Resultados de la tensión interfacial carbón- salmuera.....	61
5.1.6	Resultados del potencial zeta	66
5.2	Resultados de la flotación en celda convencional como en columna.....	66
5.2.1	Resultados Celda Convencional.....	67
5.2.2	Resultados de la Columna de flotación	70
5.3	Análisis de los diferentes componentes para obtener la tensión interfacial carbón salmuera.....	72
5.3.1	Angulo de contacto a diferentes concentraciones molares de NaCl y pH	72
5.3.2	Análisis de la componente γSd	74
5.3.3	Análisis de la tensión superficial del líquido a diferentes concentraciones molares de NaCl y de pH	74
5.3.4	Análisis de los resultados de la tensión interfacial carbón- salmuera.....	75
5.3.5	Análisis del potencial zeta	76
5.4	Análisis de la Celda Convenciona	76

5.5	Análisis de la Columna de flotación.....	78
6.	Conclusiones y recomendaciones	79
6.1	Conclusiones.....	79
6.2	Recomendaciones	81
A.	Anexo 1. Estructura química de líquidos usados en la teoría de Zisman.....	83
B.	Anexo 2. Valores del PTFE para determinar ángulo de contacto según la teoría de Owens y Wendt.....	84
C.	Anexo 3. Referencias a tener en cuenta para la medición del potencial zeta	85
D.	Anexo 4. Cantidad de material y agua a diferentes concentraciones molares para el experimento.....	86
E.	Anexo 5. Análisis granulométrico de las muestras de carbón y arcillolita	
	Análisis granulométrico arcillolita celda convencional.....	87
	Bibliografía	89

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1. Resultado del estudio nacional del agua en Colombia.	2
Figura 1-2. Promedios mundiales de uso de agua en diferentes encadenamientos productivos.....	3
Figura 2-1. Complejo estable de partículas y burbujas, asistida con tensoactivos (tipo colectores y espumeantes).....	15
Figura 2-2. Interacción entre la burbuja y la partícula en la flotación	16
Figura 2-3. Orientación del colector sobre la superficie del sólido.	18
Figura 2-4. Ángulo de contacto entre la burbuja y una partícula en medio acuoso.	22
Figura 2-5. Análisis Termodinámico de la adhesión partícula/burbuja.....	23
Figura 2-6. Modelo de la doble capa eléctrica	26
Figura 2-7. Modelo del Potencial Z.....	27
Figura 2-8. Celda de flotación tipo Denver.....	29
Figura 2-9. Columna de flotación a escala piloto.	33
Figura 3-1. Modelo de la Placa de Whilhelmy.....	35
Figura 3-2. Interpretación gota pendiente.	36
Figura 3-3. Método de la gota colocada (sessile drop).....	37
Figura 3-4. Diagrama de Zisman de polietileno con diferentes líquidos.....	39
Figura 4-1. Muestra de Carbón a trabajar.	48
Figura 4-2. Muestras pulidas para el análisis de ángulo de contacto para la medición de la tensión superficial del carbón.	51
Figura 4-3. Goniómetro tipo OCA 15 PLUS tomado de CIMEX.	52
Figura 4-4. Zetasizer 3000 HSA.	54
Figura 5-1. Ángulo de contacto vs pH.	57
Figura 5-2. Tensión líquida vs pH.....	59
Figura 5-3. Ángulo de contacto (PTFE)vs pH vs NaCl.	60
Figura 5-4. Tensión carbón salmuera vs pH vs NaCl.	65
Figura 5-5. Potencial Zeta vs pH.	66
Figura 5-6. Cenizas en el concentrado vs mol NaCl.....	67
Figura 5-7. Recuperación de carbón vs pH vs NaCl en celda convencional a diferentes concentraciones de arcillolita.	68
Figura 5-8. Enriquecimiento celda convencional.	69
Figura 5-9. Cenizas en el concentrado vs mol NaCl.....	70
Figura 5-10. Recuperación de carbón vs pH vs NaCl en columna a diferentes concentraciones de arcillolita.	71
Figura 5-11. Razón de enriquecimiento en columna de flotación.....	72

Figura 5-12. Relación entre el ángulo de contacto en presencia de carbón, hidrogeno y aire.	73
---	----

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1. Reservas de Carbón en Cerrejón.....	1
Tabla 2-1. Clasificación de los carbones de acuerdo con el rango.....	13
Tabla 4-1. Caracterización de las muestras del Carbón que se trabajó.	49
Tabla 4-2. Determinación de la concentración molar de NaCl a trabajar.	50
Tabla 5-1. Comportamiento del ángulo de contacto según la concentración molar.....	57
Tabla 5-2. Ángulo de contacto con Yoduro de metileno	58
Tabla 5-3. Comportamiento de la tensión superficial según la concentración molar.	59
Tabla 5-4. Comportamiento del ángulo de contacto según la concentración molar y pH.	61
Tabla 5-5. Tensión interfacial Carbón - Salmuera vs pH.	61
Tabla 5-6. Comportamiento de la tensión carbón salmuera a diferentes concentraciones de NaCl.	65

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
<i>C</i>	Carbón		Sustancia sólida, ligera, negra y combustible
<i>Cos</i>	Cosceno		Función Trigonométrica
<i>d₈₀</i>	Pasante 80%	%	Pasante de material al 80%
<i>E</i>	Enriquecimiento	%	Material de interés.
<i>G</i>	Energía	Joules	Energía
<i>J_g</i>	Velocidad superficial	$\frac{m}{seg}$	Caudal de aire volumétrico por unidad de sección transversal
<i>MIBC</i>	Methyl Isobutyl Carbinol	ml	Aceite de Pino
<i>N</i>	Número de Moles	g/mol	Cantidad de sustancia que contiene el número de Avogadro de partículas
<i>NaCl</i>	Cloruro de Sodio		Sal común
<i>PSI</i>	Presión	Lib/pg ²	Fuerza que ejerce un líquido sobre la superficie
<i>PZC</i>	Potencial Zeta Cero	mV	Cuando el sólido no posee cargas
<i>R</i>	Recuperación	%	Material flotado
<i>T</i>	Temperatura	°C	Temperatura
<i>t</i>	Tenor	%	Mineral útil respecto a la masa total extraída
<i>t_a</i>	Tenor de alimento	%	Mineral de interés en el alimento
<i>t_c</i>	Tenor de concentrado	%	Mineral de interés en el concentrado

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
ε_g	Hold up del gas	%	Porcentaje de volumen de aire que se inyecta a la columna
γ	Tensión Superficial	$\frac{\text{dina}}{\text{m}^2}$	Una medida de trabajo requerido para aumentar la superficie en 1 cm^2
θ	Ángulo de contacto	grado	Medida macroscópica de la interacción interfacial de un líquido con un sólido
P	Densidad	$\frac{\text{gramos}}{\text{cm}^3}$	Relación entre masa y volumen

Subíndices

Subíndice	Término
Adh	Adhesión
G	Gas
L	Líquido
S	Sólido

Superíndices

Superíndice	Término
AB	Componente polar
d	Componente apolar
I	Componente polar
Gs	Energía Libre Superficial
LG	Líquido-Gas
SG	Sólido Gas
SL	Sólido Líquido
°	Grados

Abreviaturas

Abreviatura	Término
<i>DTP</i>	Distribución del tamaño de partículas
<i>PTFE</i>	Politetrafluoroetileno

Introducción

La zona de estudio para el proyecto es la mina Cerrejón. Se encuentra en el departamento de la Guajira, que cuenta con recursos minerales abundantes entre los que se destacan yacimientos de carbón, sal y materiales de construcción. Además de la presencia de otros minerales, reportados por el Servicio geológico colombiano (SGC) que evidencian la presencia de oro, cobre, mineral de hierro y yeso. Los carbones de la Guajira se encuentran dentro de la formación Cerrejón de la edad del paleoceno. El yacimiento es uno de los más estudiados geológicamente en Colombia, con un potencial estimado de 2.375 millones de toneladas (MT), entre recursos y reservas, convirtiendo a la empresa Cerrejón, en la mina a cielo abierto más grande de Colombia. La producción en el año 2016 fue de 32.7 millones de toneladas, lo que corresponde a un 36.1% de la producción nacional (Unidad de Planeación Minero Energética, 2017). Se observa en la tabla 1-1.

Tabla 1-1. Reservas de Carbón en Cerrejón.

Zona	Área del yacimiento	Reservas Medidas (Mt)
Cerrejón Norte	38.000 ha	3.000
Cerrejón Central	10.000 ha	670
Cerrejón Sur	A continuación de la formación de El Cerrejón	263
Totales		3.933,30

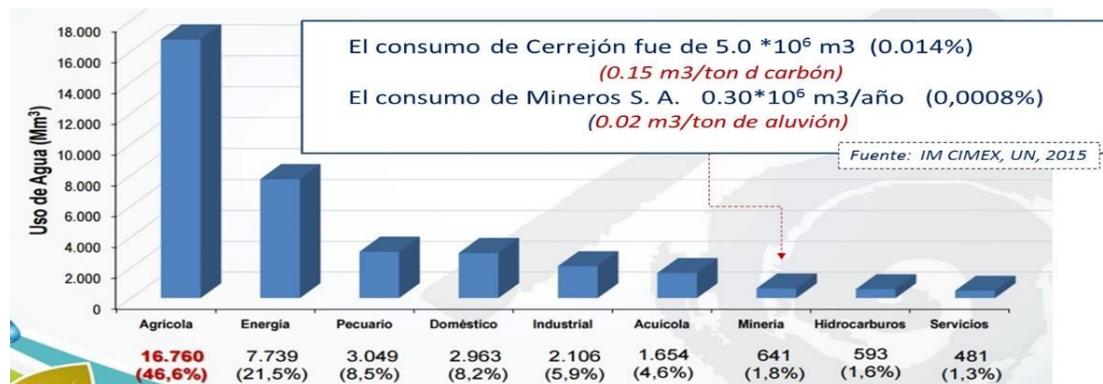
Autor: (Unidad de Planeación Minero-Energética, 2005).

La planta de lavado del Cerrejón procesa entre 300 y 500 ton/h de carbón y genera alrededor de 195 ton/h de lodos finos (Pérez, 2012). Esto conlleva a una serie de inconvenientes, que son: Buscar espacio donde depositar estos lodos que disponen de carbón fino, la utilización de grandes cantidades de agua, y pérdidas económicas por la presencia de carbón fino en los lodos. Provocando problemas económicos y ambientales para la empresa y la comunidad. Siendo indispensable la búsqueda de métodos de

limpieza que permitan recuperar carbón fino, además de ser amigables con el medio ambiente, sin comprometer la contaminación de fuentes hídricas de las comunidades.

Algunos sectores de la sociedad consideran a la minería como una actividad destructiva que deja escasez y contaminación, principalmente en las fuentes hídricas. Sin embargo, según (Bangeter, et al., 2010) (ver figura 1-2), sobre el uso de fuentes hídricas mundiales en diferentes encadenamientos productivos; se observa que la agricultura y ganadería ocupan el 84%, la industria el 6.5%, la minería 4.5% y el consumo humano el 5%. Concluyendo, que el consumo de agua en la minería es mínimo, respecto a la agricultura. Estas cifras se reflejan en la utilización de las fuentes hídricas en Colombia, donde el último estudio nacional de agua en el 2014 concluyó que el sector agrícola es el que demanda más agua (ver figura 1-1).

Figura 1-1. Resultado del estudio nacional del agua en Colombia.

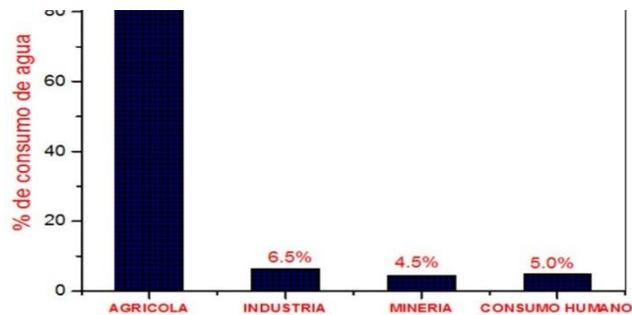


Autor: (IDEAM, 2014).

Otro problema que se presenta en las zonas donde se desarrollan proyectos mineros, es la falta de fuentes hídricas cercanas. Lo que ha generado que las plantas de beneficio busquen: Utilizar agua subterránea, recircular el agua o utilizar agua de mar. Un ejemplo de uso de agua de mar se da en el desierto de Atacama-Chile, donde existen depósitos de Cu-Mo (Qiu, Liu, Liu, & Zhong, 2016).

Dada la ubicación de Cerrejón cerca al mar caribe, se podría utilizar el agua de mar para lavar carbón. (J. L. Piñeres, Burgos, & Montes, 2009).

Figura 1-2. Promedios mundiales de uso de agua en diferentes encadenamientos productivos.



Autor: (Bangerter et al., 2010).

Una posible solución asociada al consumo de agua en la recuperación de carbón fino es la utilización de flotación espumante, que aprovecha las propiedades hidrofóbicas del carbón y las propiedades hidrofílicas de la materia inorgánica (Pinto, 2011).

El uso de agua en los procesos de beneficio de carbones es a razón: Agua - carbón de aproximadamente 100 g/l (Wei, Peng, & Vink, 2016). A causa de la gran cantidad de espuma que se requiere en la flotación de limpieza de carbones y con la finalidad de minimizar este consumo de agua, se han estudiado alternativas (J. L. Piñeres et al., 2009) (Hancer, Celik, & Miller, 2001)(F.Pecina-Treviño et al., 2016)(Roca, 2013) y una de ellas es la utilización de agua de mar (Wei et al., 2016). Aunque se han llevado a cabo varios estudios para determinar el efecto del agua salina en la flotación de minerales, no se encuentran disponibles formas efectivas de resolver estos problemas (Wang & Peng, 2014a).

Se escogió la flotación en columna, que difiere de la flotación convencional por sus diferentes variables de diseño. Inicialmente por la ausencia de un mezclador, que genera un ambiente de flotación a muy bajos números de Reynolds (del orden 10 a 100) (J. Piñeres et al., 2012), seguidamente de un sistema de generación de burbujas relativamente finas, generado por la utilización de generadores de microburbujas que ascienden (Norambuena, 2011).

La investigación se realizó con muestras de carbón tomadas de la mina Cerrejón, para ser procesadas en el laboratorio del CIMEX. Se buscó examinar el efecto del cloruro de sodio en un medio acuoso, debido a que el mismo compone el 35% del agua marina, ya que si se realizaría el estudio con agua de mar sería difícil determinar, cuáles son los iones que generan un efecto positivo y negativo en las flotaciones. Para comprender la flotación en este medio, se evaluaron las propiedades fisicoquímicas interfaciales de los carbones dispersos en suspensión salina, estimando la tensión interfacial carbón/salmuera, ángulo de contacto, potencial zeta, y la tensión superficial a diferentes concentraciones molares de cloruro de sodio, y a diferentes valores de pH.

Las flotaciones se realizaron en celda convencional y columna de flotación. Se estimó la recuperación y enriquecimiento de carbón, generando una alternativa para el lavado de carbones, donde la fase fluida a futuro será el agua de mar, como ha sido utilizada en la flotación de níquel y cobre (Wang & Peng, 2014b) (Jeldres et al., 2017) (J. L. Piñeres et al., 2009), siendo una alternativa amigable con el medio ambiente.

1. Antecedentes Flotación con salmueras

La literatura reporta varios casos para determinar la interacción del agua de mar, por parte de algunas plantas de beneficio mineral como: Mt Keith perteneciente a BHP Billiton ubicada en Australia, donde la salinidad del agua tiene valores de Na^+ (20,000 mg/L), K^+ (940 mg/L), Ca^{+2} (400 mg/L), Mg^{+2} (5100 mg/L), Cl^- (32,000) y SO_4^{2-} (23.000 mg/L). Xstrata en Canadá, es una mina de níquel, con niveles de sal que oscilan entre 20.000 y 35.000 ppm durante todo el año (Wang & Peng, 2014a). En Chile también se ha visto la utilización del agua de mar, principalmente en Sierra Gorda, donde desde 2011 la empresa Antofagasta Minerals S.A, procesa 95.00 toneladas de cobre por día utilizando agua de mar sin ningún pretratamiento, la misma es bombeada a 145 km desde el océano Pacífico hasta una altitud de 2300m sobre el nivel del mar (Chang, Chen, & Peng, 2018).

En la isla de Sumbawa-Indonesia se procesa cobre rico en oro (calcopirita, bornita) incluso se flota platino con agua de mar (Quinn, Kracht, Gomez, Gagnon, & Finch, 2007).

Las flotaciones de carbón reportadas por (Concha et al., 2006)(Roca, 2013), han analizado el comportamiento de los reactivos de flotación asociados a los electrolitos provenientes del agua de mar. Observando que en presencia de agua de mar se incrementa la flotabilidad aún con la disminución de colectores (Farrokhpay & Zanin, 2012). Esto se ha corroborado a través del potencial zeta, que permite entender los cambios que sufre la superficie y las fuerzas de repulsión, entre los coloides (F.Pecina-Treviño et al., 2016).

La literatura reporta (Hancer et al., 2001) estudios sobre la medición de ángulos de contacto sobre diferentes superficies de sales como: KI, KCl, NaF, NaCl. Para ello las muestras fueron: compactadas, pulidas, hasta observar la ausencia de rugosidades; posteriormente utilizando el método gota sésil que coloca una gota de agua en la superficie de cada sal con una microjeringa, sin un colector, con el objetivo de analizar el estado de hidratación propio de cada sal, reportando que existe para el NaCl y NaF un ángulo de 0° , mientras para KCl presenta ángulos de 8° y KI 25° . Las sales de NaCl y NaF forman complejos estables acuosos, por la no detección de un ángulo de contacto, mientras que las sales de KI y KCl, están menos hidratadas. Los complejos estables acuosos aumentan

la tensión superficial del agua mientras que las otras sales influenciadas por el K disminuyen la tensión superficial del agua.

Estudios (Qiu, Liu, Liu, & Zhong, 2016) de elementos como: cobre, molibdeno, para su recuperación a través de la flotación, señalan que, en concentraciones mayores a 2 moles de NaCl, la adsorción de colector no está influenciado por las cargas electrostáticas, ya que pueden flotar con colectores catiónicos y aniónicos, principalmente por la compresión de la doble capa eléctrica, que permite que el NaCl actúe como un activador (Wei, Peng, & Vink, 2016).

Con respecto a la tensión superficial, la ausencia de cationes independientes del agua, muestran que la capa superficial del hidróxido se neutraliza mediante una capa difusa de protones. Sin embargo, la adición de sal y otros cationes en la capa difusa contribuyen a desequilibrar la carga de hidróxido, observando variación de la tensión superficial según el pH. Esto determina que el hidróxido es el ion adsorbente en la interfaz aire agua (Beattie et al., 2014).

Existen otras teorías que acreditan que el catión hidrógeno es atraído por la interfaz aire agua y el anión hidróxido es repelido (Duignan, Parsons, & Ninham, 2015) determinando que las propiedades estructurales del agua no son indispensables para determinar el comportamiento de la tensión superficial (Duignan et al., 2015).

La literatura (Wang & Peng, 2014a) reporta estudios sobre el papel de los electrolitos disueltos en agua de mar, mediante la flotación espumante de Ni y Cu, puntualmente con la influencia de cationes como: Na^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , y aniones como: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{-2} . Para el experimento se analizó el porcentaje de recuperación y enriquecimiento de los metales. Los experimentos fueron comparados con los parámetros de recuperación que poseía la planta, utilizando XRF.

Los resultados de los cationes reflejaron que el ion monovalente del Na^+ , produce un mayor grado de recuperación de metales, debido a que el sodio se comporta como un activador (Li et al., 2017), pero presenta un menor enriquecimiento de cobre y níquel, mientras que los iones divalentes (Mg^{+2} , Ca^{+2}), debido a que exhiben una mayor influencia en la estabilidad de la espuma, provocan un efecto selectivo, dado que aumentan el

enriquecimiento de los minerales de interés mientras que disminuyen la recuperación de los sólidos (Wei et al., 2016).

En cuanto al efecto de los aniones, se concluyó que los iones de NO_3^- , genera una disminución en la recuperación de sólidos, potenciando un aumento en el grado de concentración en comparación con Cl^- , SO_4^{2-} , lo que sugiere que los nitratos poseen la capacidad de depresar la ganga, a diferencia de los cloruros y sulfuros (Manono, Corin, & Wiese, 2016).

Un factor importante que presenta la literatura (Zhang, Peng, & Xu, 2015) (Wei et al., 2016) (Bournival, Muin, Lambert, & Ata, 2017) es el comportamiento de dos cationes divalentes, como el Mg^{+2} y Ca^{+2} en la flotación de molibdenita (Qiu et al., 2016).

(Jeldres et al., 2017) mostraron que a $\text{pH} > 10$ la flotación de molibdenita es sensible a $\text{Mg}(\text{OH})_2$ debido a que se absorbe sobre la superficie y puede formar un recubrimiento hidrofílico. Adicionalmente el calcio genera impacto negativo por la precipitación de iones Ca^{+2} y iones de SO_4^{2-} en los bordes de la molibdenita, disminuyendo la hidrofobicidad del mineral (Jeldres et al., 2017). Por otra parte, la flotabilidad de la molibdenita aumenta con la concentración de NaCl , independientemente del pH , debido al efecto de electrolitos inorgánicos que comprimen la doble capa eléctrica (Qiu et al., 2016).

La estabilidad en la espuma determina un papel importante en el grado de recuperación del mineral de interés, mientras más estable es, mayor es la posibilidad que se retenga una partícula adherida a la burbuja hasta alcanzar la parte más alta de la celda (Wei et al., 2016). La literatura reporta (Farrokhpay & Zanin, 2012) que la calidad de agua puede afectar la estabilidad de la espuma, esto se observa cada vez que se utiliza agua recirculada en las plantas de tratamiento. (Hancer et al., 2001).

Estudios (Riquelme, Desbiens, Villar, & Maldonado, 2016) reportan que la altura de la espuma aumenta con la concentración de iones metálicos, como AlCl_3 o CaCl_2 , con una concentración de 15g/l de AlCl_3 y 40g/l de CaCl_2 . (Bournival et al., 2017) En el caso del NaCl la altura de la espuma aumenta de 400 a 600 mm a 40g/l de NaCl (aproximadamente 0.5M (Quinn et al., 2007) (Wang & Peng, 2014a). La presencia de iones metálicos da mayor estabilidad en la espuma, debido a la agregación partícula-partícula, observando una mayor viscosidad a mayor concentración de iones, probablemente por la

neutralización de las especies negativamente cargadas de la superficie del mineral, esto promueve una sobrecarga de partículas en la espuma, lo que genera un aumento en la altura de la misma a medida que aumenta la concentración de NaCl (Farrokhpay & Zanin, 2012).

Estudios de carbón asociados a un 48% en peso de arcillas, en el proceso de flotación (Xing, Gui, Cao, Wang, & Zhang, 2016) reportan que la recuperación del carbón fue mejor con agua de mar que con agua desionizada, debido a la estructura reticulada que formaron las partículas de arcilla, comprime la doble capa eléctrica, por la presencia de electrolitos en el agua de mar (Zhang, Xu, et al., 2015). Esto, promovió el arrastre mecánico y a la formación de una espuma estable (Wang & Peng, 2014b).

Estudios realizados (Wang, B. and Yongjung, 2013), indican que la mayor recuperación de carbón y ceniza en agua de mar, es también influenciada por el tamaño de la partícula. Se observa en partículas menores a 38 micrones, recuperaciones del 98% para carbón y del 70% para ceniza, debido a la sobrecarga de partículas finas de carbón y ceniza en la espuma. Sin embargo, para tamaños de partículas mayores a 100 micrones se obtuvo una recuperación de carbón de 60% y de ceniza del 18% (Chang, Chen, & Peng, 2018).

Análisis del tamaño de burbuja en la flotación de carbón con agua de mar (Wei et al., 2016), muestra que en flotaciones de 1 minuto el tamaño de burbuja es inferior a 5 mm, mientras que en 10 minutos su tamaño es de 7 mm, lo que indica que el tamaño de burbuja se mantiene constante sin importar el tiempo de flotación, por la presencia de electrolitos en el agua de mar. El efecto contrario se produce en agua desionizada, donde las burbujas comienzan con un tamaño de 5 mm y llegan hasta 20mm, provocando una flotación inadecuada debido al gran tamaño de burbuja, que, al llegar a la fase de espuma, puede romperse desprendiendo el material que se pretende recuperar (Wang & Peng, 2014b).

El carbón es una roca orgánica heterogénea, que contiene cantidades variables de carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre. Cuando reacciona con el oxígeno puede producir monóxido de carbono (CO) o dióxido de carbono (CO₂) (James G. Speight, 2005). El hidrógeno del carbón al oxidarse genera agua (H₂O), lo que modifica el comportamiento hidrofóbico del carbón. La porosidad del carbón puede contener agua, que genera una

disminución de su hidrofobicidad (Thompson, 2005). Estudios realizados por (Sarikaya & Özbayoğlu, 1995), mostraron que los carbones oxidados pueden adsorber H^+ a pH bajo, pero liberar H^+ a pH alto, reflejando que la superficie del carbón se vuelve más hidrofílica a medida que se encuentra más oxidada y a pH alto (Chang et al., 2018). La literatura reporta (J. S. Laskowski, 2001) (Chang et al., 2018), que el ángulo de contacto promedio en una superficie lisa no oxidada de un carbón bituminoso es aproximadamente de 100° , mientras que con una mayor oxidación los rangos del carbón se encuentran aproximadamente en 70° .

La flotación de carbón en soluciones salinas tales como: KI, Na_2SO_4 , $MgCl_2$ y NaCl en ausencia de espumante (F.Pecina-Treviño et al., 2016) indican que a concentraciones altas de Na^+ , SO_4^{2-} , Mg^{+2} y Cl^- del orden de 29.221 ppm y 71.022 ppm, se obtienen burbujas entre 0.50 y 1.67 mm de diámetro, favorables a la flotación. La concentración de iones de Na^+ y Mg^{+2} incrementa la recuperación del carbón hasta el 85% sin espumante, siendo mayor la recuperación en comparación de KI entre 44 y 70%, sin adición de espumante. Se determinó que la recuperación de partículas hidrofóbicas en la flotación espumante depende de la valencia o fuerza iónica de los electrolitos, permitiendo clasificar los electrolitos en tres grupos: 1. Sales divalentes y trivalentes (Na_2SO_4 , $MgSO_4$, $MgCl_2$) con recuperaciones de carbón de 96.65%, 2. Sales monovalentes (LiCl, KCl, NaCl) con recuperaciones de 86.23%, 3. Ácidos fuertes y percloratos ($NaClO_4$, $HClO_4$, $LiClO_4$), con recuperaciones de 28.82% (Paulson, O., 1996).

Unido a lo anterior (Wang & Peng, 2014a) (F.Pecina-Treviño et al., 2016), el comportamiento de un carbón bituminoso, sometido a concentraciones de 0.2, 0.3 y 0.5 mol/L de NaCl, a pH 3 produce una fuerza de atracción entre las burbujas y el carbón. A partir de pH 7 se generan fuerzas repulsivas, dado que la burbuja y partícula se vuelven negativas hasta pH 10. La flotación a pH básicos está relacionada con la hidrofobicidad del carbón. El aumento de la salinidad genera que los cationes de la capa difusa entren en la capa fija, para ayudar a equilibrar la carga negativa en la superficie del mineral (Beattie et al., 2014).

Las sales afectan la carga eléctrica en la interface burbuja-solución acuosa. La burbuja está cargada negativamente en soluciones de NaCl 10^{-2} M y $CaCl_2$ 10^{-2} M a todos los

valores de pH y cargadas positivamente en una solución de MgCl_2 10^{-2} M en el intervalo de pH de 9,5-10,5 (Zhang, Peng, & Xu, 2015).

Los niveles altos (del orden de 0.05 a 1 moles) de sales como: NaCl, Na_2SO_4 , MgCl_2 , MgSO_4 y CaCl_2 , afectan la dispersión del gas, replicando el efecto producido por los espumantes en la flotación, para generar una espuma estable, evitando la coalescencia de las burbujas (Quinn et al., 2007). Observaciones experimentales corroboraron que los electrolitos que controlan la coalescencia fueron los formados por un catión y un anión (NaCl), mientras que los formados por catión-catión, anion-anion no controlaron este efecto (Craig, V.S.J., Ninham, B.W., and Pashley, 1993).

Las partículas sólidas aumentaron el tamaño de las burbujas provocado por la coalescencia. (Riquelme et al., 2016) analizaron que las burbujas se fusionaron para flotar sólidos hidrófobos. Este fenómeno, sumado a la presión hidrostática, provoca la obtención de burbujas de gran tamaño sobre los 2mm, evitando que las partículas finas se adhieran y flotando una alta cantidad de ganga (Vazirizadeh, Bouchard, & Chen, 2016). Otros análisis reportaron que, con agua de mar, el fenómeno de la coalescencia se eliminó y se encontró una producción de burbujas más pequeña que con agua convencional. (Wang & Peng, 2014b).

Respecto a los colectores y espumantes a utilizar en el experimento (Wei et al., 2016) se reporta que en plantas australianas, que comprenden los océanos Índico y Pacífico, la mayor recuperación de carbón utilizando agua de mar fueron al utilizar colectores Diesel a una concentración de 256 g/ton y Metil Isobutil Carbinol (MIBC) ($\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_{10}\text{OH}$) a una concentración de 80 g/ton, con una concentración de sólidos en la pulpa del 7% en peso de carbón (Chang et al., 2018)(Wei et al., 2016) (Li et al., 2017). Como regulador de pH se utilizó hidróxido de sodio (NaOH), teniendo como resultado un pH entre 7.5 a 8.2 en el Caribe y de 9.5 en el océano Índico. Lo que concluye que el pH cambia de acuerdo con la proveniencia del agua de mar (Cisneros & Barrientos, 2008) (Zhang, Xu, et al., 2015) (Zhang, Peng, et al., 2015). Se ha observado que se puede trabajar con pH en diferentes estados (ácido, neutro y alcalino) (Chang et al., 2018) (J. (Jaroslaw Drelich Jiann-Yang. Hwang Dee Bradshaw, 2012). Por ello en el estudio se trabajará con pH de todo tipo, para analizar los diferentes comportamientos del carbón en el proceso de flotación.

La literatura ha reportado que las burbujas de aire a un pH de 8 están alrededor de +5 mV a -51.8 mV, dando un promedio alrededor de -23.5 mV (Chun Yang, Tadeusz Dabros, Dongqing Li, Jan Czarnecki, 2001). Por lo tanto la partículas negativas y cargas negativas de la burbuja en agua desionizada a pH 8, genera una repulsión electrostática, siendo desfavorable para la colisión burbuja partícula. Sin embargo, estudios previos reportan que la carga iónica del agua de mar, comprime la doble capa eléctrica, reduciendo el potencial z de las partículas de carbón, lo que conduce a una disminución de la repulsión, aumentando significativamente el atrapamiento de material, debido a la agregación de partículas de carbón (Chang et al., 2018). Además se ha reportado que la carga negativa de las burbujas de aire puede reducirse y neutralizarse con sales inorgánicas (Najafi, Drelich, Yeung, Xu, & Masliyah, 2007).

2. Marco Teórico

2.1 Carbón

Es una roca sedimentaria, localizada bajo una capa de arena, es utilizado como combustible fósil, puesto que proviene de la descomposición de millones de años de diversos materiales orgánicos, proteínas y vegetales. Compuesto por hidrogeno, nitrógeno, carbono, azufre, con un peso específico de 1 a 1.8 g/cm³(James G. Speight, 2005). Por ello cada muestra de carbón es única, depende de factores como el tipo de material donde inicia la carbonización, el entorno donde se madura y el tipo de bacterias que contribuyen a su formación (Pérez, 2012). Existen varios tipos de carbón que son: lignitos, bituminosos, turba (menos rango) y antracita (mayor rango). Los criterios de clasificación vienen determinados por: el porcentaje de carbono fijo, contenido de material volátil, poder calorífico, humedad, esta clasificación es según la *American Society for Testing and Materials* – ASTM (Pérez, 2012) como se observa en la tabla 2-1.

Tabla 2-1. Clasificación de los carbones de acuerdo con el rango.

Tipo	Carbono fijo (%)	Material Volátil (%)	Contenido de Humedad (%)	Poder Calorífico (Btu/lb)	Poder Calorífico (MJ/Kg)	Poder Calorífico Kcal/Kg
Antracita	86-98	1	<15	>14.000	>32.6	>7.7800
Bituminoso	45-86	32	15-20	10.500-14000	24.5-32.6	5.800-7.780
Subbituminoso	35-45	50	20-30	7.800-10.500	18.2-24.5	4.300-7.780
Lignito y Turba	25-35	96	>30	4.000-7.800	9.3-18.2	2.200-4.300

Autor: (Unidad de Planeación Minero-Energética, 2005).

- Antracita: Usado como combustible en generación de calor o vapor en la industria térmica y siderúrgica, también se utiliza en la fabricación de colorantes, purificación de agua para su consumo.
- Bituminoso: Usados en procesos de obtención del acero y en la producción de vapor para la generación de energía.
- Subbituminoso: Empleado en la generación de energía eléctrica y en procesos industriales.
- Lignito y turba: Es empleado en la generación calorífica (calefacción) energía eléctrica, para algunos procesos industriales en donde se requiere generar vapor. (Unidad de Planeación Minero Energética, 2005).

El carbón se encuentra dispuesto en mantos formados de estructuras mineralizadas horizontales que pueden tener diversos espesores a diferentes profundidades, intercaladas por capas de rocas sedimentarias, esta disposición de los mantos define la tecnología de extracción y gran parte del contenido del material mineral no combustible que acompaña al carbón y afecta su uso en fines de generación de energía y consumo energético (Pérez, 2012).

De acuerdo con los estudios de caracterización carbonífera de Colombia (Unidad de Planeación Minero Energética, 2005) en la cordillera Oriental se encuentran los mejores carbones bituminosos para uso térmico y metalúrgico, junto con carbones antracíticos, tanto para el consumo interno como para la exportación. En la cordillera Occidental se hallan carbones bituminosos al norte de Antioquía, Valle del Cauca. En la cordillera Central existen carbones bituminosos en zonas de Antioquia y Antiguo Caldas (Ingeominas, 2004).

2.1.1 Cenizas del carbón

El contenido de cenizas condiciona la calidad del carbón, tanto el de uso metalúrgico como el de uso térmico y, por ende, en algunas circunstancias se debe someter a un lavado antes de su comercialización. En general las cenizas se encuentran compuestas por constituyentes inorgánicos, mezclados con la parte orgánica del carbón. La materia inorgánica comprende sólidos no cristalinos, cristalinos y fluidos inorgánicos (Peña Urueña, 2011). La materia mineral consiste principalmente en especies minerales pertenecientes a los sulfuros, óxidos, hidróxidos, silicatos, sulfatos, carbonatos, fosfatos, entre otros (Huggins, 2002).

Las cenizas es el residuo que queda después de la quema de carbón, están conformadas principalmente por óxidos y sulfatos que se clasifican en óxidos básicos (FeO_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O), óxidos ácidos (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2) y otros óxidos (SO_3 , P_2O_5). Así la ceniza se forma a partir de las transformaciones termoquímicas que tienen lugar en la materia mineral al momento de la combustión (James G. Speight, 2005). La mayoría de cenizas tienen altos puntos de fusión, pero tienden a formar compuestos complejos con puntos de fusión relativamente bajos, (James G. Speight, 2005) que pueden llegar a afectar especialmente el proceso de coquización, ya que si existe una gran cantidad de cenizas, se tendrá menos coque, además de un menor poder calorífico (Peña Urueña, 2011).

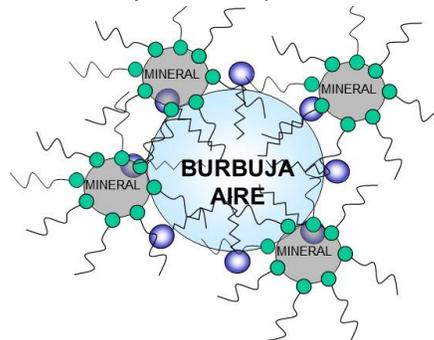
2.2 Flotación de minerales

La flotación es un proceso fisicoquímico de separación de minerales, que aprovecha la hidrofobicidad en medio de suspensiones acuosas, la cual consiste en separar partículas

hidrofílicas de hidrófobas asistida por la inyección de burbujas (Bustamante & Gaviria, 2002). El proceso se da cuando el mineral hidrofóbico no admite la adsorción de agua sobre la superficie de las partículas, permitiendo de esta manera, que las burbujas se adhieran a la partícula, llevándolas hacia la superficie a través de una espuma. Sin embargo, la gran mayoría de los minerales como el oro son hidrófilos (Naranjo, 2012), ya que se humectan en medio acuoso al establecer enlaces superficiales con los grupos iónicos del agua (H^+ OH^-) lo que se conoce como adsorción de agua. Por esta razón se los debe inducir a hidrofobicidad selectiva usando tensoactivos. (Fuerstenau, Graeme, & Roe-Hoan, 2007).

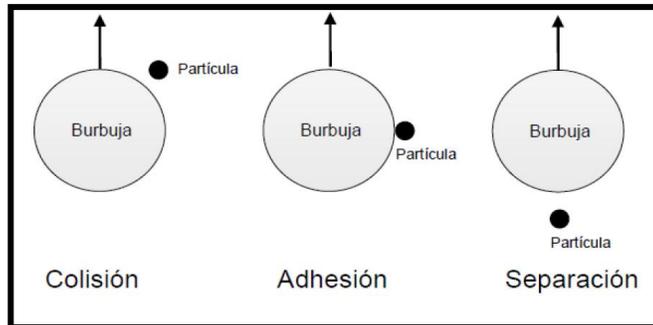
La adhesión de partículas sólidas con burbujas de aire en la flotación, se produce por la colisión de interfaces con energía interfacial atenuada entre la partícula y la burbuja promovida por la presencia de fuerzas: hidrodinámicas, gravitacionales y de fricción, que se generan cuando una partícula se acerca a una burbuja (App, Hons, & Bus, 2004). Para inducir a la hidrofobicidad se usan reactivos tipo tensoactivos que reducen la tensión superficial de la interface sólido-agua y permiten la adsorción espontánea de burbujas de aire que ascienden, formando una espuma estable, permitiendo su posterior evacuación en la superficie (Ver figura 2-1) (Bustamante & Gaviria, 2002).

Figura 2-1. Complejo estable de partículas y burbujas, asistida con tensoactivos (tipo colectores y espumeantes).



Autor: (Bustamante Rúa, Gaviria Cartagena, & Restrepo Baena, 2008).

Para que ocurra la flotación, además de inducir selectivamente la hidrofobicidad mediante la adsorción de colectores, las condiciones hidrodinámicas en la celda deben permitir la formación de una estructura estable partícula-burbuja (ver figura 2-2), para formar un complejo burbuja-partícula y ser transportada hacia la superficie.

Figura 2-2. Interacción entre la burbuja y la partícula en la flotación .

Autor: (Naranjo, 2012).

Una vez que las partículas pasan de la zona de pulpa a la espuma, se produce la separación selectiva de minerales, donde se depresan los minerales hidrofílicos. Por ello, es necesario una espuma estable que permita el transporte de burbujas cargadas de minerales sobre el borde de la celda de flotación. La eficiencia global de la flotación depende por la recuperación de partículas en las fases de pulpa y espuma (Wang & Peng, 2014a).

2.2.1 Factores que influyen en la flotación convencional

- Tamaño de partícula:** Las partículas finas o ultrafinas menores a 20 μm crean problemas en la flotación, debido a que tienen baja inercia y tienden a moverse con el fluido cuando se aproximan a una burbuja. Las partículas gruesas, generan menor grado de liberación, menor tiempo de residencia, por ende, menor eficiencia de colección. Siendo el principal problema la ruptura entre burbuja partícula debido a la turbulencia en la celda. (Yianatos, 2005).
- El pH:** (Potencial de hidrógeno, conocido como pH en la pulpa). Determina el comportamiento ácido, neutro o alcalino de solución y puede ser regulado con cal (CaO) o hidróxido de sodio (NaOH). (Naranjo, 2012).
- Aireación:** Permite la formación de burbujas dispersas en presencia de espumantes en la solución acuosa. Las espumas serán las encargadas de atrapar

las partículas hidrófobas y posteriormente la espuma mineralizada será retirada de la celda de flotación. (Naranjo, 2012).

- **Tiempo de acondicionamiento:** Un factor a considerar es que los reactivos de flotación necesitan un tiempo de acondicionamiento, para que los reactivos estén en contacto con la pulpa y de esa forma poder actuar eficientemente sobre las especies útiles de la mena (Cytec, 2002).
- **Agitación:** Permite la difusión de los reactivos en el medio acuoso además de mantener las partículas en suspensión dentro de la celda de flotación, facilitando la hidrodinámica dentro del tanque y un nivel de turbulencia adecuado para la separación. (Naranjo, 2012).
- **Tiempo de Residencia:** El tiempo de residencia dependerá de la cinética de flotación de los minerales, de la acción de reactivos, del volumen de las celdas, del porcentaje de sólidos de las pulpas en las celdas y de las cargas circulantes (Cytec, 2002).

2.2.2 Reactivos para la flotación

Como fue detallado previamente, la mayoría de los minerales no poseen flotabilidad natural, es decir se los debe inducir a su hidrofobicidad, esto se consigue con la ayuda de reactivos llamados colectores.

Los colectores son sustancias heteropolares cuyo anión o catión configura una parte hidrofílica, ligada a una parte apolar o hidrofóbica. La parte polar del ion se adsorbe en la superficie mineral y la apolar constituida por una cadena de hidrocarburos queda orientada hacia la fase acuosa, induciendo el carácter hidrófobo al mineral (Yianatos, 2005) (Bustamante & Gaviria, 2002).

El colector genera cambios en la transición hidrofílica-hidrofóbica, es decir:

$$(\gamma_{SG} - \gamma_{SL}) < \gamma_{LG} \text{ se encuentra en estado hidrofílico} \quad (1)$$

El mineral resulta hidrofobizado por el colector cuando $(\gamma_{SG} - \gamma_{SL})$ disminuye y el γ_{SL} aumenta (Srdjan M. Bulatovic, 2007). La molécula heteropolar del colector adicionado disocia en el agua un catión o un anión (H^+ , Cl^- , Na^+) y un ion de signo contrario, creando una película hidrofóbica sobre la superficie del mineral. (Bustamante & Gaviria, 2002).

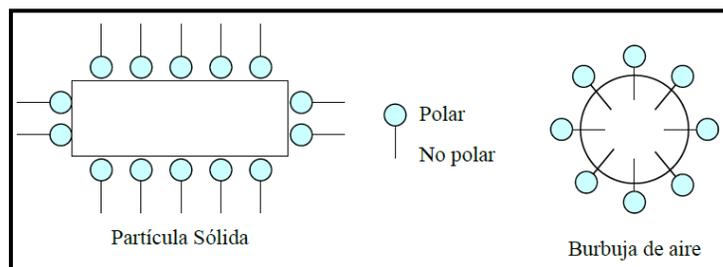
Las partículas no polares, poseen enlaces relativamente débiles, con una capacidad baja de unirse a los dipolos de agua, obteniendo una tendencia hidrofóbica (Bustamante & Gaviria, 2002).

Los minerales con enlaces de tipo covalente o iónico poseen partículas polares, por ende, tienen una alta energía libre superficial, lo que les permite reaccionar fácilmente con el agua, creando un comportamiento hidrofílico. (Bustamante & Gaviria, 2002).

Existen dos tipos de colectores y son catiónicos (su parte polar posee una carga positiva, la cual adsorbe una superficie con carga negativa, entre los más conocidos se encuentran las aminas) y aniónicos (su parte polar posee una carga negativa la cual se adsorbe a una superficie con carga positiva), el tipo de colector a utilizar depende del pH. Por ejemplo, si se opera a pH alcalino se utiliza un colector catiónico, en cambio al trabajar con un pH ácido se utiliza un colector aniónico (Yianatos, 2005).

Cuando el grupo iónico de un colector entra en contacto con la superficie del mineral este interactúa de dos maneras: físicamente (también conocido como Fisisorción) o químicamente (conocido como quimisorción) (ver figura 2-3). La configuración admite que la parte no polar del colector se oriente hacia el seno de la solución, formando una capa no polar alrededor de la partícula induciendo un comportamiento hidrofóbico sobre la superficie antes hidrofílica, y promoviendo la adhesión de la partícula sólida a las burbujas. (Arturo & Zamora, 2012), la cual es espontánea bajo esta condición, liberando calor (Somasundaran et al., 2007)(Fuerstenau et al., 2007).

Figura 2-3. Orientación del colector sobre la superficie del sólido.



Autor: (Arturo & Zamora, 2012).

Espumantes

La producción de una espuma continua y selectiva es indispensable para obtener con éxito las operaciones de flotación. La formación de espuma consiste en la introducción de pequeñas burbujas de aire en la pulpa (concentración de sólido y líquido generalmente una relación de 1 a 3) que va a flotarse, para luego recolectar aquellas burbujas cargadas de mineral en la superficie de la pulpa (Bustamante & Gaviria, 2002).

Los espumantes son el tensoactivo encargado de generar la espuma, son heteropolares y surfactantes (elemento que actúa como detergente o humectante para reducir la tensión superficial), constituidos por una cadena no polar, compuesta de al menos 6 átomos de carbón y un grupo polar solubilizante estable en medio acuoso. Los compuestos surfactantes tienden a ser absorbidos en la interface agua-aire, en concentraciones mucho mayores que las que existen en la masa total del líquido. (Yianatos, 2005) (Bustamante & Gaviria, 2002) (Srdjan M. Bulatovic, 2007).

Agentes modificadores

Estos reactivos se adicionan a la flotación, con el objetivo de regular el pH activando la flotación de ciertos minerales, haciendo posible la adsorción del colector o caso contrario deprimiendo la flotación de ganga, impidiendo la adsorción.

2.3 Físicoquímica de las interfaces

Es el estudio de los principios físicos que gobiernan el comportamiento de sistemas químicos. La misma se divide en cinética (estudio de la velocidad de procesos químicos), mecánica cuántica (estudio de la estructura química), mecánica estadística (Vínculo entre propiedades microscópicas y macroscópicas de la materia) y la termodinámica (investigación fenomenológica de energía en parámetros macroscópicos). En base a estos conceptos se utilizará la termodinámica de la flotación que permite obtener información acerca de la hidrofobicidad de las partículas en un medio acuoso (Allan & Woodcock, 2001).

2.3.1 Energía libre superficial

La variable fisicoquímica que explica la adhesión partícula-burbuja, es el trabajo de adhesión relacionado al cambio de la energía libre superficial (En un sistema bifásico sólido-líquido, líquido-gas o sólido-gas, se produce una gran cantidad de enlaces rotos, presentes en la interface, esto genera una actividad química superficial alta, provocando una mayor energía libre superficial) (Yianatos, 2005). La energía libre superficial está vinculada a la hidrofobicidad. Los sólidos hidrofóbicos tienen una baja energía libre superficial y los hidrofílicos poseen una alta energía libre superficial, que puede ser modificada a través de los colectores (Carel J. van Oss, Chaudhury, & Good, 1988) (Fowkes, 1962).

La variación de la energía libre superficial de un sistema termodinámico viene dada por la siguiente ecuación:

$$dG = -SdT + PdV + n_i d\eta_i \quad (2)$$

Esta ecuación hace referencia a los potenciales térmicos, de presión y de composición química

En base a estas dos ecuaciones se puede definir dos fases (Fase 1 y Fase 2)

- Para la fase 1 se tiene: $dG^1 = -S^1 dT + P^1 dV + \eta_i^1 d\eta_i$ (3)

- Para la fase 2 se tiene: $dG^2 = -S^2 dT + P^2 dV + \eta_i^2 d\eta_i$ (4)

Para la interface se debe considerar a la frontera entre las dos fases, donde su factor es el área y viene definida por la siguiente ecuación:

$$dG^{iface} = S^{iface} dT + \gamma dA + \eta_i^{iface} d\eta_i \quad (5)$$

En esta ecuación la interfaz no puede darse debido a que el volumen tiende a cero (Zdziennicka, Szymczyk, Krawczyk, & Jańczuk, 2017).

Para escenarios donde la temperatura, volumen y composición química constantes se obtiene la siguiente ecuación:

$$dG^{\text{iface}} = \gamma dA \quad (6)$$

Donde: γ es la tensión superficial y A es el are superficial de la interface

Por lo tanto, despejando la tensión superficial se obtiene

$$\gamma = \left[\frac{dG}{dA} \right]_{T,P,n} \quad (7)$$

γ : tensión superficial, dinas/cm, G : energía libre, ergios/cm², A : área, cm².

2.3.2 Tensión superficial

La propiedad fisicoquímica más importante de la interfaz es la tensión superficial. La misma se define en termodinámica como una medida de trabajo requerido para aumentar la superficie en 1 cm² a Presión, Temperatura, numero de moles, constantes (Castro & Garcia, 2003) (Montes, Cámara, García, & Querol, 2006).

Cuando el área es unitaria la tensión superficial (γ), posee la misma magnitud de la energía libre superficial (G) entonces queda $\gamma = G$. (Nayar, Panchanathan, McKinley, & Lienhard, 2014). Por lo que, la tensión superficial es numéricamente igual a la energía libre superficial, si el área es unitaria. No obstante, dimensionalmente son diferentes $\gamma =$ dinas/cm y G ergios/cm², y la tensión se mide experimentalmente en las interfaces líquido-gas. (Christer Eriksson & Roe-Hoan, 2007).

Con respecto al comportamiento del pH, con la tensión superficial, han sido presentados por autores donde se genera dos teorías, la primera que la tensión superficial depende del pH por la carga en la interfaz de iones de hidróxido y otra que la tensión es independiente de este fenómeno a pesar de una alta concentración de hidróxido (Gray-Weale & Beattie, 2009).

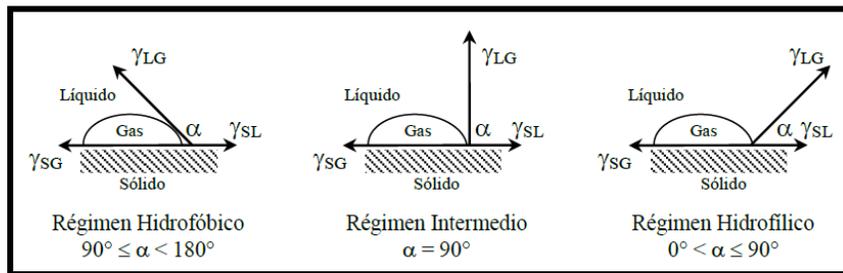
2.3.3 Tensión interfacial

La tensión interfacial considera a dos líquidos inmiscibles que se encuentran en contacto. Las moléculas en la superficie de los dos líquidos experimentan un desbalance en las

fuerzas de atracción, este desbalance de fuerzas se conoce como la tensión interfacial (Ghosh, 2009).

2.3.4 Ángulo de contacto

Figura 2-4. Ángulo de contacto entre la burbuja y una partícula en medio acuoso.



Autor:(Arturo & Zamora, 2012).

El ángulo de contacto es una medida macroscópica de la interacción interfacial de un líquido con un sólido, permite medir la hidrofobicidad o mojabilidad y se define como el ángulo formado entre la tangente a la gota y la superficie del sólido. (Adamson, 1990). (Ver figura 2-4).

El concepto de tensión interfacial entre sólido y líquido lo introdujo Thomas Young, (Young & S, 1805), a través de una ecuación donde se relaciona el ángulo de contacto (θ), de una gota de líquido (L), depositado sobre una superficie plana sólida (S), con una tensión superficial líquido-gas (γ_{LG}) y tensión interfacial líquido-sólido (γ_{SL}) (Jan & Oss, 2007).

Young propuso que se establece un equilibrio de fuerzas entre fases sólida (S), líquida (L) y gaseosa (G) y se expresa con la siguiente ecuación: (Young & S, 1805).

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos(\theta) \quad (8)$$

A partir de la ecuación de Young se establece las siguientes relaciones:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (9)$$

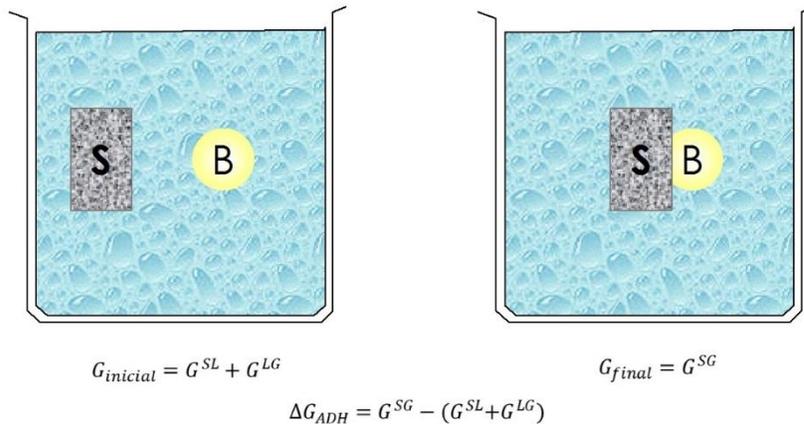
- Si $\gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} \rightarrow \cos\theta = 1 \rightarrow \theta = 0^\circ$, ocurre humectación completa.
- Si $\gamma_{SG} - \gamma_{SL} < \gamma_{LG} \rightarrow \cos\theta < 1 \rightarrow \theta > 0^\circ$, ocurre humectación parcial (Castro et al., 2003).

El valor $(\gamma_{SG} - \gamma_{SL})$ se llama tensión de adhesión ó fuerza de adhesión.

2.3.5 Adhesión

La adhesión ocurre en agua donde las partículas forman una pulpa mineral y donde además se generan burbujas, estableciéndose así un sistema trifásico: sólido, líquido y gas (ver figura 2-5). Por ende, se establecen interfaces que son: líquido-gas, sólido-líquido, sólido-gas. (Srdjan M. Bulatovic, 2007).

Figura 2-5. Análisis Termodinámico de la adhesión partícula/burbuja.



$$\Delta G_{ADH} = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} - \gamma_{LG})$$

Autor: (Bustamante & Gaviria, 2002).

En la figura al costado izquierdo se puede observar el comportamiento de un sólido con el líquido y a su vez el líquido con una burbuja, lo que representa una energía como se presenta a continuación.

$$G_{inicial} = G^{SL} + G^{LG} \tag{10}$$

$\gamma_{SL} \text{Area del solido} + \gamma_{LG} \text{Area de burbuja}$

Mientras que la figura en el costado derecho represente el comportamiento del sólido cuando se adhiere a la burbuja. Obteniendo una energía libre o final de la forma

$$G_{final} = G^{SG} \quad (11)$$

γ_{SG} (Área de la burbuja)

Sin embargo, solamente existe una zona donde se produce la adhesión entre la burbuja y el sólido (Área sólido gas), mientras que todavía existe interacciones entre sólido líquido y líquido gas. A partir de este razonamiento, la energía de adhesión viene dada por la siguiente formula.

$$G_{Adh} = G^{Final} - G^{Inicial} \quad (12)$$

El área de adhesión o contacto hace referencia a la tensión interfacial y como fue determinado en la energía superficial, la interfaz no se va a dar porque el volumen tiende a cero, por lo tanto, se trabaja con la tensión superficial.

$$G_{Adh} = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) \quad (13)$$

$\gamma_{SG} - (\gamma_{SL})$ No se puede medir directamente.

Cuando:

$$G_{Adh} = G^{Final} - G^{Inicial} < 0 \quad \text{Proceso ocurre}$$

$$G_{Adh} = G^{Final} - G^{Inicial} = 0 \quad \text{Se encuentra en equilibrio dinámico.}$$

$$G_{Adh} = G^{Final} - G^{Inicial} > 0 \quad \text{Proceso no ocurre.}$$

A partir de la ecuación (13) $\Delta G_{adh} = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG}$ y combinando con la ecuación de Young (8), se puede obtener la γ en términos de γ_{LG}

$$\Delta G_{adh} = \gamma_{LG} (\cos \theta - 1) \quad (14)$$

La medición de esta ecuación puede ser obtenida en el laboratorio.

- Si $\theta = 0^\circ$ entonces $\Delta G_{adh} = 0$
- Si $\theta = 90^\circ$ entonces $\Delta G_{adh} = -\gamma_{LG}$

La adhesión partícula-Burbuja es espontanea cuando $\theta > 0^\circ$, el mineral es hidrofóbico, si $\theta = 0^\circ$ no se produce la adhesión partícula-burbuja resultando en un mineral es hidrofílico. La

adhesión permite determinar las tensiones superficiales (Fuerstenau et al., 2007) (Srdjan M. Bulatovic, 2007).

2.3.6 Interfaces

La fase sólida está constituida por partículas minerales provenientes de la mena, su comportamiento depende de su polaridad, de contaminantes producidos por sólidos, líquidos y gases, imperfecciones de la red cristalina. La fase líquida es formada normalmente por agua y la fase gaseosa está constituida por burbujas de aire.

- La interface sólido-líquido: Se produce entre mineral y agua, cuando el mineral o el sólido está sumergido, la superficie queda cargada eléctricamente, debido a la atracción de iones de signo contrario, provenientes del agua. Sin embargo, esta distribución no es uniforme por la composición química del mineral.
- La interface gas-líquido: Se da entre aire y agua y se encuentra regulada por tensión superficial. Por la tanto, si una burbuja pequeña se pone en contacto, con una grande la capa del líquido desaparece y se unen para formar una sola burbuja, debido a que la presión de gas en la burbuja grande es mayor a la pequeña. Por lo que es necesario utilizar tensoactivos para reducir la coalescencia y trabajar con burbujas pequeñas (Pavez, 2004).
- La interface gas-sólido: Se da entre los minerales de mena y la burbuja, para que se produzca esta adhesión es necesaria la ecuación de Dupré (Dupré, 1869) donde:

$$\Delta G = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) < 0 \quad (15)$$

Donde, ΔG : variación de la energía libre, γ_{SG} , γ_{SL} , γ_{LG} : tensión superficial sólido-gas, sólido-líquido y líquido-gas.

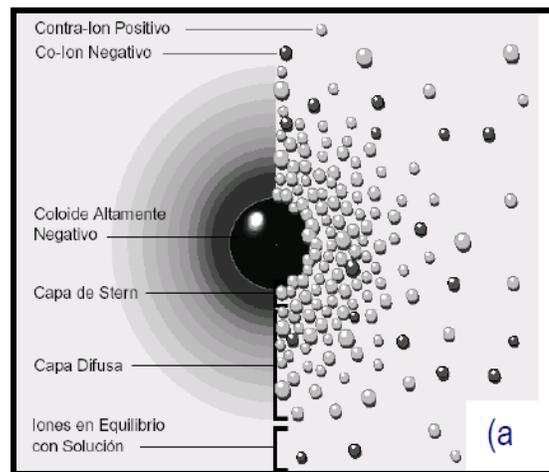
2.3.7 Doble capa eléctrica

En el campo de la flotación existe un parámetro fundamental a considerar que es la doble capa, la misma se presenta cuando un sólido o un líquido se pone en contacto con una solución acuosa polar como el agua, donde el sólido adquiere una cierta densidad

localizada en el plano cercano a su superficie, de poco espesor relativo y formada por una cantidad equivalente de iones de carga opuesta, que se distribuye cerca de la interface, para ser compensada por una distribución equivalente de carga en la fase acuosa (capa de Stern o rígida). Entre esta capa y el seno del líquido se forma una capa difusa (ligada a la agitación térmica y alejada a la superficie, constituyendo una atmosfera iónica) de contra iones, ambas capas forman la doble capa eléctrica (Bustamante & Gaviria, 2003) (Aguilar, Sáez, Llorens, Solera. & Ortuño, 2002).

El sistema es eléctricamente neutro, por ende, la carga superficial debe balancearse por un exceso de carga opuesta en la fase líquida, haciendo que los contra iones se concentren en la vecindad de la superficie del sólido y los iones de carga similar sean repelidos como se observa en figura 2-6 (Bustamante & Gaviria, 2003).

Figura 2-6. Modelo de la doble capa eléctrica



Autor: (ZETA-METER INC, 1998).

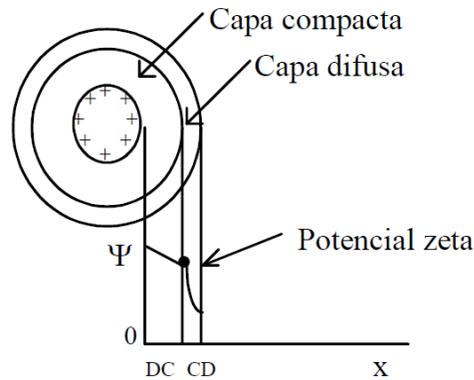
2.3.8 Potencial z

El potencial Z es un valor medible por métodos electrocinéticos, puesto que las partículas minerales al ponerse en movimiento, hacen desaparecer la capa difusa y solo queda la capa de Stern (J. Laskowski & Woodbrun, 1998). Las partículas con carga eléctrica influyen

sobre la solución del electrolito que la rodea, alterando la distribución de sus iones. El potencial de la partícula baja, en las zonas alejadas, lo que se conoce como potencial zeta cero, es decir la carga es nula (ver figura 2-7). En el caso de las sales los iones determinan el potencial, pero en el caso de los óxidos por la hidrólisis de las especies superficiales, seguida por el pH, indica que los iones H^+ y OH^- son los que determinan el potencial. Por lo tanto, en otras palabras los óxidos tienen carga positiva en soluciones acidas $pH < PZC$ y con carga negativa en soluciones más alcalinas donde el $pH > PZC$ (Pavez, 2004).

El potencial z se expresa en milivoltios, permite medir la magnitud de repulsión o atracción eléctrica entre las partículas que componen el coloide, las partículas con un alto potencial Z sea positivo o negativo repelerán unas contra otras (Hernández, 2008).

Figura 2-7. Modelo del Potencial Z.



Autor: (Castro & García, 2003).

2.4 Celdas de flotación

Una de las principales funciones de las celdas es mantener las partículas en suspensión dentro de la pulpa buscando que el material no sedimente, garantizando de esta manera que los colectores, espumantes, depresantes, modificadores, según sea el caso puedan cumplir la función de hacer flotar las partículas de interés. La necesidad de generar una aireación que permita la generación de burbujas, sumado a la participación de los reactivos debe garantizar las colisiones y adhesiones partícula-burbuja, promoviendo el transporte de la pulpa a la zona de concentrado y relaves. (Fuerstenau et al., 2007).

Las celdas de flotación mecánicas poseen tres zonas típicas:

- Zona de agitación: donde se produce la adhesión partícula-burbuja.
- Zona intermedia: se caracteriza por ser una zona no turbulenta que permite la migración de burbujas hacia la superficie de la celda.
- Zona superior: corresponde a la zona formada por las burbujas (Castro & Garcia, 2003).

2.4.1 Celda de flotación tipo Denver D12

El proceso de flotación se realiza en varios equipos, conocidos como celdas de flotación y son elaborados con el fin de cumplir ciertas funciones.

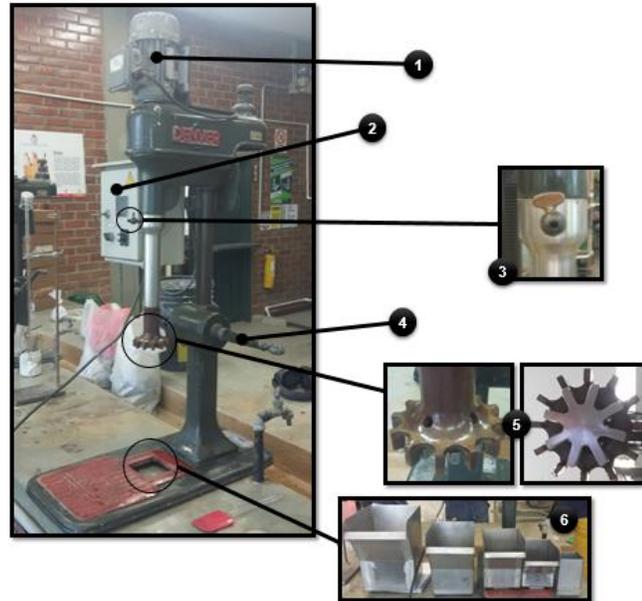
Entre ellas se encuentran:

- Mantener los sólidos o partículas en suspensión, evitando que los sólidos se sedimenten en el fondo del recipiente.
- Formar y distribuir burbujas de aire por toda la celda, con una boquilla, por donde ingresa el aire para continuar con el proceso de flotación.
- Permitir que las partículas con minerales de interés puedan ser atrapadas por los reactivos. Esto se realiza a través de la agitación de las espas y es regulado, según el material con el que se trabaja.
- Permitir generar espumas mineralizadas estables, que sobrepasen la celda de concentración obteniendo un concentrado.

El volumen de las celdas varía de 2 a 3000 pies cúbicos, el porcentaje de sólidos en peso puede estar entre 15 y 40%, el tamaño de partícula fluctúa entre 75 a 150 micrones (Nguyen, Ralston, & Schulze, 1998).

A continuación, se detallarán las partes de la celda de flotación Denver que posee el laboratorio y sus diferentes características más notorias (ver figura 2-8).

Figura 2-8. Celda de flotación tipo Denver.



Autor: (Elaboración propia).

Descripción de los componentes de la celda de flotación Denver

1. Motor.

2. Control de velocidad del agitador.

3. Entrada de aire con tornillo de control de flujo.

4. Manija para subir o bajar el agitador.

5. Cámara de salida de aire.

Aspas del agitador que mantienen las partículas en suspensión.

6. Soporte para ajustar el contenedor al agitador.

Contenedores de: 1,2,5,8,10 litros

2.4.2 Columna de flotación

La columna de flotación opera sin la necesidad del uso de un agitador, está compuesta por un compresor que inyecta oxígeno, formando burbujas ascendentes. La mezcla de reactivos con el mineral a flotar es preparada en un agitador, posteriormente la pulpa es alimentada a una columna de aproximadamente 6 metros por medio de una bomba. La

alimentación se ubica a 3/4 de la altura total de la columna, preferiblemente antes de la zona de espuma (Srdjan M. Bulatovic, 2007). Para el análisis de celdas y columnas de flotación, se consideran dos zonas, la de colección (conocida como zona de burbujeo y de pulpa), y la de limpieza (conocida como zona de espuma).

La primera es el área entre la entrada del alimento y la generación de burbujas, donde ocurre el primer contacto entre partículas minerales descendentes y burbujas ascendentes. Las burbujas son producidas por un rociador de gas en la parte inferior de la columna (J. A. Finch, 1990) (Yianatos, 2005).

La zona de limpieza o de espuma, corresponde al paso de las burbujas con mineral en el lecho de la espuma hasta el rebalse del concentrado. Se agrega agua cerca de la parte superior de la espuma, proporcionando un caudal de flujo líquido hacia abajo denominado polarización positiva cuya función es desplazar cualquier partícula de ganga (Yianatos, 2005).

2.4.3 Variables del proceso de la columna de flotación

Hold-up (Retención de gas) (Eg): Es el porcentaje de volumen de aire que se inyecta a la columna. Es una variable que afecta el tiempo de residencia de las partículas y la recolección de minerales. Por ejemplo, un Hold-up de 15%, significa que el 15% del volumen del equipo está ocupado por aire. Si el Hold-up supera cierto valor, se produce pérdida del régimen burbujeante por la coalescencia de las burbujas (Vazirizadeh, Bouchard, & Chen, 2016) (Tavera, Escudero, & Finch, 2001).

$$Eg = \frac{\Delta P}{\rho_{pulpa} * g * l} \quad (16)$$

ΔP : Diferencia de presión Kpa

ρ_{pulpa} : densidad de la pulpa ($\frac{g}{cm^3}$)

l : distancia entre los medidores de presión

g : gravedad m/seg^2 (Juan Yianatos, 2005)

Velocidad superficial (Jg) cm/seg: Está relacionada a la capacidad de la columna para procesar el flujo de la pulpa. Se define como el caudal de aire volumétrico por unidad de sección transversal, las condiciones típicas de funcionamiento son de 1-3 cm/seg (J. A. Finch, 1990) (Tavera et al., 2001). Se la puede obtener mediante la siguiente expresión:

$$Jg = \frac{Q}{A} \quad (17)$$

$$Jg = \frac{\text{Flujo Volumétrico}}{\text{Area Sección Columna}} = \frac{\text{cm}^3/\text{seg}}{\text{cm}^2} = \frac{\text{cm}}{\text{seg}}$$

Agua BIAS: Representa la fracción neta de agua que fluye a través de la espuma y es el responsable de la limpieza (rechazo de partículas finas arrastradas hidráulicamente). Se considera como BIAS positivo cuando el agua de lavado es superior al agua recuperada en el concentrado.

Se estima como la diferencia entre los flujos volumétricos del relave (Qt) y la alimentación (Qf):

$$BIAS = \frac{Q_t}{Q_f} \quad (18)$$

Comprendida en valores de 0.05 a 0.15 (Yianatos, 2005)

Agua de lavado: Posee tres funciones en el funcionamiento de la columna: formar y regular el BIAS, limpiar, lubricar el concentrado, y mantener la interfase pulpa/espuma (López et al., 2006).

Se agrega sobre el tope de la espuma para evitar el arrastre de ganga fina al concentrado. La adición de agua de lavado, minimiza el arrastre hidráulico de partículas hidrófilas, también permite aumentar la estabilidad de la espuma, y evitar la coalescencia de las burbujas (Yianatos, 2005).

“Spragers” o rociadores: Las burbujas se generan utilizando rociadores porosos hechos de acero, cerámico o vidrio. (J. A. Finch, 1990).

Altura de la espuma: Una columna de flotación trabaja con lechos de espuma que varían de 0.5 a 1.5 m. A escala piloto se trabaja a 0.4 y 1 m. Si se desea obtener una alta selectividad de especies hidrófobas y el flujo de aire es elevado se recomienda trabajar con una altura de 1 a 1.5m (Yianatos, J.B., Finch, J.A. and Laplante, 1987) (Yianatos, 2005).

Flujo de área superficial de burbuja (Sb): Es definida como la velocidad de las burbujas, elevándose a través de la celda por unidad de área. Se la calcula con la siguiente formula:

$$Sb = \frac{6Jg}{d_{32}} \quad (19)$$

Siendo Jg la velocidad superficial del gas (m/seg) y d32 el diámetro de burbuja promedio según Sauter (m). Este flujo de área permite relacionar la dispersión del gas con el desempeño de la celda y saber la cantidad de área superficial de burbuja que es generada para promover la colisión partícula-burbuja. (López et al., 2006).(Riquelme, Desbiens, Villar, & Maldonado, 2016).

Tiempo de residencia: El tiempo medio de residencia de la fase líquida en la columna se estima por la relación entre el volumen efectivo de la zona de colección y el flujo volumétrico del relave a través de la siguiente ecuación:

$$T = \frac{Ac * Hc * (1 - \epsilon_g)}{Qt} \quad (20)$$

Donde:

T: Tiempo de residencia de la fase líquida.

Ac: Area de la sección transversal de la columna.

Hc: Altura de la sección de recuperación de la columna.

ϵ_g : Hold-up de aire.

Qt: Flujo volumétrico de la fracción no flotada (Yianatos, 2005).

Columna de flotación a escala de laboratorio utilizada para la presente investigación

Figura 2-9. Columna de flotación a escala piloto.



Autor: Elaboración propia.



Spray para limpiar las burbujas con ganga



Medidor de Caudal para agua BIAS



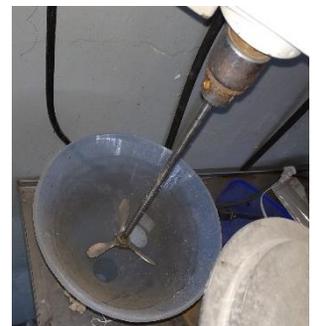
Recipiente para generar la pulpa



Válvula de control de ingreso de pulpa



Compresor de aire



Mezclador para mantener partículas en suspensión



Sprayer

3. Teoremas y equipos para determinar las tensiones carbón salmuera a diferente pH.

3.1 Mediciones de ángulo de contacto

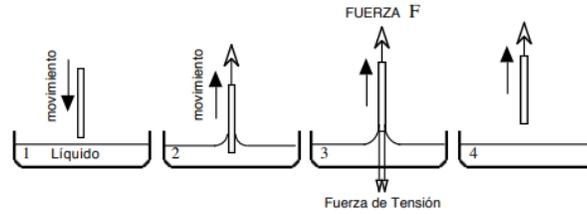
La tensión interfacial es un fenómeno descrito como el trabajo requerido para crear un área unitaria de interfaz a temperatura, presión y composición química constantes. Al disminuir el área de la interfaz entre dos fases inmiscibles, se crea una diferencia de presión entre los fluidos de ambos lados de una interfaz, esta diferencia de presión produce fenómenos como el aumento capilar, formación de burbujas, gotas, etc. (Drelich, J., Ch. Fang, CH. White, 2002), siendo de gran importancia principalmente en la ciencia de los coloides, debido a que describe la forma y estabilidad del líquido, costo de energía de la superficie para formar una emulsión.

Se han propuesto muchas técnicas para medir la tensión interfacial que serán descritas a continuación (Berry, Neeson, Dagastine, Chan, & Tabor, 2015).

3.1.1 Método de la placa (Whilhelmy)

El cual consiste en utilizar una placa rectangular, suspendida verticalmente a una balanza de precisión. El lado inferior de la placa se pone en contacto (horizontalmente) con el líquido, posteriormente se ejerce una fuerza vertical sobre la placa levantándola, generando en los costados una interface curva. (Ghosh, 2009).

Figura 3-1. Modelo de la Placa de Whilhelmy.



Autor: (Ghosh, 2009).

El ángulo de contacto se puede medir según la siguiente ecuación si es sumergido en un líquido de tensión superficial conocida:

$$\theta = \cos^{-1}\left(\frac{F}{2\gamma(l+t)}\right) \quad (21)$$

Donde l es la longitud horizontal de la placa y t es su espesor. El perímetro mojado es $2(l+t)$. Usualmente la placa es de platino, la placa mide 29.9mm de largo y 0.1mm de espesor (Drelich, J., Ch. Fang, CH. White, 2002).

3.1.2 Método gota pendiente (Pendant drop)

El método de gota péndulo se da cuando se deja colgar una gota en el gotero, lo que produce una geometría de equilibrio entre la fuerza de gravedad que tiende a estirar la gota y la fuerza de tensión tiende a encogerla. Sin embargo, este método no se aplica para tensiones muy altas (la gota es esférica) y cuando la tensión es muy baja (<0.01 dina/cm) ya que la gota tiende a descolgarse (Ghosh, 2009).

En 1883 Brashford y Adams, formaron tablas de soluciones aproximadas a la ecuación de Young-Laplace, demostrando que el perfil de la gota relaciona la tensión interfacial a través de un diferencial no lineal (Berry et al., 2015) como se observa en la siguiente ecuación

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta P = \Delta P_0 - \Delta \rho g z \quad (22)$$

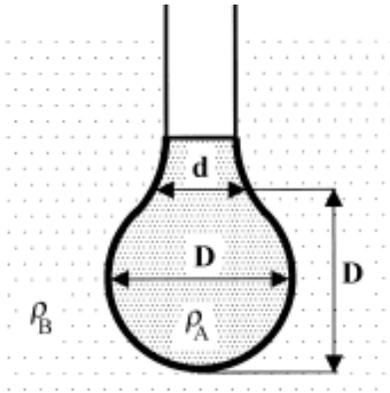
Donde R_1 y R_2 son el radio de curvatura, ΔP está relacionada con la ecuación de Young-Laplace que describe la diferencia de presión capilar en la interfaz de dos fluidos estáticos, $\Delta\rho$ es la diferencia de densidades y $\Delta\rho g z$, es la diferencia de presión hidrostática causada por la columna del líquido sobre el orificio capilar (Drelich, J., Ch. Fang, CH. White, 2002). Determinando de esta manera la presión ejercida de una burbuja de aire fuera de la aguja dentro de un líquido.

Existe otra manera de obtener la gota pendiente reportada por (Drelich, J., Ch. Fang, CH. White, 2002), donde se toma en cuenta el diámetro ecuatorial D y el diámetro d a una distancia D , desde la parte más alta de la gota (ver figura 3-2). La tensión interfacial puede obtenerse por la siguiente ecuación:

$$\gamma = \frac{\Delta\rho g D^2}{H} \quad (23)$$

El valor de $H = d/D$

Figura 3-2. Interpretación gota pendiente.



Autor: (Drelich, J., Ch. Fang, CH. White, 2002).

3.1.3 El método de gota sessil (sessile drop)

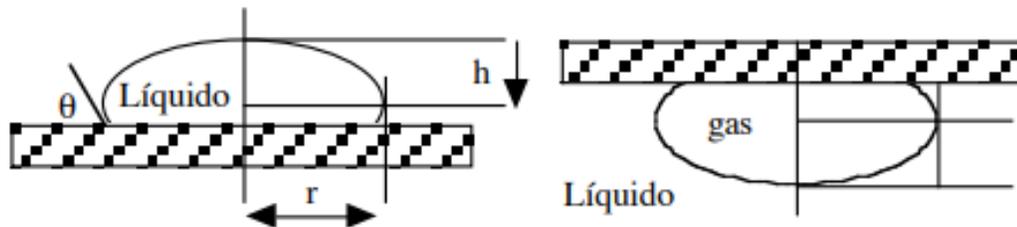
Permite medir la tensión superficial de un líquido sobre una superficie horizontal (sólido), el método depende de la medición de la distancia entre la parte más alta de la gota y el plano horizontal a través de la siguiente formula.

$$\gamma = \frac{1}{2} \rho g h^2 \quad (24)$$

Obteniendo valores en dinas/ centímetros.

Para ello es necesario ubicar en el centro de la muestra, la gota del líquido. El sólido debe poseer una superficie pulida , como se indica en la figura 3-3 (Drelich, J., Ch. Fang, CH. White, 2002).

Figura 3-3. Método de la gota colocada (sessile drop).



Autor: (Ghosh, 2009).

Un transportador se utiliza para alinear una tangente a lo largo del punto de contacto entre las tres fases (sólido, líquido, gaseoso), para determinar el ángulo de contacto (Ghosh, 2009).

El ángulo de contacto además de caracterizar las propiedades de humectabilidad, sirve para observar el efecto de las modificaciones en la superficie, el trabajo será enfocado en medir la tensión superficial de una superficie de carbón con una gota de solución (salmuera, colector).

3.2 Medición de la energía libre superficial de sólidos

En la actualidad no se dispone de una tecnología que permita determinar la energía libre superficial de los sólidos. Por ello es necesario la valoración termodinámica, que se obtiene mediante la resolución de ecuaciones simultáneas que varían según el autor.

3.2.1 Teoría de Zisman

La teoría de Zisman define a la energía libre superficial de un sólido, igual a la tensión superficial del líquido de mayor tensión superficial, que humecte completamente el sólido (ángulo de contacto = 0°). Esto se observa experimentalmente cuando el ángulo de contacto tiende a decrecer, a medida que decrece la tensión superficial del sólido (ZISMAN, 1964).

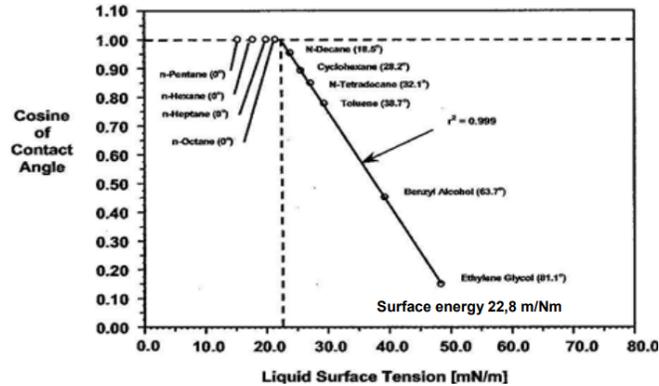
Para este método se utiliza líquidos con energía superficial conocida (Ver Anexo 1).

Según Zisman cuando θ tiende a cero $\cos(\theta) = 1$, la energía superficial del sólido se igualaría a la tensión superficial del líquido, que lo moja completamente y se puede observar a través de la siguiente ecuación.

$$\gamma_L = m * \cos(\theta) + cte \quad (25)$$

Para esta parte experimental se estudiaron ángulos de contacto con líquidos puros, en superficies sólidas orgánicas de polímeros libres de contaminantes. Un ejemplo de ello fue el polietileno, los líquidos se filtraron a través de columnas y se utilizó pentano a temperatura ambiente (ZISMAN, 1964).

Figura 3-4. Diagrama de Zisman de polietileno con diferentes líquidos.



Autor: (Asociación Brasileira de Fabricantes de Tintas, 2017).

En general la relación rectilínea se estableció empíricamente entre el coseno del ángulo de contacto y la tensión superficial.

Esta aproximación ha tenido éxito con superficies apolares. Sin embargo, para superficies que presentan alguna polaridad, esta aproximación presenta complicaciones, dado que difícilmente la regresión es lineal e ignora las interacciones líquido/sólidos (Asociación Brasileira de Fabricantes de Tintas, 2017).

3.2.2 Teoría de Owens y Wendt

Desarrollaron una teoría que tuvo en cuenta las interacciones del tipo polar entre superficies sólidas y líquidas. Ellos asumieron que la energía superficial de un sólido está representado por dos componentes que son: dispersivas y polares (Bustamante, 2013) (Zdziennicka et al., 2017).

La componente dispersiva tiene en cuenta las interacciones de Van der Waals y otras interacciones no específicas, que una superficie puede establecer con diferentes líquidos. (Carel J. van Oss et al., 1988).

La componente polar tiene en cuenta las interacciones dipolo-dipolo, puentes de hidrógeno e interacciones no específicas, que puede establecerse con diferentes líquidos aplicados.

La teoría se constituye de dos ecuaciones (K. D. Owens, 1969) (Zdziennicka et al., 2017).

Ecuación de Good:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 \left[(\gamma_L^d * \gamma_S^d)^{1/2} + (\gamma_L^i * \gamma_S^i)^{1/2} \right] \quad (26)$$

Donde:

- γ_S : Tensión superficial del sólido.
- γ_{SL} : Tensión superficial entre sólido y líquido.
- γ_L : Tensión superficial líquido humectante.
- γ_L^d : Tensión del líquido apolar.
- γ_S^d : Tensión del sólido apolar.
- γ_L^i : Tensión líquido polar.
- γ_S^i : Tensión sólido polar.

Ecuación de Dupre para el trabajo de adhesión

$$W_{aSL} = \gamma_{SG} + \gamma_{LG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} (\cos\theta + 1) \quad (27)$$

Owens y Wendt combinaron las dos ecuaciones, buscando acceder a una configuración en términos relacionados con la energía libre del sólido mediante el reemplazo de la ecuación (27), dentro de la ecuación (26) se obtiene:

$$\gamma_{LG} (\cos\theta + 1) = 2 \left[(\gamma_L^d * \gamma_S^d)^{1/2} + (\gamma_L^i * \gamma_S^i)^{1/2} \right] \quad (28)$$

Owens y Wendt desarrollaron la ecuación (28), semejante a la ecuación de la línea recta de la forma: $y=mx+C$ (K. D. Owens, 1969) (Peršin, Stana-Kleinschek, Sfiligoj-Smole, Kre, & Ribitsch, 2004).

$$\frac{\gamma_L [1 + \cos\theta]}{2(\gamma_L^d)^{1/2}} = (\gamma_S^i)^{1/2} \sqrt{\frac{\gamma_L^i}{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_S^d} \quad (29)$$

$$\begin{array}{ccccccc} \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\ Y & = & m & & x & + & C \end{array}$$

Por lo tanto si se conoce θ del sólido investigado, con tres líquidos diferentes (mínimo dos polares y un apolar) y sus correspondientes $\gamma_L^d, \gamma_L^+, \gamma_L^-$, se realiza una regresión lineal, determinando a través de la pendiente, la componente iónica de la energía superficial del sólido γ_S^i y la constante permite evaluar γ_S^d . De esta forma la energía libre superficial de un sólido será (Peršin et al., 2004):

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^i \quad (30)$$

A escala de laboratorio se ha aceptado el poly-tetrafluoroetileno (PTFE), para determinar los componentes dispersiva e iónica de los líquidos. Este material se caracteriza por tener una energía superficial de 18.0 mJ/m², y como es completamente no polar, la componente iónica es cero ($\gamma_S^i = 0.0$), y por lo tanto $\gamma_S^d = 18.0$ mJ/m² (K. D. Owens, 1969) (Peršin et al., 2004).

Sustituyendo la ecuación (28) y reemplazando el valor de la constante por $\gamma_S^d = 18.0$ mJ/m², se obtiene que la componente apolar del líquido:

$$\gamma_L^d = \frac{\gamma_L^2 [1 + \cos \text{del ángulo formado por PTFE}]^2}{72} \quad (31)$$

Según la ecuación de (31) se debe conocer la tensión superficial global del líquido analizado (γ_L), para el caso de estudio fue agua a diferentes concentraciones molares de NaCl, de pH y el ángulo de contacto formado entre el líquido y el PTFE (Ver anexo 2).

En general el modelo de Owens & Wendt se usa para determinar la energía superficial de sólidos de baja carga superficial y son moderadamente de naturaleza polar (K. D. Owens, 1969).

3.2.3 Teoría de Fowkes

La teoría de Fowkes es similar a la de Owens & Wendt ya que describen la energía superficial de un sólido compuesta por dos componentes: apolar y polar (Peršin et al., 2004). Sin embargo, Fowkes se ajusta a sólidos de alta energía superficial, mientras que Owens & Wendt se ajusta a sólidos de baja energía superficial, generando incoherencias

cuando la componente iónica es más grande que la componente de dispersión (Zdziennicka et al., 2017).

La teoría de Fowkes introduce un concepto de energía de adhesión en la interface sólido-líquidos, se puede separar entre interacciones solamente ocasionadas por la energía de dispersión e interacciones solamente de energía iónicas (Fowkes, 1964) (Mejía, 2017). Fowkes introdujo tres ecuaciones, las cuales describen las interacciones entre el proceso líquido y la superficie del sólido (Bustamante, 2013).

- a) Ecuación de Young (8)
- b) Trabajo de adhesión por unidad de área W_{ADH} usando la definición de Dupre (27)
- c) Separación de los trabajos de adhesión W_{ADH} en las dos componentes: dispersión e iónicas en la interface sólidos-líquido.

$$W_{adh} = 2 * [(\gamma_L^d * \gamma_S^d)^{1/2} + (\gamma_L^i * \gamma_S^i)^{1/2}] \quad (32)$$

Donde:

- W_{adh} : Trabajo de adhesión por unidad de área entre el líquido y la superficie del sólido.
- γ_L^d : Componente dispersivo apolar de la tensión superficial del líquido.
- γ_L^i : Componente polar de la tensión superficial del líquido (iónica).

Reemplazando en la ecuación de Young, e igualando las ecuaciones 27 y 32, se puede obtener el modelo de Fowkes:

$$\frac{\gamma_L}{2} [1 + \cos\theta] = \sqrt{\gamma_L^d * \gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_L^i * \gamma_S^i} \quad (33)$$

Conociendo la medición del ángulo de contacto de tres líquidos diferentes(mínimo dos polares y un apolar) con sus correspondientes $\gamma_L^d, \gamma_L^+, \gamma_L^-$ y utilizando la ecuación (33) tres veces se puede llegar a obtener los componentes $\gamma_S^d, \gamma_S^+, \gamma_S^-$, para posteriormente determinar γ_{SL} (Carel J. van Oss et al., 1988).

Puede verse fácilmente, que si realiza un experimento con un líquido apolar (cuya componente de la tensión superficial iónica sea cero y por lo tanto $\gamma_L = \gamma_L^d$ y sustituyendo en la ecuación (33), se llega a obtener la siguiente ecuación (Hejda, Solar, & Kousal, 2010) (Bustamante, 2013) (Carel J. van Oss et al., 1988).

$$\gamma_S^d = \frac{\gamma_L}{4} [(1 + \cos\theta_{AP})^2] \quad (34)$$

Donde θ_{AP} es el ángulo de contacto entre la superficie del sólido y el líquido apolar usado obteniendo de esa manera la componente apolar del sólido. Usando la ecuación (33) se puede obtener analíticamente el valor de la componente iónicas de la tensión superficial del sólido ensayado (γ_S^i) (Hejda et al., 2010).

3.2.4 Teoría de Interacciones Lifshitz-Van der Waals

Para la ecuación de Lifshitz-Van der Waals se utiliza las ecuaciones de Good-Fowkes obteniendo la tensión superficial sólido líquido, únicamente considerando sus componentes apolares obteniendo la siguiente ecuación (Carel J. van Oss et al., 1988):

$$\gamma_{sl}^d = (\sqrt{\gamma_S^d} - \sqrt{\gamma_L^d})^2 \quad (35)$$

También puede ser escrita de la siguiente manera

$$\gamma_{sl}^d = \gamma_S^d + \gamma_L^d - 2\sqrt{\gamma_S^d * \gamma_L^d} \quad (36)$$

Las tensiones superficiales de los líquidos son determinados por varios métodos. Para ello, se necesita conocer la componente γ_L , mientras que la componente γ_L^d , puede ser determinada una vez se conozca el ángulo de contacto o una superficie apolar como el teflón o el polietileno, a través de la variación de la ecuación de Young, desarrollada por Owens y Fowkes (Carel J. van Oss et al., 1988).

$$\frac{\gamma_L}{2} [1 + \cos\theta] = \sqrt{\gamma_L^d * \gamma_S^d} \quad (37)$$

En la componente polar, se debe tener en cuenta los electrones donadores y receptores conocidos como interacciones Acido-Base de Lewis (AB). Por lo tanto, AB, será considerado como interacciones polares, conformada por el electrón receptor γ^+ y electrón donador γ^- de la componente polar. (Carel J. van Oss et al., 1988).

El electrón receptor γ^+ y el electrón donador γ^- pueden ser expresados por la componente de energía libre de interacción entre materiales.

$$\Delta F_{Sl}^{AB} = -2 (\sqrt{\gamma_S^+ * \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- * \gamma_L^+}) \quad (38)$$

3.2.5 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 Owen & Wendt) que da razón de la energía superficial generada por interacciones de London o fuerzas débiles de Van der Waals.
- 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 o aceptan 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^-).

Según Van Oss, Chaudhury y Good, la energía libre superficial posee dos componentes

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^{AB} \quad (39)$$

Donde γ^d es la componente apolar dada por las interacciones Lifshitz-van der Waals y γ^{AB} es la componente polar o γ_S^i generada por las interacciones acido de Lewis (γ_S^+) y bases (γ_S^-) en la superficie (Carel Jan van Oss, 2007) (Neira, Adriana, & Mendoza, 2007).

γ_S^{AB} esta compuesto por dos parámetros de tensión superficial que representa la aceptación de un electrón (γ_S^+) y la donación de un electrón (γ_S^-). Por lo tanto, a partir de esta definición se obtiene la siguiente ecuación (Carel Jan van Oss, 2007).

$$\gamma_S^{AB} = 2\sqrt{\gamma_S^+ * \gamma_S^-} \quad (40)$$

γ_L^{AB} esta compuesto por dos parámetros de tensión superficial que representa la aceptación de un electrón (γ_L^+) y la donación de un electrón (γ_L^-). Por lo tanto, a partir de esta definición se obtiene la siguiente ecuación (Carel Jan van Oss, 2007).

$$\gamma_L^{AB} = 2\sqrt{\gamma_L^+ * \gamma_L^-} \quad (41)$$

La componente polar de la energía libre entre dos materiales se expresa por la ecuación de Dupré (27) combinada con la ecuación (38), (40) y (41) se puede llegar a obtener la componente de la tensión interfacial polar entre dos materiales como se presenta a continuación:

$$\gamma_{sl}^{AB} = 2(\sqrt{\gamma_L^+ * \gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_S^+ * \gamma_S^-} - \sqrt{\gamma_S^+ * \gamma_L^-} - \sqrt{\gamma_S^- * \gamma_L^+}) \quad (42)$$

O también sintetizada de la siguiente forma

$$\gamma_{sl}^{AB} = 2(\sqrt{\gamma_S^+} - \sqrt{\gamma_L^+})(\sqrt{\gamma_S^-} - \sqrt{\gamma_L^-}) \quad (43)$$

Además, Van Oss asume que la interacción se da entre la parte básica del líquido γ_L^- con la parte acida del sólido γ_S^+ y viceversa. Así se puede escribir nuevamente la ecuación (33) del modelo de Fowkes generando la siguiente ecuación:

$$\frac{\gamma_L}{2} [1 + \cos\theta] = \sqrt{\gamma_L^d * \gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_L^- * \gamma_S^+} + \sqrt{\gamma_L^+ * \gamma_S^-} \quad (44)$$

A manera de compendio para la teoría de Van Oss es necesario un líquido polar, otro sin componente acida y otro para determinar la componente básica obteniendo la energía

superficial del sólido (Van Oss; Chaudhury; Good, 1992) (Mejía, 2017) (Carel J. van Oss et al., 1988).

Combinando las ecuaciones (39) (42) se obtiene la siguiente ecuación:

$$\gamma_{SL} = (\sqrt{\gamma_S^d} - \sqrt{\gamma_L^d})^2 + 2(\sqrt{\gamma_S^+ * \gamma_S^-} + \sqrt{\gamma_L^+ * \gamma_L^-} - \sqrt{\gamma_S^+ * \gamma_L^-} - \sqrt{\gamma_S^- * \gamma_L^+}) \quad (45)$$

Según Van Oss, Chaudhury y Good, cuando dos superficies entran en contacto, ocurre un cambio de energía libre interfacial asociado a la tensión superficial de ambas fases (Neira et al., 2007), obteniendo la siguiente ecuación que es otra manera de escribir la ecuación (45).

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\sqrt{\gamma_L^d * \gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_L^- * \gamma_S^+} + \sqrt{\gamma_L^+ * \gamma_S^-}) \quad (46)$$

4. Metodología

El proyecto evaluó las propiedades fisicoquímicas y superficiales del carbón con diferentes concentraciones de sal. Para la medición de algunos parámetros, como ángulo de contacto, potencial Z y energía libre superficial, fue necesario adecuar diferentes muestras de carbón. Posteriormente, se realizó las diferentes flotaciones tanto en celda convencional como en columna.

Etapas de trabajo:

1. Se caracterizo las muestras de carbón.
2. Se determino las concentraciones de sal, con las que se realizó la investigación.
3. Se determino la tensión superficial del carbón a través de la medición del ángulo de contacto con yoduro de metileno (marca SIGMA).
4. Se realizo la medición del ángulo de contacto con el método de gota captiva, donde se obtuvo el comportamiento del carbón a diferentes concentraciones.
5. Se determino la tensión superficial del líquido con el método gota-péndulo.
6. Se determino los componentes polares y apolares en líquidos y sólidos.
7. Se procedió a la medición del potencial Z, donde se determinó el PZC del carbón a diferentes concentraciones de salmuera y pH.
8. Se analizo el comportamiento del carbón en agua desionizada y con salmuera, a través de la celda Denver y la columna de flotación.
9. Se determino la recuperación en las flotaciones a diferentes concentraciones molares utilizando la siguiente formula (Xia, Xie, Liang, & Yang, 2014).

$$\text{Recuperación de carbón: } \frac{MC (100-AC)}{MF(100-AF)} * 100 \quad (47)$$

Donde:

- MC = Peso del concentrado sin agua (%).
- MF = Peso del alimento (%).

- AC = Contenido de cenizas en el concentrado (%).
- AF = Contenido de cenizas en el alimento (%).

10. Se determino el enriquecimiento de las flotaciones.

4.1 Caracterización del mineral

4.1.1 Muestra mineral

Las muestras de la investigación correspondieron a un carbón bituminoso, proveniente de la mina Cerrejón, en la Guajira-Colombia (ver figura 4-1). Con las siguientes características, ver tabla 4-1.

Figura 4-1. Muestra de Carbón a trabajar.



Autor: (Elaboración propia).

Tabla 4-1. Caracterización de las muestras del Carbón que se trabajó.

Ensayo	Norma	Resultado	Unidades
Humedad Residual	ATSM-D3173/ 3173 - 17 ^a	4,31	% p/p
Humedad Total	ASTM D3302/ D3302M – 12	5,71	% p/p
Cenizas	ASTM D3174 – 12	0,75	% p/p
Materia Volátil	ISO 562 – 10	35,56	% p/p
Carbono Fijo	ASTM D3172 – 13	59,38	% p/p
Azufre Total	ASTM D4239 – 17	0,38	% p/p
Poder calorífico Bruto	ASTM D5865 - 13	7,731	cal/g
Poder calorífico Bruto	ASTM D5865 – 14	32,369	J/g

Autor: Laboratorio de carbones UNAL.

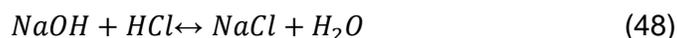
4.1.2 Reactivos químicos utilizados

La muestra de carbón se mezcló con concentraciones de arcillolita al, 20%, 40% y 60%, la flotación se trabajó a diferentes concentraciones molares de NaCl (0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1). El cloruro de sodio analítico usado fue de la marca (EMSUERE ACS, ISO, REAG. Ph Eur). Se utilizó como colector Diesel (ACPM) a una concentración de 240 g/ton, Metil Isobutil Carbinol (MIBC) (CH₃C₅H₁₀OH) (de la marca Cytec) como espumante a una concentración de 80 g/ton, además de utilizar Hidróxido de sodio (NaOH) y ácido clorhídrico (HCl) como regulador de pH. Buscando analizar en el experimento, el comportamiento del carbón a diferentes concentraciones molares de salmueras a pH ácido (4.5), neutro (7) y alcalino (9).

Adicionalmente, se realizó una concentración del 10% en volumen de etanol, para solubilizar el Diesel en agua y fue utilizado como colector, dado a que el mismo no es soluble en el agua y el etanol posee la capacidad de formar puentes de hidrogeno.

Modificadores de pH

Para variar el pH se utilizó NaOH y HCl, para aumentarlo y disminuirlo respectivamente. La reacción de cloruro de sodio da la siguiente expresión



Para aumentar el pH se utilizó NaOH, para ello se trabajó con una concentración de NaOH de 0.75 mol NaOH. Para disminuir el pH, se utilizó HCl en un porcentaje del 10% en un recipiente de 100 ml.

4.1.3 Determinación de la concentración molar para el experimento

Tabla 4-2. Determinación de la concentración molar de NaCl a trabajar.

ρ_{NaCl} (g/cm ³)	Cantidad de Cloruro de sodio en el pacífico(NaCl/litro)	Molaridad NaCl (g/mol)	Volumen de Recipiente (l)	Molaridad	g NaCl
2,16	35	58,44	0,1	0	0
2,16	35	58,44	0,1	0,1	0,5844
2,16	35	58,44	0,1	0,2	1,1688
2,16	35	58,44	0,1	0,3	1,7532
2,16	35	58,44	0,1	0,4	2,3376
2,16	35	58,44	0,1	0,5	2,922
2,16	35	58,44	0,1	0,6	3,5064
2,16	35	58,44	0,1	0,7	4,0908
2,16	35	58,44	0,1	0,8	4,6752
2,16	35	58,44	0,1	0,9	5,2596
2,16	35	58,44	0,1	1	5,844

Autor: (Elaboración propia).

4.2 Medición de la energía libre superficial del carbón

4.2.1 Determinación del ángulo de contacto del carbón a diferentes concentraciones molares y de pH

Para la preparación de las muestras, se procedió a pulirlas y limpiarlas (ver figura 4-2), esto se realizó debido a que el carbón con el que se trabajó presentaba una alta porosidad, en la cual al momento de realizar las mediciones la gota era absorbida, evitando la medición del ángulo. Para evitar efectos adversos se procedió a homogenizar las muestras con carbón pasante malla 325, buscando de esta manera tener valores más reales.

Figura 4-2. Muestras pulidas para el análisis de ángulo de contacto para la medición de la tensión superficial del carbón.



Autor:(Elaboración propia).

Para las mediciones del ángulo de contacto se utilizó el goniómetro tipo OCA 15 PLUS®, con software SCA20. Este se encuentra en el laboratorio de sistemas particulados del Instituto Minerales CIMEX, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, (ver figura 4-3). Se utilizó el método de “*sessile drop*”. Se procedió a realizar tres mediciones por cada concentración molar, a diferentes pH, con el objetivo de tratar de acercarse a los valores más reales del ángulo de contacto.

Figura 4-3. Goniómetro tipo OCA 15 PLUS tomado de CIMEX.



Autor: (Elaboración propia).

4.2.2 Determinación de γ_L a diferentes concentraciones molares de NaCl y de pH

Para este punto, fue necesario utilizar el método (gota pendiente), a través de la utilización del equipo OCA 15 PLUS, que se encuentra en el laboratorio del CIMEX.

4.2.3 Determinación componente γ_S^d

Para la obtención de esta componente, fue necesario remitirse a la teoría de Fowkes, (ver ecuación 34), trabajando con Yoduro de metileno, ($\gamma_L^d = 50.8 \text{ mJ/m}^2$) y la superficie de carbón.

4.2.4 Determinación de la componente apolar del líquido γ_L^d

Con los datos del ángulo de contacto y la tensión superficial del líquido, a diferentes concentraciones molares y pH, se procedió a calcular la componente apolar del líquido utilizando un sólido conocido que en este caso fue el teflón con un $\gamma_S^d = 18.0 \text{ mJ/m}^2$, aplicando la ecuación (31).

Para ello se utilizó PTFE, con una densidad de 0.35 g/cm^3 de la marca (Globy),

4.2.5 Determinación de la componente polar del líquido γ_L^i

Luego de conocer tanto la tensión superficial del líquido y su componente apolar, se procedió a utilizar la ecuación de la energía superficial global de la teoría de Van OSS. (Ver ecuación 39).

4.2.6 Determinación de la componente polar del sólido γ_S^i

Para ello se utilizó el modelo de Fowkes (ver ecuación 33). Al observar esta ecuación, se observó, que se conocen todas las variables a excepción de γ_S^i , que fueron determinadas anteriormente. De esta manera se obtuvo la componente polar del sólido a diferentes concentraciones molares de salmuera (NaCl) y a diferentes pH tanto ácidos como básicos.

4.2.7 Determinación de tensión superficial del sólido γ_S

Luego de obtener las componentes apolar y polar del sólido respectivamente, se procedió a utilizar la ecuación de la energía superficial global obtenida del modelo de Owens y Wendt (ver ecuación 30).

4.2.8 Determinación de tensión superficial carbón salmuera

Con todos los datos obtenidos anteriormente, fue posible determinar la tensión superficial carbón salmuera utilizando la ecuación de Young, donde se propuso establecer un equilibrio de fuerzas entre fases sólida (S), líquida (L) y gaseosa (G) (Ver ecuación 8).

4.2.9 Medición de potencial Z.

El equipo usado para determinar la potencial zeta del carbón en una solución salina fue Zetasizer 3000 HSA de la firma Malvern Instruments, utilizando el software interpretativo de datos Zeta Mode v1.52 (ver figura 4-4). Este equipo se encuentra en el laboratorio de sistemas particulados del Instituto Minerales CIMEX.

El equipo aplica un voltaje de MHz a un par de electrodos que entran en contacto con la suspensión. Las partículas cargadas eléctricamente se mueven hacia adelante y hacia atrás entre los electrodos generando ultrasonido. El potencial zeta de las partículas de carbón se obtuvo midiendo la onda ultrasónica.

Para realizar las pruebas se prepararon muestras de carbón en un tanque de 10 ml con una fracción de sólidos al 1%, y pasante malla 325 (45 micrones), durante cinco minutos obteniendo una suspensión antes de la medición. De esta manera se buscó tener una mezcla efectiva carbón-salmuera a temperatura ambiente de $(22 \pm 0,5 \text{ } ^\circ \text{C})$. (Ver Anexo 3). Se trabajó a diferentes pH partiendo de un pH ácido (3.5) hasta llegar a un pH de 11.

Figura 4-4. Zetasizer 3000 HSA.



Autor: (Elaboración Propia).

4.3 Preparación del carbón a diferentes concentraciones molares de salmuera a través de la celda Denver y columna de flotación a escala de laboratorio

Para la celda convencional y la columna de flotación se trabajó con una fracción en peso de sólidos del 7%, en una celda Denver de 1 litro de capacidad y una columna de flotación con una capacidad de 3 litros respectivamente, a diferentes concentraciones molares de NaCl (0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1) (Chang et al., 2018)(Wei et al., 2016) (Li et al., 2017). Para la investigación se utilizó arcillolita en concentraciones del 20%, 40% y 60%, de esta manera se buscó analizar el comportamiento del carbón contaminado, que ingresa a la planta de lavado. La cantidad de material y agua a diferentes concentraciones molares se encuentra en el Anexo 4.

Con respecto al tamaño de partículas utilizando el método Rosin Rammler. Se procedió a trabajar en la celda de flotación con partículas con d_{80} de: 205.08 y 197.54 micrones tanto

para arcillolita como carbón y con un d_{80} de: 204.91 y 205.05 micrones tanto de arcillolita como de carbón, para la columna de flotación. (Ver Anexo 5).

4.3.1 Preparación de la pulpa

Para la preparación de la pulpa se adiciono a la celda 1L de agua y lentamente se fue agregando el carbón contaminado, a una velocidad de 1200 rpm durante 8 minutos a diferentes concentraciones molares de NaCl. Se acondiciono Diesel por un tiempo aproximado de 5 minutos y espumante (MIBC) de 2 minutos, antes de abrir el aire, cada una de las pruebas fueron a pH de 4.5, 7 y 9.

El mismo proceso, fue realizado en la columna de flotación, la cual tenía una altura de 1.70 metros con un diámetro de 2 cm y un tanque de alimento con una capacidad de 1 litro. La columna se equipó con sparger de poros de 30 micrones, que permitió la generación de burbujas pequeñas, a través de la cual se dispersó aire a 3 psi hacia la columna y un flujo de agua (Agua BIAS) a 3.5 litros / min, que permite la limpieza en la espuma.

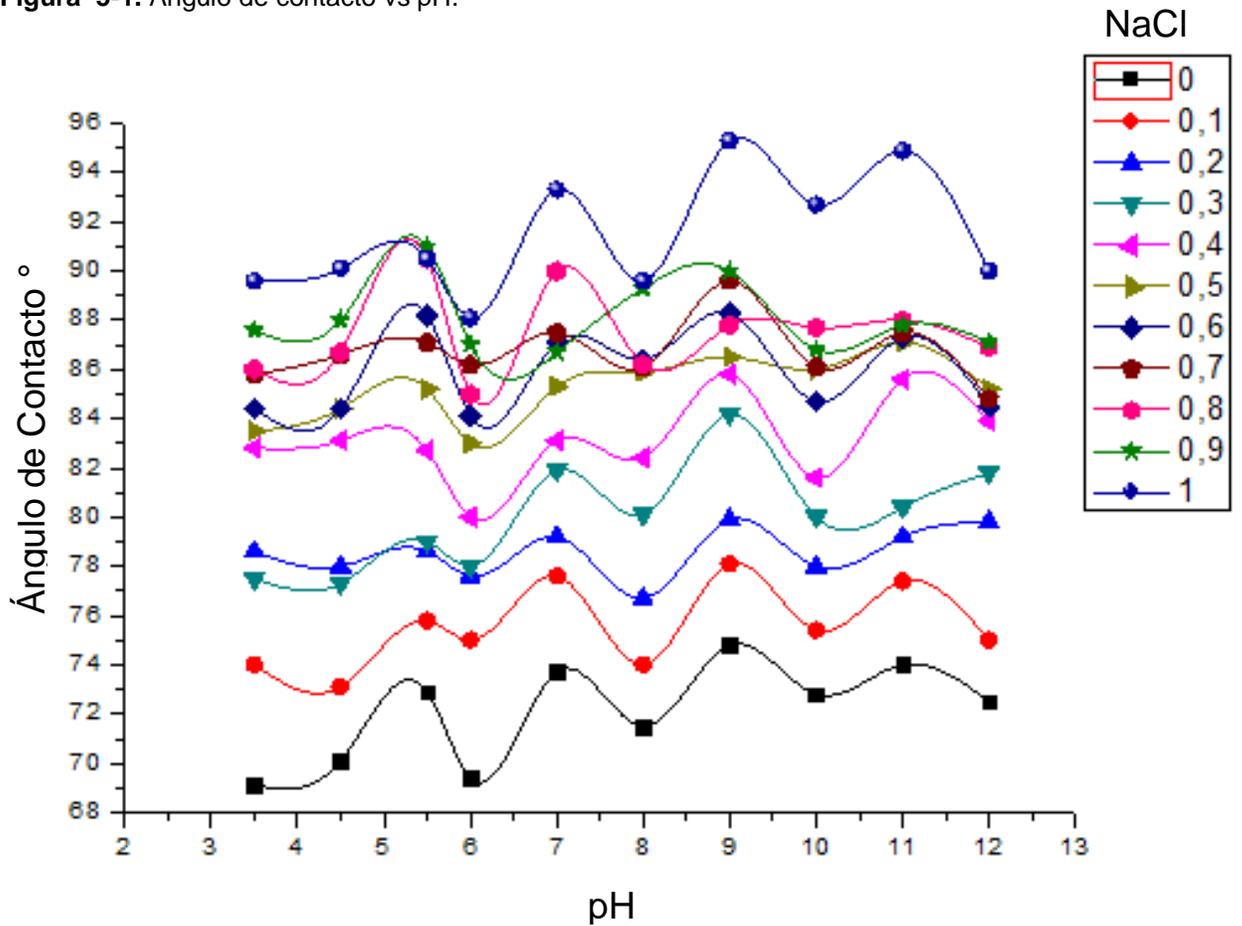
La espuma de flotación fue separada cada segundo durante 2.5 minutos. Se recomienda al momento de realizar las flotaciones ingresar primero el agua y luego el carbón, ya que se observó que al ingresar el carbón, se sedimenta en el fondo generando una masa, la cual no puede ser esparcida adecuadamente por el agitador, generando una flotación errónea.

5. Resultados y Discusión

Para la elaboración de este capítulo se presentó los resultados de cada una de las componentes, detalladas previamente en el capítulo anterior. El primer punto fue la medición del ángulo de contacto a diferentes concentraciones de NaCl y pH. Estos fueron medidos en el laboratorio del CIMEX, de 7:00 a 9:00 am y de 16:00 a 19:00 pm debido a que la medición de la tensión superficial es muy sensible al cambio de temperatura, presentado resultados erróneos. Por cada medición de pH y concentración molar se hicieron tres pruebas, siendo promediadas para trabajar con los resultados más precisos.

5.1 Resultados de la tensión carbón salmuera

5.1.1 Ángulos de contacto a diferentes concentraciones molares de NaCl y pH

Figura 5-1. Ángulo de contacto vs pH.

Autor: (Elaboración propia).

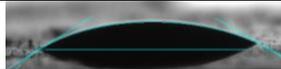
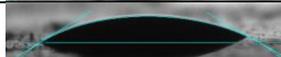
Tabla 5-1. Comportamiento del ángulo de contacto según la concentración molar.

Concentración Molar	Moda	Desviación Estándar	Mínimo	Mediana	Máxima
0	72,08°	1,98315	69,1°	72,65°	74,8°
0.1	76,54°	1,68734	73,1°	75,2°	78,1°
0.2	78,56°	1,00907	76,7°	78,6°	79,9°
0.3	80,02°	2,19079	77,3°	80,05°	84,2°
0.4	83,1°	1,72498	80°	82,95°	85,8°
0.5	85,21°	1,28275	83°	85,25°	87,1°
0.6	85,94°	1,69391	84,1°	85,55°	88,33°
0.7	86,73°	1,30132	84,8°	86,4°	89,6°
0.8	87,48°	1,72614	85°	87,3°	90,5°
0.9	88,13°	1,47802	86,7°	87,7°	91°
1	91,41°	2,46281	88,1°	90,3°	95,3°

Autor: (Elaboración propia).

5.1.2 Resultados de la componente γ_s^d

Tabla 5-2. Ángulo de contacto con Yoduro de metileno

Ángulo de contacto de carbón con Yoduro de Metileno				
Prueba			Promedio	Grafica
1	31.4°	29.8°	30.6°	
2	27.5°	28.6°	28.05°	
3	29.4°	29.6°	29.5°	
4	29.8°	28.7°	29.25°	
5	27.2°	27.9°	27.55°	
6	24.1°	24.7°	24.4°	
7	27.2°	29.8°	28.5°	
8	27.3°	29.7°	28.5°	

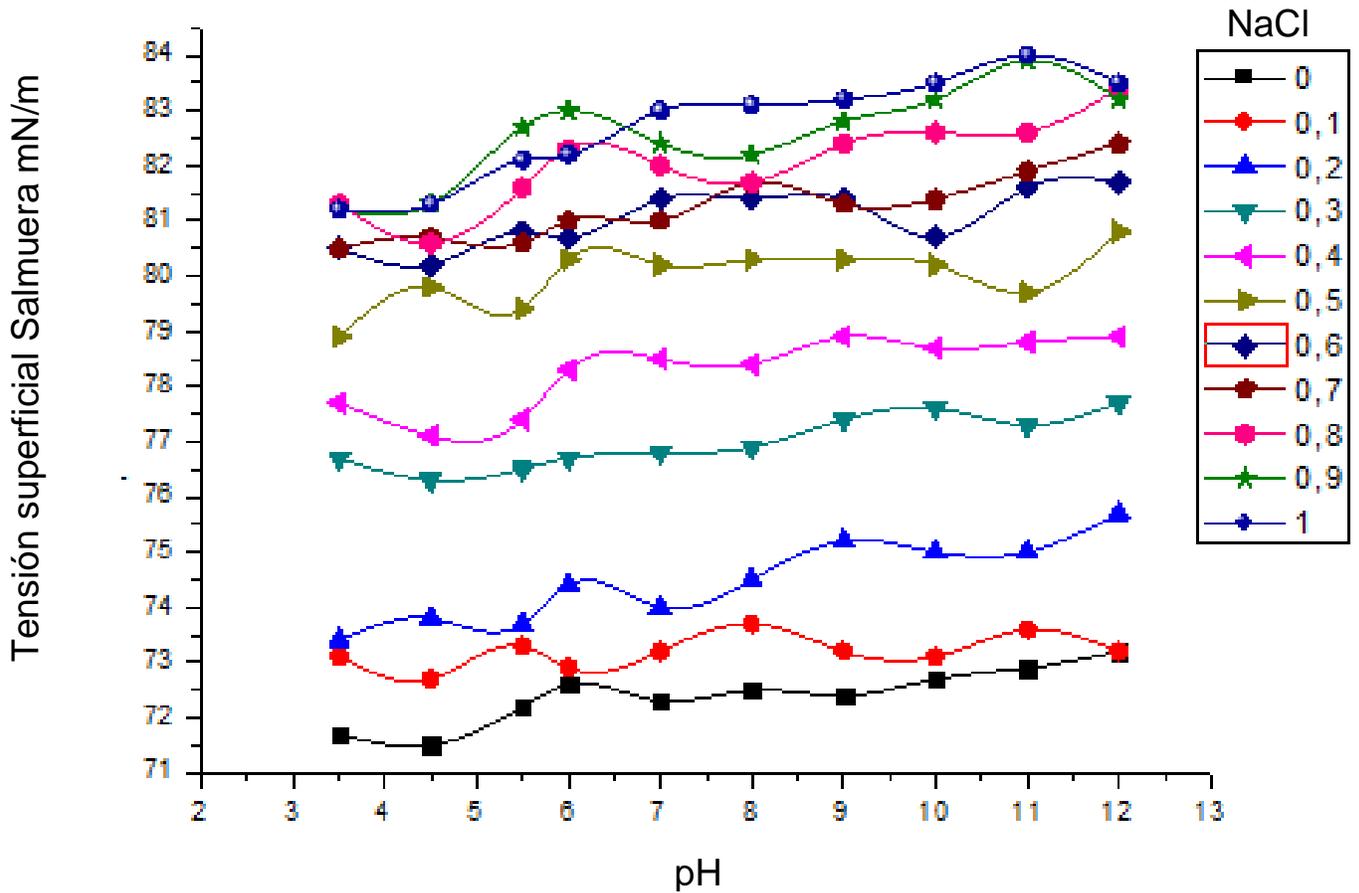
Autor: (Elaboración propia).

Obteniendo que la componente de dispersión del carbón.

$$\gamma_s^d = 44.90 \text{ mN/m}$$

5.1.3 Resultados de la tensión superficial del líquido a diferentes concentraciones molares de NaCl y de pH

Los resultados de las mediciones se presentan a continuación cabe recalcar que las unidades de la tensión superficial están en mN/m.

Figura 5-2. Tensión líquida vs pH.

Autor: (Elaboración propia).

Tabla 5-3. Comportamiento de la tensión superficial según la concentración molar.

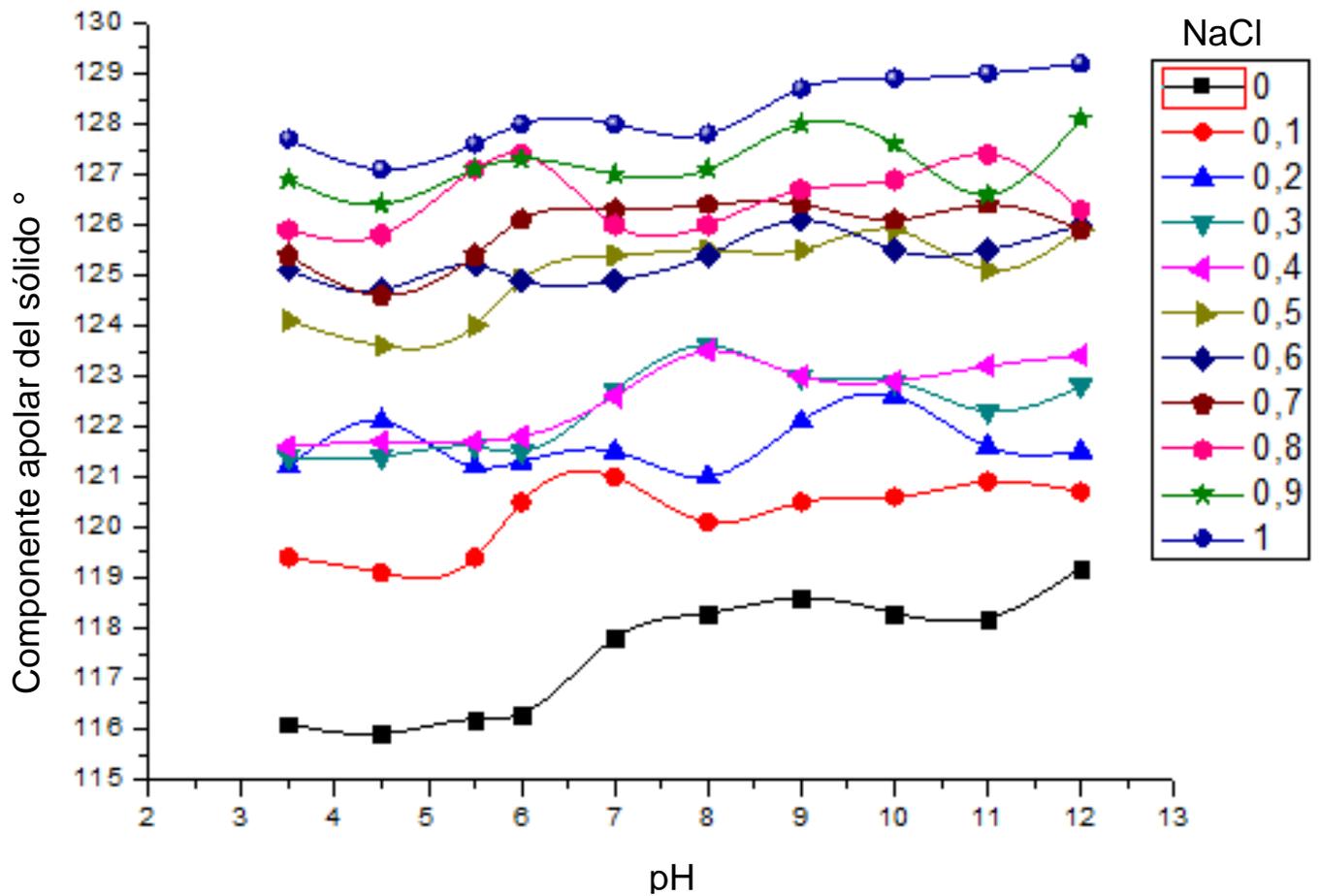
Concentración Molar	Moda (mN/m)	Desviación Estándar	Mínimo (mN/m)	Mediana(mN/m)	Máxima(mN/m)
0	72,4	0,51424	71,5	72,45	73,2
0.1	73,2	0,29439	72,7	73,2	73,7
0.2	74,47	0,74692	73,4	74,45	75,7
0.3	76,99	0,47947	76,3	76,85	77,7
0.4	78,27	0,64816	77,1	78,45	78,9
0.5	79,99	0,54661	78,9	80,2	80,8
0.6	81,04	0,51897	80,2	81,1	81,7
0.7	81,25	0,61328	80,5	81,15	82,4
0.8	82,05	0,78916	80,6	82,15	83,4
0.9	82,59	0,84781	81,2	82,75	83,9
1	82,71	0,95969	81,2	83,05	84

Autor: (Elaboración propia).

Es importante tener en cuenta que la adsorción de la sal conduce al aumento de la tensión superficial.

5.1.4 Resultados de la componente apolar del líquido (γ_L^d)

Figura 5-3. Ángulo de contacto (PTFE) vs pH vs NaCl.



Autor: (Elaboración propia).

Tabla 5-4. Comportamiento del ángulo de contacto según la concentración molar y pH.

Concentración Molar	Moda	Desviación Estándar	Mínimo	Mediana	Máxima
0	117,49°	1,22968	115,9°	118°	119,2°
0.1	120,22°	0,68443	119,1°	120,5°	121°
0.2	121,61°	0,50431	121°	121,5°	122,6°
0.3	122,32°	0,79554	121,4°	122,5°	123,6°
0.4	122,54°	0,76623	121,6°	122,75°	123,5°
0.5	124,99°	0,82118	123,6°	125,25°	125,9°
0.6	125,33°	0,4644	124,7°	125,3°	126,1°
0.7	125,9°	0,59442	124,6°	126,1°	126,4°
0.8	126,55°	0,62761	125,8°	126,5°	127,4°
0.9	127,21°	0,55468	126,4°	127,1°	128,1°
1	128,2°	0,70238	127,1°	128°	129,2°

Autor: (Elaboración propia).

5.1.5 Resultados de la tensión interfacial carbón- salmuera

Tabla 5-5. Tensión interfacial Carbón - Salmuera vs pH.

Concentración Molar NaCl	pH	γ_s^d	γ_s^i	γ_L^d	γ_L^i	γ_s	γ_L	γ_{SL}
		mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m
0	3,5	44,90965132	5,8097	22,3959	49,3040	50,719	71,7	25,1415
0,1	3,5	44,90965132	5,5266	19,2351	53,8649	50,436	73,1	30,2464
0,2	3,5	44,90965132	4,5781	17,3819	56,0181	49,488	73,4	34,9800
0,3	3,5	44,90965132	5,3796	18,7458	57,9542	50,289	76,7	33,6450
0,4	3,5	44,90965132	3,6127	18,8810	58,8190	48,522	77,7	38,8290
0,5	3,5	44,90965132	4,3843	16,6899	62,2100	49,294	78,9	40,4081
0,6	3,5	44,90965132	4,5877	16,21579	64,1842	49,497	80,4	41,6055
0,7	3,5	44,90965132	4,2027	15,9306	64,5693	49,112	80,5	43,1703
0,8	3,5	44,90965132	4,3804	15,70576	65,5942	49,290	81,3	43,5719
0,9	3,5	44,90965132	4,1883	14,6210	66,5790	49,098	81,2	45,6507
1	3,5	44,90965132	3,8135	14,0587	67,8412	48,723	81,9	48,1994
Concentración Molar NaCl	pH	pH	γ_s^d	γ_s^i	γ_L^d	γ_L^i	γ_s	γ_L
		mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m
0	4,5	44,9096513	5,2896	22,5214	48,9785	50,1993	71,5	25,9014
0,1	4,5	44,9096513	5,6795	19,3681	53,3318	50,5891	72,7	29,4958
0,2	4,5	44,9096513	4,7885	17,6809	56,1190	49,6982	73,8	34,3545
0,3	4,5	44,9096513	5,4219	18,5507	57,7492	50,3316	76,3	33,5142
0,4	4,5	44,9096513	3,4621	18,7071	58,3928	48,3717	77,1	39,0649
0,5	4,5	44,9096513	3,9385	17,6408	62,1591	48,8481	79,8	41,0613

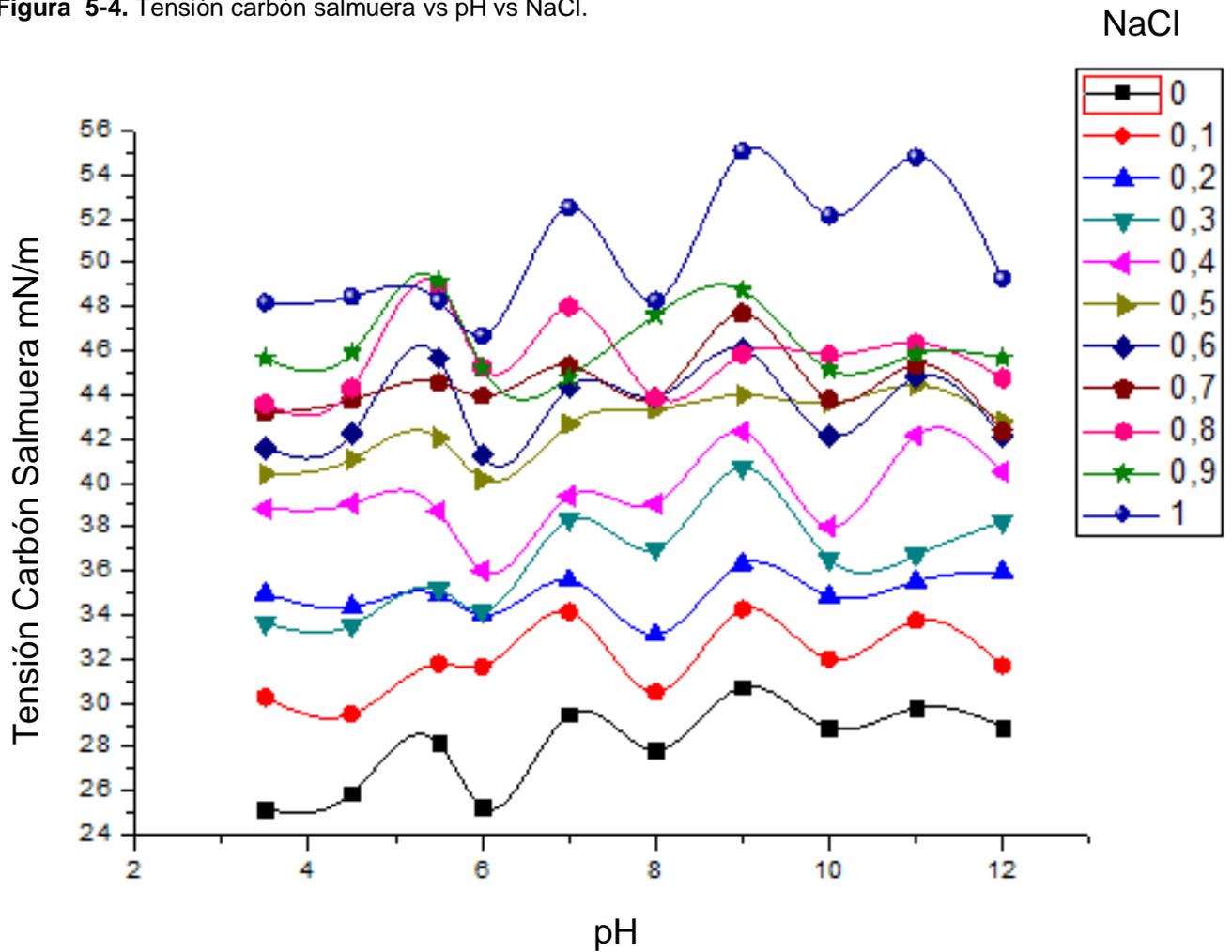
0,6	4,5	44,9096513	4,1349	16,5729	63,6270	49,0446	80,2	42,2409
0,7	4,5	44,9096513	3,6207	16,8922	63,8077	48,5303	80,7	43,7446
0,8	4,5	44,9096513	4,0153	15,4267	64,8732	48,9250	80,3	44,3029
0,9	4,5	44,9096513	3,8534	15,1751	66,1248	48,7631	81,3	45,9260
1	4,5	44,9096513	3,4582	14,7032	67,2967	48,3679	82	48,4636
Concentración Molar NaCl	pH	γ_S^d	γ_S^i	γ_L^d	γ_L^i	γ_S	γ_L	γ_{SL}
		mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m
0	5,5	44,90965132	4,46969	22,5403	49,6597	49,379	72,2	28,1498
0,1	5,5	44,90965132	4,82633	19,3526	53,8974	49,736	73,3	31,7674
0,2	5,5	44,90965132	4,59049	17,5684	56,1482	49,5	73,7	34,9297
0,3	5,5	44,90965132	4,85281	18,4171	58,0829	49,762	76,5	35,1658
0,4	5,5	44,90965132	3,63866	18,7355	58,6684	48,548	77,4	38,7138
0,5	5,5	44,90965132	3,77893	17,0509	62,3491	48,689	79,4	42,0448
0,6	5,5	44,90965132	3,30923	16,3043	64,4957	48,219	80,8	45,6812
0,7	5,5	44,90965132	3,7451	15,9703	64,6297	48,655	80,6	44,5772
0,8	5,5	44,90965132	3,31102	14,5261	67,0739	48,221	81,6	48,9331
0,9	5,5	44,90965132	3,31103	14,9553	67,7447	48,221	82,7	49,1351
1	5,5	44,90965132	3,35117	14,1946	67,9054	48,261	82,1	48,2608
Concentración Molar NaCl	pH	γ_S^d	γ_S^i	γ_L^d	γ_L^i	γ_S	γ_L	γ_{SL}
		mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m
0	6	44,90965132	5,9029	22,663	49,937	50,813	72,6	25,269
0,1	6	44,90965132	5,6025	17,864	55,036	50,512	72,9	31,644
0,2	6	44,90965132	5,0605	17,785	56,615	49,97	74,4	33,994
0,3	6	44,90965132	5,1983	18,668	58,032	50,108	76,7	34,161
0,4	6	44,90965132	4,6908	19,094	59,206	49,65	78,3	36,004
0,5	6	44,90965132	5,033	16,357	63,943	49,943	80,3	40,157
0,6	6	44,90965132	4,6413	16,521	64,179	49,551	80,7	41,256
0,7	6	44,90965132	4,3556	15,343	65,657	49,265	81	43,944
0,8	6	44,90965132	4,6513	14,536	67,764	49,561	82,3	45,254
0,9	6	44,90965132	4,704	14,805	68,195	49,614	83	45,222
1	6	44,90965132	4,4874	13,862	68,338	49,397	82,2	46,672
Concentración Molar NaCl	pH	γ_S^d	γ_S^i	γ_L^d	γ_L^i	γ_S	γ_L	γ_{SL}
		mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m
0	7	44,90965132	4,85164	20,6724	51,6276	49,761	72,3	29,4693
0,1	7	44,90965132	4,80578	17,5024	55,6976	49,715	73,2	34,1218
0,2	7	44,90965132	4,51969	17,377	56,623	49,429	74	35,5634
0,3	7	44,90965132	4,2497	17,3528	59,4472	49,159	76,8	38,3384
0,4	7	44,90965132	3,91839	18,2068	60,2932	48,828	78,5	39,3976
0,5	7	44,90965132	4,3377	15,8478	64,3522	49,247	80,2	42,6762
0,6	7	44,90965132	3,59684	16,9025	64,4975	48,506	81,4	44,3412

0,7	7	44,90965132	3,9703	15,1677	65,8323	48,88	81	45,3471
0,8	7	44,90965132	3,10559	15,8322	66,1678	48,015	82	48,0155
0,9	7	44,90965132	4,62332	14,9514	67,4486	49,533	82,4	44,79
1	7	44,90965132	2,81255	14,1333	68,8667	47,722	83	52,5003
Concentración Molar NaCl	pH	γ_S^d	γ_S^i	γ_L^d	γ_L^i	γ_S	γ_L	γ_{SL}
		mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m
0	8	44,90965132	5,9483	20,191	52,309	50,858	72,5	27,854
0,1	8	44,90965132	5,8906	18,746	54,954	50,8	73,7	30,486
0,2	8	44,90965132	5,2728	18,167	56,333	50,183	74,5	33,086
0,3	8	44,90965132	5,3161	16,382	60,518	50,226	76,9	37,005
0,4	8	44,90965132	4,5069	17,176	61,224	49,417	78,4	39,048
0,5	8	44,90965132	4,1943	15,709	64,591	49,104	80,3	43,363
0,6	8	44,90965132	4,0361	16,252	65,148	48,946	81,4	43,882
0,7	8	44,90965132	4,5448	15,36	66,34	49,454	81,7	43,898
0,8	8	44,90965132	4,3746	15,717	65,983	49,284	81,7	43,87
0,9	8	44,90965132	3,7103	14,81	67,39	48,62	82,2	47,616
1	8	44,90965132	3,9426	14,337	68,763	48,852	83,1	48,272
Concentración Molar NaCl	pH	γ_S^d	γ_S^i	γ_L^d	γ_L^i	γ_S	γ_L	γ_{SL}
		mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m
0	9	44,90965132	4,79467	19,7846	52,6154	49,704	72,4	30,722
0,1	9	44,90965132	4,44282	18,0847	55,1153	49,352	73,2	34,2586
0,2	9	44,90965132	4,60651	17,2829	57,9171	49,516	75,2	36,3288
0,3	9	44,90965132	3,62963	17,2525	60,1475	48,539	77,4	40,7178
0,4	9	44,90965132	3,18631	17,9662	60,9338	48,096	78,9	42,3177
0,5	9	44,90965132	3,98319	15,7091	64,5909	48,893	80,3	43,9909
0,6	9	44,90965132	3,64524	15,5657	65,8343	48,555	81,4	46,093
0,7	9	44,90965132	3,32612	15,1403	66,1597	48,236	81,3	47,7158
0,8	9	44,90965132	4,11568	15,2324	67,1676	49,025	82,4	45,8625
0,9	9	44,90965132	3,84976	14,0652	68,7348	48,759	82,8	48,7597
1	9	44,90965132	2,4845	13,4695	69,7305	47,394	83,2	55,0797
Concentración Molar NaCl	pH	γ_S^d	γ_S^i	γ_L^d	γ_L^i	γ_S	γ_L	γ_{SL}
		mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m
0	10	44,90965132	5,4513	20,307	52,393	50,361	72,7	28,863
0,1	10	44,90965132	5,4956	17,889	55,211	50,405	73,1	31,979
0,2	10	44,90965132	5,5355	16,619	58,381	50,445	75	34,852
0,3	10	44,90965132	5,101	17,491	60,109	50,011	77,6	36,536
0,4	10	44,90965132	4,5795	17,99	60,71	49,489	78,7	37,993
0,5	10	44,90965132	4,3083	15,249	64,951	49,218	80,2	43,624
0,6	10	44,90965132	4,661	15,866	64,834	49,571	80,7	42,117
0,7	10	44,90965132	4,4311	15,495	65,905	49,341	81,4	43,805
0,8	10	44,90965132	4,2155	15,165	67,435	49,125	82,6	45,811
0,9	10	44,90965132	4,8717	14,647	68,553	49,781	83,2	45,137
1	10	44,90965132	3,3058	13,436	70,064	48,215	83,5	52,149

Concentración Molar NaCl	pH	γ_S^d	γ_S^i	γ_L^d	γ_L^i	γ_S	γ_L	γ_{SL}
		mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m
0	11	44,90965132	4,96809	20,5342	52,3658	49,878	72,9	29,784
0,1	11	44,90965132	4,89288	17,8475	55,7525	49,803	73,6	33,7474
0,2	11	44,90965132	4,6547	17,702	57,298	49,564	75	35,511
0,3	11	44,90965132	4,68464	17,9942	59,3058	49,594	77,3	36,7033
0,4	11	44,90965132	3,32686	17,6914	61,1086	48,237	78,8	42,1456
0,5	11	44,90965132	3,57064	15,9704	63.7296	48,48	79,7	44,4483
0,6	11	44,90965132	3,77243	16,2586	65,3414	48,682	81,6	44,8385
0,7	11	44,90965132	4,06308	15,4	66,5	48,973	81,9	45,4006
0,8	11	44,90965132	4,32795	14,573	68,027	49,238	82,6	46,3552
0,9	11	44,90965132	4,15568	15,939	67,961	49,065	83,9	45,8449
1	11	44,90965132	2,71878	13,4324	70,5676	47,628	84	54,8038
Concentración Molar NaCl	pH	γ_S^d	γ_S^i	γ_L^d	γ_L^i	γ_S	γ_L	γ_{SL}
		mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m
0	12	44,90965132	6,0192	19,558	53,642	50,929	73,2	28,917
0,1	12	44,90965132	5,7219	17,792	55,408	50,632	73,2	31,686
0,2	12	44,90965132	4,4372	18,185	57,515	49,347	75,7	35,942
0,3	12	44,90965132	4,4042	17,611	60,089	49,314	77,7	38,232
0,4	12	44,90965132	3,9646	17,508	61,392	48,874	78,9	40,49
0,5	12	44,90965132	4,6432	15,478	65,322	49,533	80,8	42,792
0,6	12	44,90965132	5,0188	15,717	65,983	49,928	81,7	42,098
0,7	12	44,90965132	4,8982	16,134	66,266	49,808	82,4	42,34
0,8	12	44,90965132	4,3479	16,043	67,357	49,258	83,4	44,748
0,9	12	44,90965132	4,9884	14,066	69,134	49,898	83,2	45,689
1	12	44,90965132	4,3556	13,08	70,42	49,265	83,5	49,266

Autor: (Elaboración propia).

Figura 5-4. Tensión carbón salmuera vs pH vs NaCl.



Autor: (Elaboración propia).

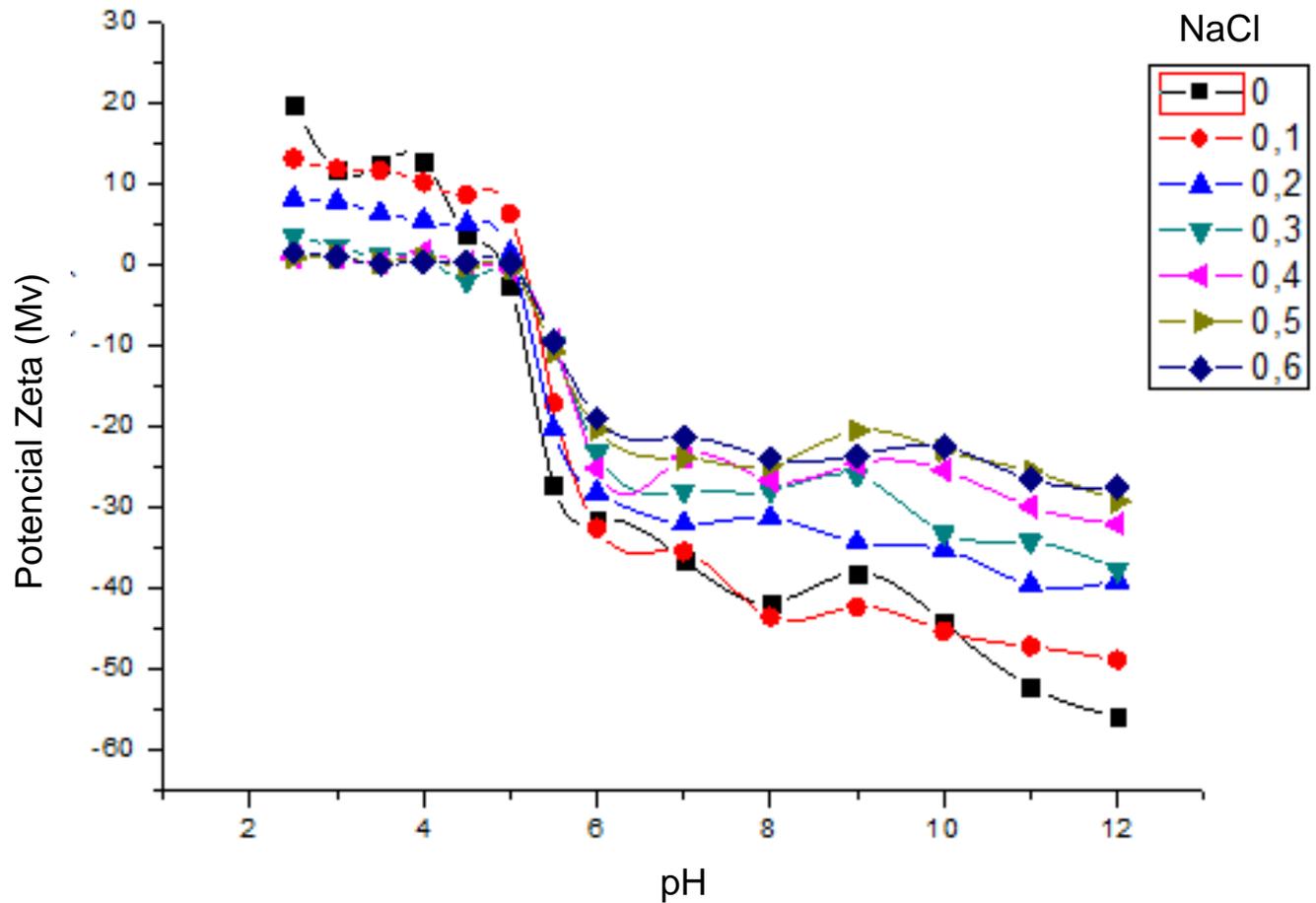
Tabla 5-6. Comportamiento de la tensión carbón salmuera a diferentes concentraciones de NaCl.

Concentración Molar	Moda (mN/m)	Desviación Estándar	Mínimo (mN/m)	Mediana(mN/m)	Máxima(mN/m)
0	28.00	1.95	25.14	28.5	30.72
0.1	31.93	1.65	29.49	31.72	34.25
0.2	34.95	0.96	33.08	34.95	36.32
0.3	36.39	2.32	33.51	36.61	40.71
0.4	39.27	1.95	36	39.04	42.31
0.5	42.41	1.58	40.15	42.67	44.44
0.6	43.55	1.81	41.25	43.88	46.09
0.7	44.61	1.37	43.17	43.94	47.71
0.8	45.77	1.81	43.57	45.81	48.93
0.9	46.44	1.62	44.79	45.84	49.13
1	50.48	3.16	46.67	48.46	55.07

Autor: (Elaboración propia).

5.1.6 Resultados del potencial zeta

Figura 5-5. Potencial Zeta vs pH.



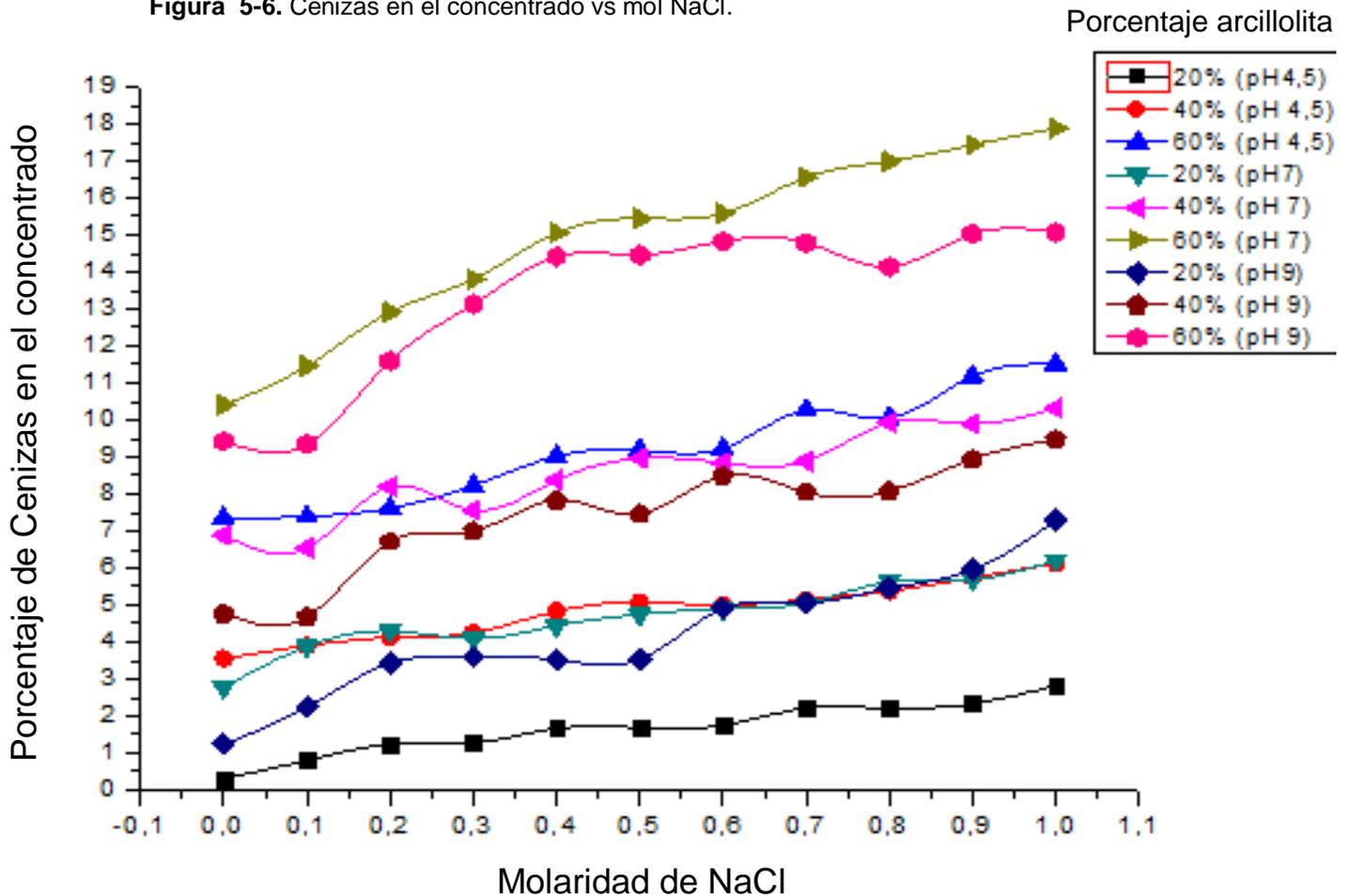
Autor: (Elaboración propia).

5.2 Resultados de la flotación en celda convencional como en columna

Para las flotaciones, se trabajó con diferentes concentraciones de NaCl: En primer lugar, se realizó en una celda convencional y posteriormente en la columna, observando los siguientes resultados.

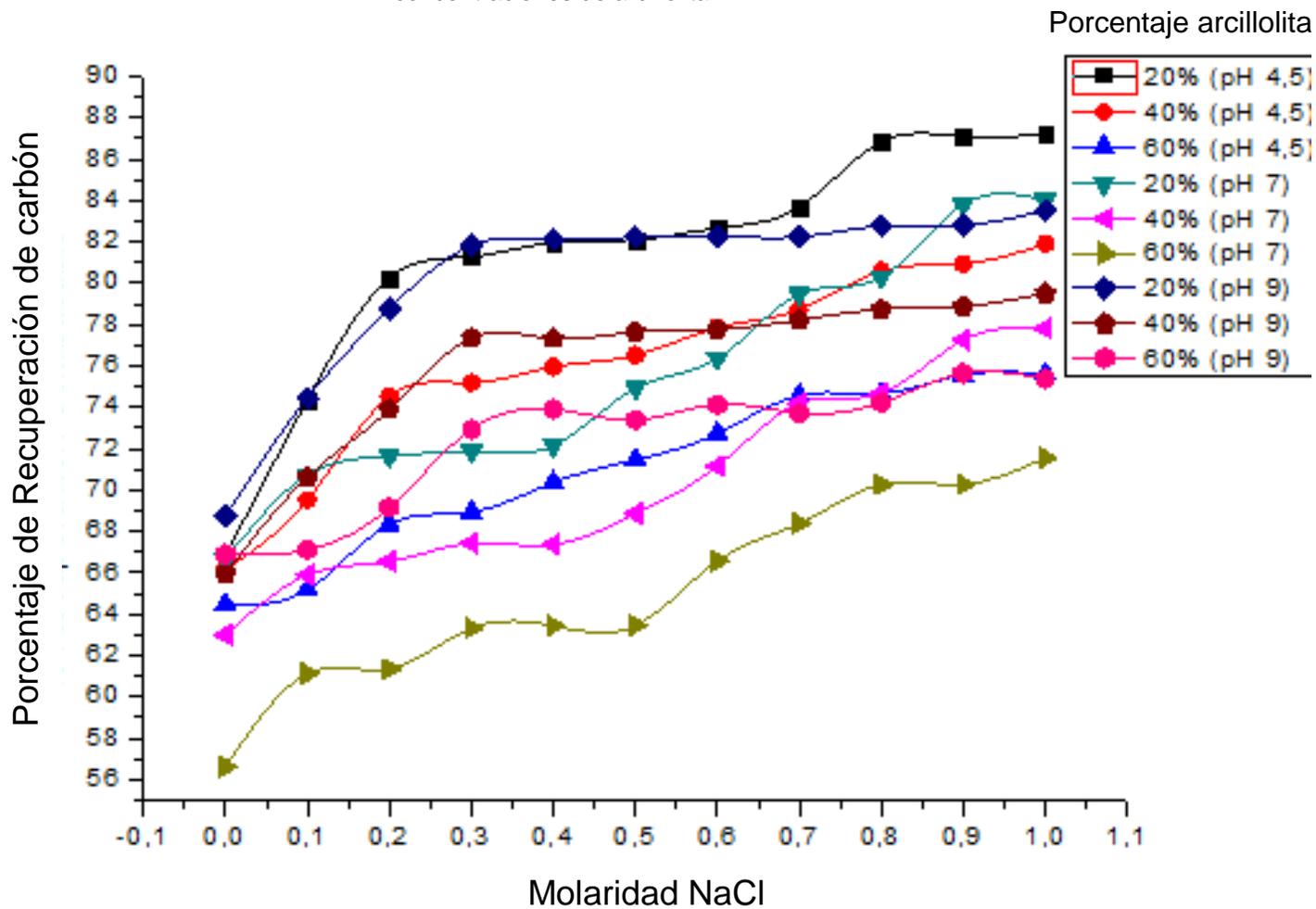
5.2.1 Resultados Celda Convencional

Figura 5-6. Cenizas en el concentrado vs mol NaCl.



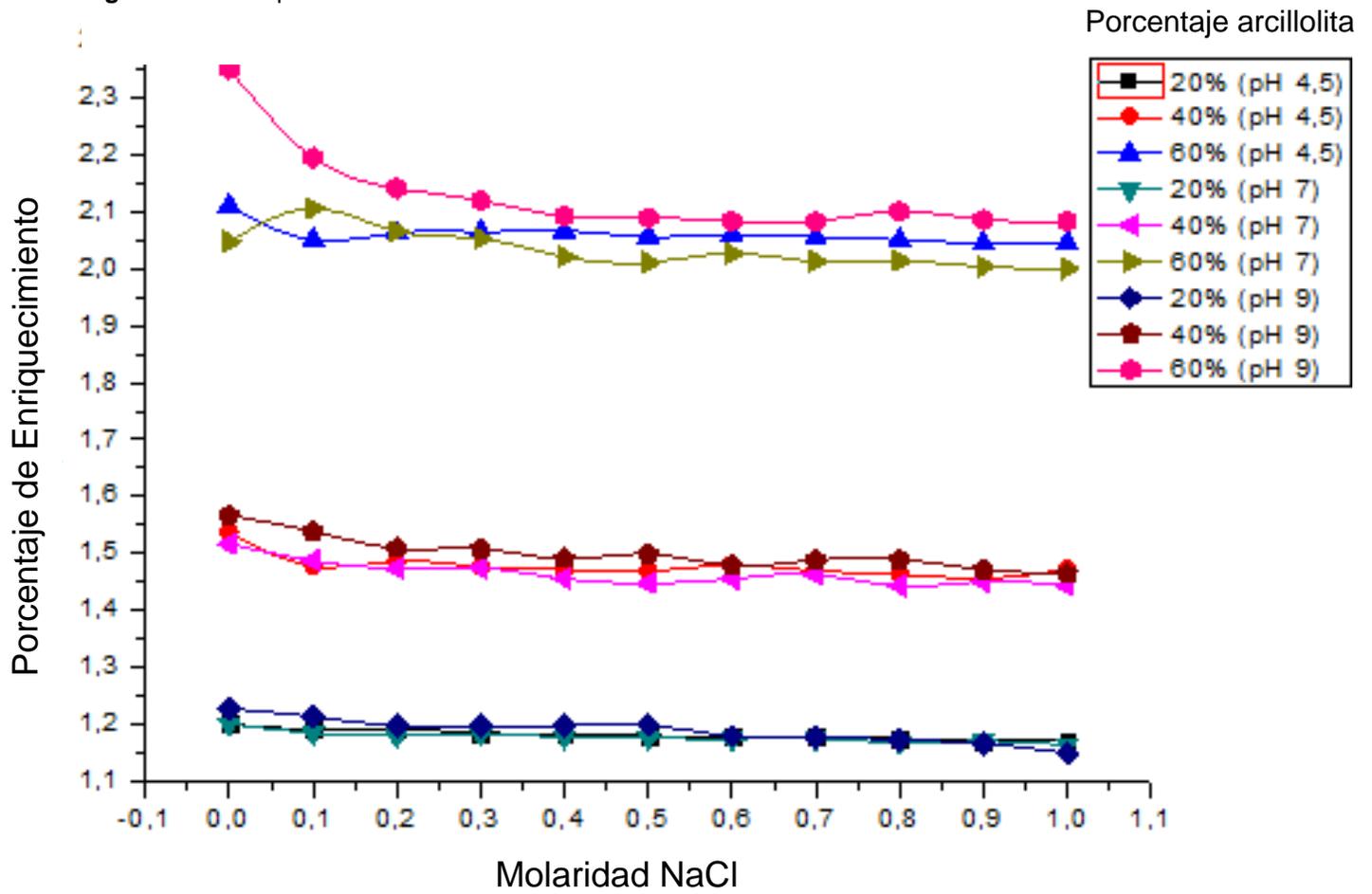
Autor: (Elaboración propia).

Figura 5-7. Recuperación de carbón vs pH vs NaCl en celda convencional a diferentes concentraciones de arcillolita.



Autor: (Elaboración propia).

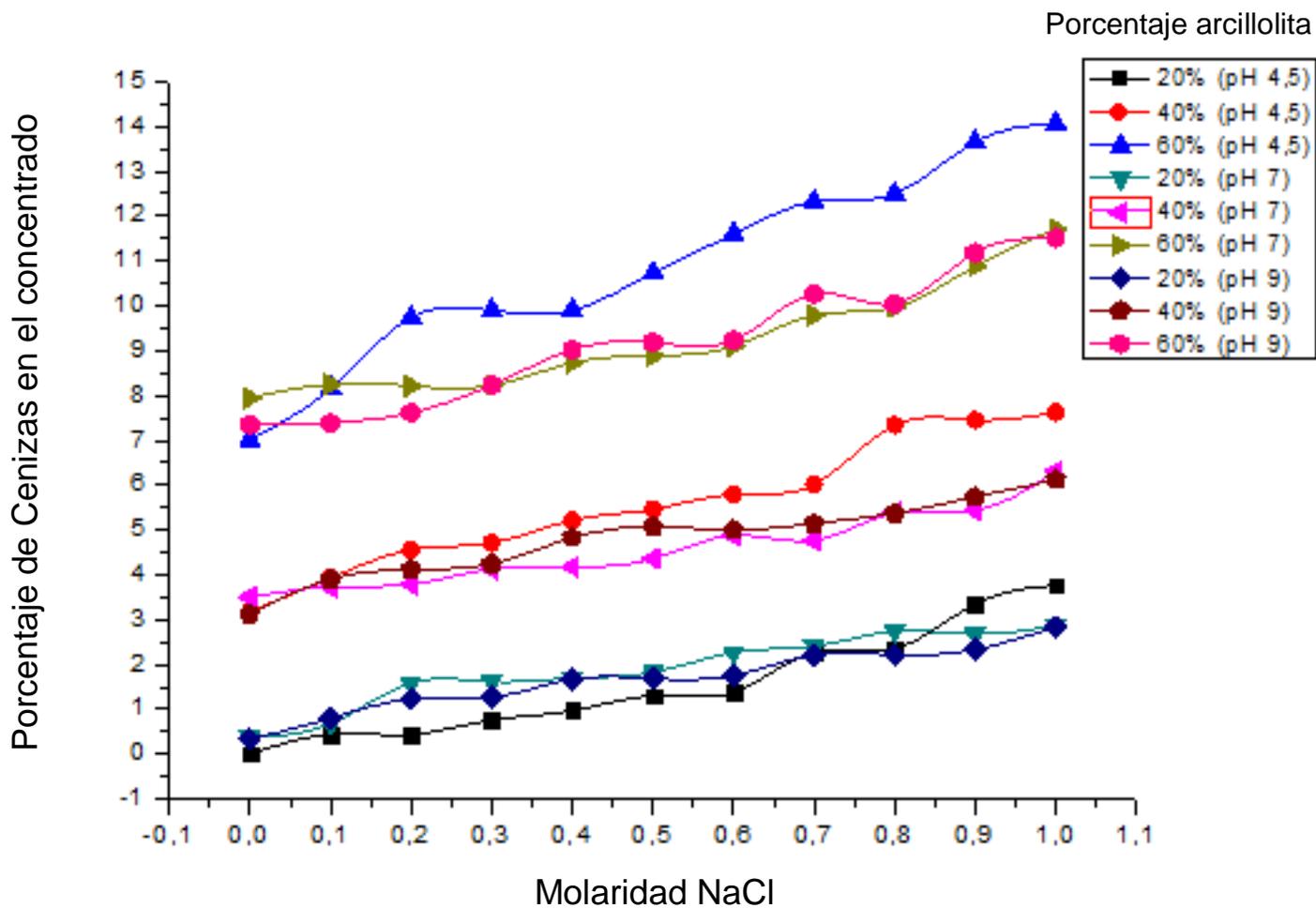
Figura 5-8. Enriquecimiento celda convencional.



Autor: (Elaboración propia).

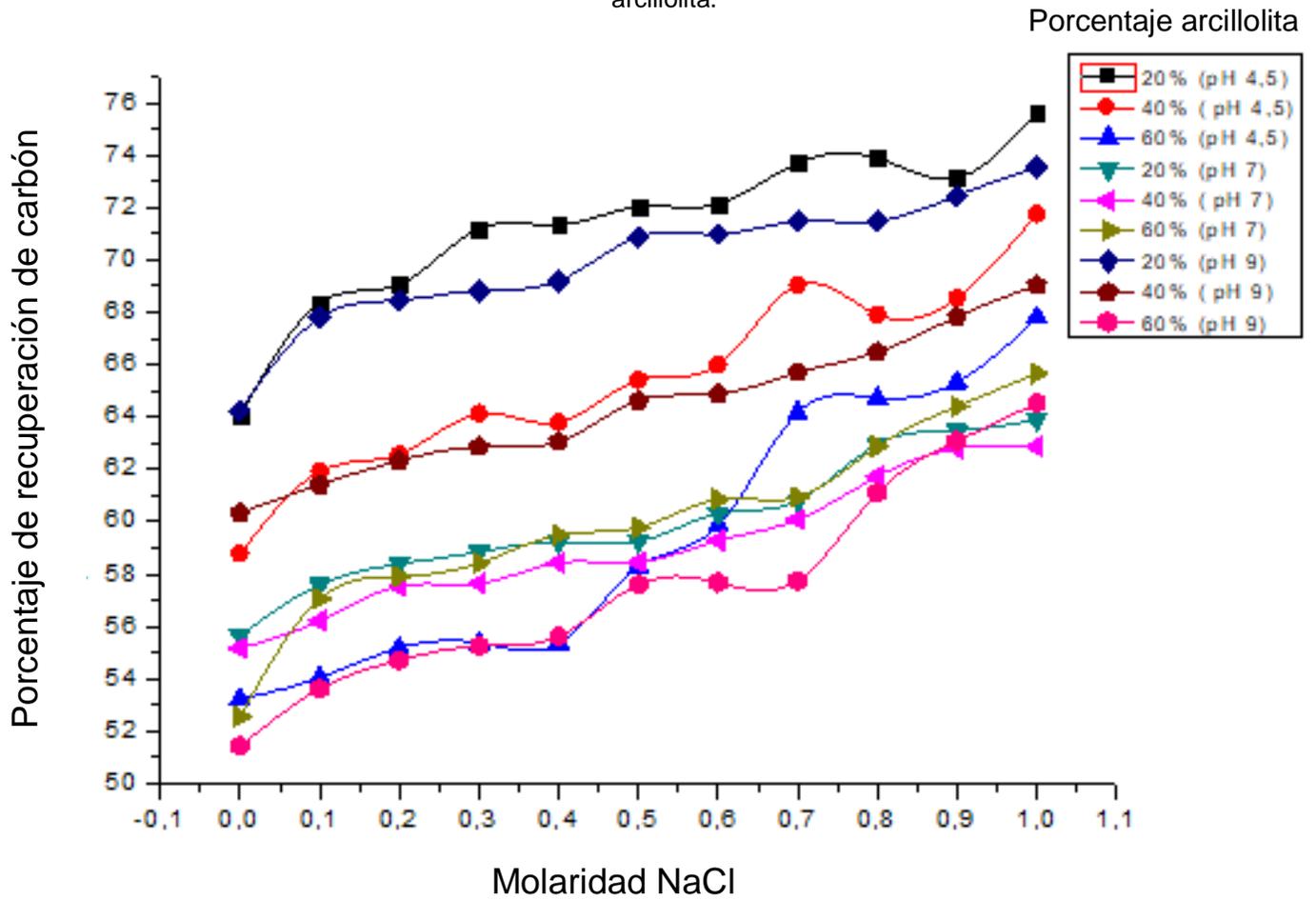
5.2.2 Resultados de la Columna de flotación

Figura 5-9. Cenizas en el concentrado vs mol NaCl.



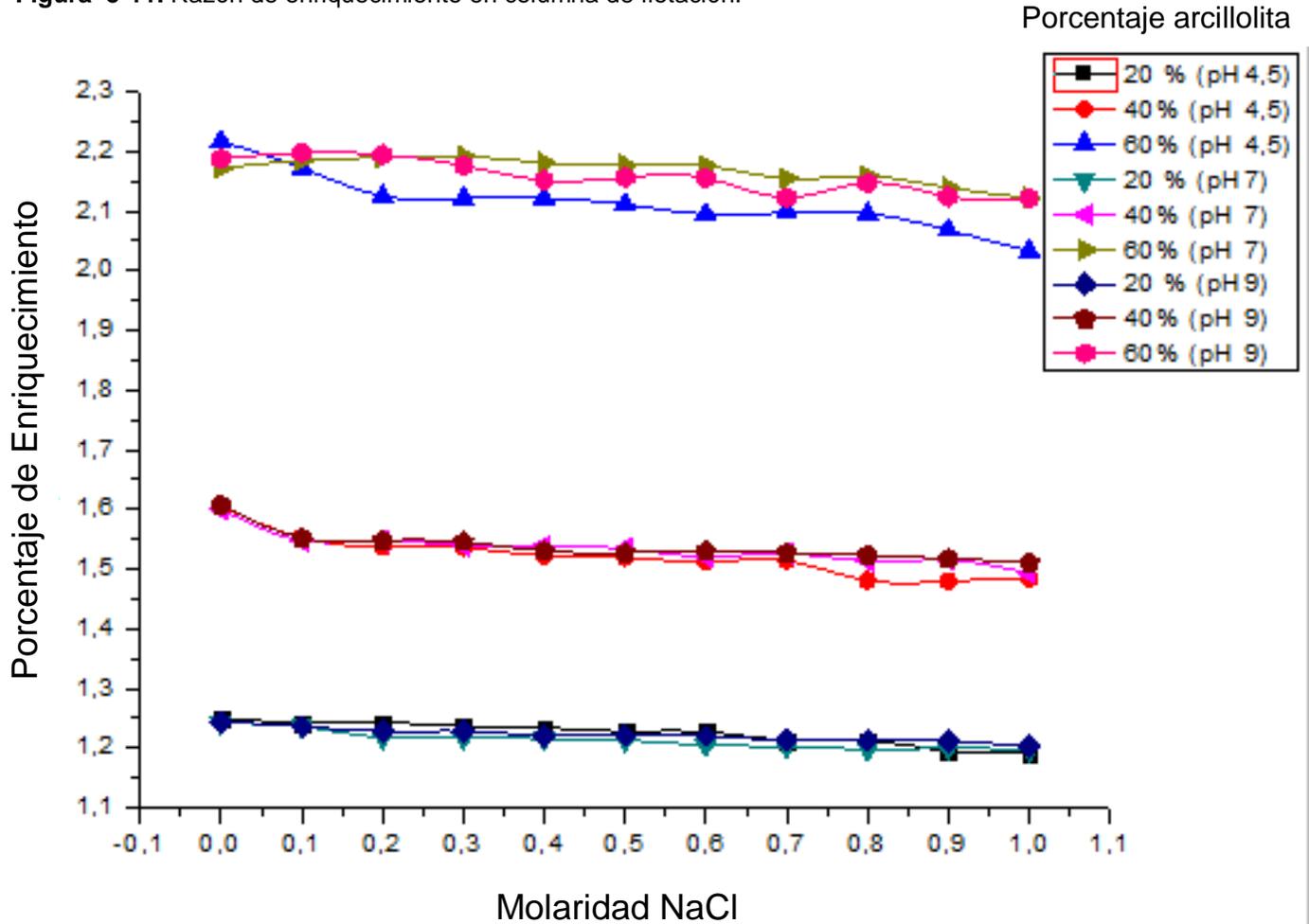
Autor: (Elaboración propia).

Figura 5-10. Recuperación de carbón vs pH vs NaCl en columna a diferentes concentraciones de arcillolita.



Autor: (Elaboración propia).

Figura 5-11. Razón de enriquecimiento en columna de flotación.



Autor: (Elaboración propia).

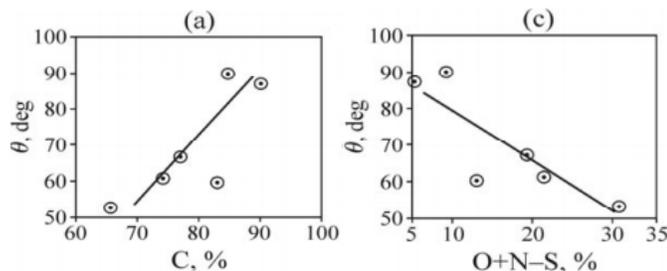
5.3 Análisis de los diferentes componentes para obtener la tensión interfacial carbón salmuera

5.3.1 Angulo de contacto a diferentes concentraciones molares de NaCl y pH

Se determinó que el carbón tiene una propiedad hidrofílica cuando se encuentra en presencia del aire, posiblemente por la oxidación superficial. Sin embargo, en presencia

de carbono (ver figura 5-12). Se observó que la superficie del carbón se vuelve más hidrofóbica, acercándose a ángulos de contacto de 90 a 100° (Arkhipov, Paleev, Patrakov, & Usanina, 2011).

Figura 5-12. Relación entre el ángulo de contacto en presencia de carbón, hidrogeno y aire.



Autor: (Arkhipov et al., 2011).

(J. S. Laskowski, 2001) realizó mediciones de ángulo de contacto de un carbón, según su grado de oxidación (1%, 5%, 10%, 15%), corroborando que, a mayor oxidación, menor ángulo de contacto. Por lo tanto, la muestra es más hidrofílica.

Esto sumado a los datos que obtenidos en la figura 5-1, permitió saber que, a mayor concentración de NaCl, el ángulo de contacto es mayor, debido a la alta tensión superficial líquido aire, que evita la humectación sobre la superficie del carbón, a pesar de que su superficie se encuentre oxidada, conservando su carácter hidrofóbico.

La disminución de la hidrofobicidad a valores de pH de 11 y 12, se debió a la gran cantidad de iones que empezaron a comprimir la capa difusa, reduciendo su volumen, provocando que las fuerzas de repulsión se anulen y lleguen a interactuar con la superficie del carbón empezando a humedecerla.

Los resultados reflejaron que a pH ácidos los ángulos de contacto son menores y se mantienen constantes, debido al equilibrio generado en la interfase líquido aire entre iones de hidrógeno con hidróxidos. Con respecto a pH básicos, los ángulos de contacto fueron mayores, observando que, a pH de 8, 9 y 10 se reflejaron los valores más altos. Se presume que la interfase líquido aire es consistente, no se distorsiona en presencia de una nueva superficie con la que se pone en contacto.

El comportamiento en las mediciones del ángulo de contacto del PTFE fue similar al ángulo de contacto del carbón, con la diferencia de que al ser un sólido polar, con un ángulo de

contacto alto (118°), a altas concentraciones de NaCl se empezó a volver constante, debido a la compresión de la capa difusa y a la alta tensión superficial aire agua, que no permitió la humectación, además no existen cargas iónicas que interactúen entre la superficie y la gota. Llegando a un buffer donde no aumenta el ángulo, manteniéndose en un promedio de (128°).

5.3.2 Análisis de la componente γ_s^d

Los resultados reflejaron que el yoduro de metileno sobre la superficie del carbón, formo un ángulo de contacto promedio de 28.3° , lo que concuerda con literatura de un carbón bituminoso, con un ángulo promedio de 28 ± 9 (J. S. Laskowski, 2001). Se hicieron pruebas con otros líquidos apolares como: Hexano y etilenglicol, pero los ángulos de contacto no fueron apreciables, llegando a determinar que la tensión sólida apolar de un carbón bituminoso proveniente del Cerrejón fue de 44.90 mN/m.

5.3.3 Análisis de la tensión superficial del líquido a diferentes concentraciones molares de NaCl y de pH

Cuando se usó agua desionizada, la tensión superficial se mantuvo fija a pesar de añadir HCl y NaOH para disminuir o aumentar el pH. Al parecer la ausencia de cationes independientes del agua, muestran que la capa superficial del hidróxido se neutraliza mediante una capa difusa de protones.

Sin embargo, la adición de un elemento adicional como el NaCl, genero un aumento de la tensión superficial a pH neutro y alcalino, debido a la presencia de iones en la capa difusa que contribuyen a desequilibrar la carga de hidróxido, que fue a través de los cationes de Na y cationes de Hidrogeno.

Concluyendo que el aumento de la tensión superficial por parte del pH se debió únicamente a la afinidad fuerte y específica del hidróxido, en la interfase aire líquido que la mantiene constante. Este efecto fue apreciable en la no coalescencia de burbujas en la flotación, en presencia de electrolitos que mantienen a las burbujas separadas por periodos de millones de mili segundos, a diferencia de burbujas en agua desionizada donde la coalescencia dura pocos segundos. Con respecto a las mediciones a pH acido la tensión

superficial en presencia de sal aumento. Sin embargo, los resultados de las mediciones fueron menores con respecto a pH alcalinos. Se observó que a alta molaridad de NaCl y a pH 7,8,9, la tensión no varía, analizando que el pH no tiene un efecto relevante en presencia de alta molaridad de NaCl.

Se visualizó que a medida que va aumentando la concentración molar de NaCl (0.7 a 1) la tensión superficial, comenzó a volverse constante, se piensa que se debe a la cristalización del NaCl, lo que provocaría la no disolución adecuada del NaCl en el agua, reflejando los valores constantes.

5.3.4 Análisis de los resultados de la tensión interfacial carbón-salmuera

La figura 5-4 permitió visualizar que, a mayor concentración molar de NaCl, la tensión interfacial carbón salmuera, aumento generando una mayor asociación con la salmuera. Este fenómeno pudo ser interpretado a través de la reducción de la capa difusa reportada en el modelo de Stern, volviéndola más compacta y reduciendo su volumen. Provocando que las fuerzas de repulsión se neutralicen adhiriéndose a la superficie. Esta afinidad entre carbón y salmuera permitió que iones provenientes del NaCl, compriman la capa delgada promoviendo la adhesión burbuja carbón. Debido a que cuando se observó el comportamiento de la tensión superficial del carbón fue disminuyendo a medida que aumentaba la concentración de NaCl comportándose como un tensoactivo.

El agua salada permite romper la capa delgada entre burbuja y partícula, formando agregaciones estables, pero la flotación no será selectiva debido a que el NaCl se comporta como un activador de carbón y ganga.

A concentraciones de 0.5 a 0.9 moles de NaCl, se produjo un comportamiento similar en las mediciones de tensión interfacial, por el desequilibrio de los iones de OH^- (interfase aire agua) que responden igual, presumiblemente por la cristalización o coagulación del NaCl. Sin embargo, también se apreció que, a pH ácidos, la tensión interfacial es baja, a pesar de que mantiene su comportamiento de aumentar con respecto al aumento de NaCl. Aunque, fue muy poco la diferencia con respecto a pH. Cabe especificar que a pH 7 se mantuvo una tensión interfacial constante debido al equilibrio de los iones hidróxido. Resultando viable la utilización de agua de mar, para lavar carbones, puesto que el pH en

el océano es alcalino, observando una adecuada separación entre material orgánico e inorgánico.

5.3.5 Análisis del potencial zeta

Los datos reportados en el estudio del carbón bituminoso del Cerrejón reflejan que el PZC del carbón es a pH de 4.5 sin importar la concentración molar de NaCl. Sin embargo, estudios previos en un carbón antracítico proveniente de una mina en China, reflejarán que el PZC se encuentra a un pH de 2.3 sin importar la concentración molar (Najafi et al., 2007).

Se observó que a concentraciones mayores a 0.6 moles, el equipo reportó valores erróneos, debido a que los electrodos no lograron reportar datos adecuados a altas concentraciones de sal. Sin embargo, se observó un comportamiento de reducción del potencial zeta a mayor concentración molar (hasta 0.5 mol NaCl).

Con el aumento de la salinidad, algunos de los cationes de la capa difusa entraron en la capa fija, para ayudar a equilibrar la carga negativa en la superficie del mineral. Cuando la salinidad es suficientemente alta, la carga negativa en la superficie del carbón es básicamente equilibrada y el potencial zeta muy bajo, a medida que se produce este fenómeno la doble capa se comprime, el espesor de la película de agua disminuye lo que aumenta la permeabilidad del líquido. En condiciones alcalinas el potencial zeta se correlaciona negativamente debido a la presencia de iones de hidróxido (Beattie et al., 2014).

También se analizó que las partículas de carbón poseían una carga positiva a pH ácidos y fue convirtiéndose en negativa a medida que aumentaba el pH. Una posible respuesta a este comportamiento, se lo puede encontrar en la oxidación de carbón reportado por (Sarıkaya & Özbayoğlu, 1995) donde los grupos hidroxil and carboxil generados por la oxidación, pueden adsorber H^+ a pH bajo pero rechaza H^+ a pH alto.

5.4 Análisis de la Celda Convenciona

Como se puede apreciar en las gráficas de: cantidad de ceniza en el concentrado y recuperación de carbón en agua con salmuera, fueron mayores en comparación con la

utilización de agua desionizada, lo que permitió corroborar que, el NaCl se comporta como un activador tanto de ganga como de carbón.

La celda convencional se comportó como un rougher; es decir no fue una flotación de limpieza. La recuperación fue aumentando desde el 66% (0 mol NaCl) hasta el 87% (1 mol NaCl) aproximadamente, cuando se encontraba con una contaminación de arcillolita al 20%.

Cuando la muestra se encontraba con una contaminación de arcillolita del 40% se visualizó un comportamiento de recuperación del 66% al 83% aproximadamente. Por último, a una concentración del 60% de arcillolita en la pulpa reporto recuperaciones de 65% a 75% aproximadamente. Los resultados concuerdan con (Chang et al., 2018)(Xia et al., 2014) hasta una concentración molar de NaCl al 0.5 y a un pH, de 7, pero en la presente investigación se trabajó con 10 concentraciones de NaCl, variando pH de 4.5, 7 y 9.

La influencia del pH no fue muy significativa con respecto a las recuperaciones y la cantidad de ceniza en el concentrado. Lo que, si se debe acotar, es que a pH de 4.5 y 9, existe un comportamiento prácticamente parecido, no así a pH neutro, donde se observó una recuperación menor, esto pudo ser causado por un equilibrio entre hidrógeno y oxhidrilos.

Existen teorías (Beattie et al., 2014) que fueron expuestas anteriormente (análisis de la tensión superficial en líquidos), donde se explicó que el NaCl, afecta la capa difusa, donde a pH ácido existe una gran cantidad de H^+ sumado a ello el Na^+ permite una mayor compresión de la capa difusa permitiendo que todo el material deseara flotar. Lo que podría explicar una disminución en las recuperaciones por el equilibrio de H^+ como de OH^- . Este factor también repercute en el porcentaje de cenizas en el concentrado, presentando porcentajes del 5 %, 8% y 16% con contaminaciones de arcillolita de 20%, 40% y 60%, respectivamente.

Con respecto a las razones de enriquecimiento, se observó que en concentraciones molares de 0 a 0.2, el enriquecimiento fue mayor, debido a que la flotación fue selectiva, ya que no se encontró influenciada por una gran concentración de iones, que inhiben la capacidad de activador que posee el NaCl. Se observó que a pH 9 se produjo un mayor enriquecimiento a una contaminación de 60% arcillolita. Sin embargo, a contaminaciones menores el comportamiento del pH y molaridad de NaCl no influyó y se volvió constante el enriquecimiento.

5.5 Análisis de la Columna de flotación

Se observó una recuperación de cenizas dentro de un rango del 2 al 14%, siendo inferior a los presentados en la celda convencional (5 al 16%), a medida que aumentaba la concentración molar de NaCl. Esto se generó debido a que la columna de flotación actuó como un “cleaner” es decir fue una flotación de limpieza, debido a la inyección de burbujas de oxígeno de manera ascendente (*conocido como “sparger”*) en la parte inferior, y un sistema de agua de lavado en la parte superior, que permitió evitar la presencia de ganga en la espuma.

La recuperación presentó resultados desde el 55% al 75% a medida que aumentaba la concentración molar de NaCl al 20% de arcillolita, cuando se encontró con una contaminación de arcillolita del 40% se vio un comportamiento de recuperación del 62% al 81% aproximadamente, y por último, a una concentración del 60% de arcillolita en la pulpa se reportó recuperaciones de 52% a 67% aproximadamente. Estos resultados tuvieron cierta similitud con los reportados por: (Li et al., 2017). Sin embargo, estos estudios presentaron concentraciones hasta 0.5 molar de NaCl y a pH natural con una alta presencia de caolinita. Mientras que en la investigación se utilizó arcillolita proveniente del Cerrejón a concentraciones molares de NaCl superiores a 0.5 moles de NaCl.

Del análisis del porcentaje de cenizas en el concentrado, como la recuperación de combustible se visualizó una disminución con respecto a la celda de flotación. Sin embargo, al momento de hablar de la razón de enriquecimiento, se visualizó valores de 1.2 a 2.18, superiores a la celda convencional. Lo que permitió concluir que la columna de flotación permite recuperar una mayor cantidad de carbón sin importar la concentración molar de NaCl, ni de pH, además se sabe que la concentración de NaCl en el océano varía de 0.5 a 0.6 mol de NaCl comprendiendo un rango del 35% con respecto a los componentes del agua de mar (siendo el más alto) con pH de 7.2 a 8.2 (J. Jaroslaw Drelich Jiann-Yang. Hwang Dee Bradshaw, 2012), lo que sería un gran aporte para poder realizar lavado de carbón utilizando el agua de mar.

6. Conclusiones y recomendaciones

6.1 Conclusiones

Uno de los principales problemas, en la consecución de proyectos mineros es la utilización del agua. Grandes empresas en Chile, Australia, China han implementado recursos buscando alternativas para este problema y una de ellas es la utilización del agua de mar, fomentando que una minería responsable es factible. Según los resultados presentados en la investigación, el NaCl compone el 35% de la composición del agua de mar, lo que permite que el carbón sea lavado efectivamente en procesos de limpieza, utilizando la columna de flotación. Dejando abierta la posibilidad de estudiar más a fondo los diferentes componentes presentes en el agua de mar, para los procesos metalúrgicos relacionados a minerales como: oro, plata, cobre etc.

Las mediciones de ángulo de contacto, potencial zeta y tensión superficial: Indicaron que el pH asociado a las diferentes concentraciones de NaCl, no representan una variación considerable en la recuperación del carbón. La investigación reportó que el carbón bituminoso proveniente del Cerrejón posee un PZC a un pH de 4.5. A pH ácidos y neutro los valores son prácticamente constantes. Sin embargo, a pH de 8, 9, 10 se observan los valores más altos para estos parámetros, presuntamente por el desequilibrio generado por los hidróxidos, pero a pH de 11 y 12, los valores vuelven a decrecer, reflejando que una alta carga de oxhidrilos conlleva a la pérdida de las propiedades hidrofóbicas del carbón. Sabiendo que pH promedio en el océano es de 8 a 10, se concluye que si es factible utilizar agua de mar para lavar carbón.

Al momento de evaluar la interface carbón / salmuera. Se determinó que la presencia de una alta cantidad de iones reduce el potencial zeta, debido a la adsorción de cationes Na^+ lo que provoca una repulsión electrostática, debido a la compresión de la doble capa,

permitiendo que las fuerzas que controlan el sistema sean hidrofóbicas. Sin embargo, el Na^+ al actuar como un coagulante, promueve el arrastre mecánico de material de interés como ganga. Concluyendo, que los resultados de un mayor enriquecimiento en la columna con respecto a la celda convencional se producen por la presencia de un rociador en la parte superior de su diseño, que depresa la ganga, además de la generación de burbujas pequeñas, generadas por un sprayer en la parte inferior, permite una mejor selectividad. El enriquecimiento podría ser mayor si se utilizan cationes con: Mg^{+2} , Ca^{+2} , los mismos provocan una estabilidad en la espuma, contrarrestando el efecto activador del ion monovalente Na^+ .

La columna de flotación trabaja con material fino y ultrafino (75 micrones), pero en el experimento se trabajó con tamaños de 190 micrones (pasante malla 100), a una presión de aire de 3 psi, caudal de agua a 3.5 l/min, con colector, espumante y concentración de pulpa constante a diferentes concentraciones molares. Reportando mayor enriquecimiento de carbón que en la celda convencional la cual trabaja con tamaños aproximados de 150 micrones. Lo que permite determinar según el experimento, que se puede trabajar con un tamaño superior al establecido en la literatura, aprovechando la hidrofobicidad del carbón y la capacidad de activador proveniente del Na^+ .

El experimento fue enfocado, al estudio del comportamiento del carbón a diferentes concentraciones molares de NaCl . A mayores concentraciones, mayor la recuperación de carbón. Esto fue corroborado a través del aumento del ángulo de contacto (carbón-solución salmuera), a pesar de trabajar con un carbón oxidado debido a las muestras pulidas, por la alta porosidad del carbón. Reportando que la presencia de NaCl recupera la propiedad hidrofóbica del carbón. Esta característica del NaCl , sumada a la implementación de una serie de columnas de flotación, puede llegar a reemplazar la utilización de ciclones e hidrociclones, los cuales realizan el lavado de carbones, a través de la diferencia de densidades propias del carbón (materia orgánica) y minerales (materia inorgánica).

La tensión superficial del agua desionizada se mantiene constante aproximadamente a 72.9 mN/m, con diferentes pH. Sin embargo, al utilizar concentraciones molares de NaCl , se genera un aumento de la tensión superficial de 72.45 mN/m a 83.06 mN/m. Lo que quiere decir que la contextura de la gota es muy concisa (por el efecto coagulante del

NaCl), provocando que, al momento de entrar en contacto con el sólido, disminuya la tensión del carbón. Permitiendo que la sal actúe como un tensoactivo.

La tensión interfacial carbón-salmuera, denoto que a pH ácidos (3.5-4.5-5.5), la tensión del sólido es mayor, mientras que a pH alcalinos (8-12), la tensión del sólido tiende a disminuir. Denotando que, en condiciones alcalinas, la presencia de NaCl se comporta como un tensoactivo, mientras que en condiciones acidas es necesario la utilización de un colector como el Diesel, para mejorar la flotación. Concluyendo que la variación de la tensión interfacial aumenta a expensas de la tensión superficial salmuera, y la disminución de la tensión superficial del carbón. Analizando que la salmuera gobierna la magnitud de esta tensión.

6.2 Recomendaciones

A partir del trabajo desarrollado, se pueden plantear algunas recomendaciones para futuros trabajos de investigación:

- Para realizar las mediciones tanto del ángulo de contacto como de tensión superficial, es necesario trabajar en un ambiente totalmente aislado, a una misma hora (entre 08:00 a 10:00 o 16:00 a 19:00). Debido a que las mediciones, en especial de la tensión superficial de la gota son muy sensibles al ambiente.
- Se debe utilizar en todo momento: bata, guantes, tapabocas. Debido a que las emisiones propias del cuerpo pueden alterar la lectura de la tensión superficial.
- Al momento de determinar las diferentes concentraciones molares de NaCl, para la formación de la pulpa en la columna de flotación, es necesario realizar un cálculo de la cantidad de sal necesaria que abarque la capacidad total de la columna, no solo la zona de alimentación.

- Evaluar el comportamiento de concentraciones molares de NaCl mayores a 1 mol. De esta manera, se podría saber si el comportamiento sigue la misma tendencia o caso contrario llega a un punto en el cual ya no se produce una variación.
- Al momento de realizar la medición es indispensable tener mucho cuidado con la preparación de la muestra en especial con la temperatura, debido a que si la temperatura es muy alta (sobre los 24°C), los resultados de la tensión superficial presentan una tendencia a disminuir respecto a su valor real, la misma situación se presenta a temperaturas bajas (menos a 13°C), donde las mediciones arrojan un aumento de la tensión superficial, diferente al valor real. Por lo que, se trabajó a una temperatura de 18°C en un ambiente totalmente aislado.
- Otro factor para tener en cuenta en la medición es que, al momento de generar la gota, esta debe estar aislada en un recipiente limpio, transparente, que contenga el mismo líquido. Garantizando que no se produzca una evaporación de la gota, generando valores erróneos.
- Es necesario realizar un análisis al comportamiento de la flotación de minerales utilizando NaCl, debido a que el carbón posee un comportamiento hidrofóbico, mientras que la mayoría de los minerales es necesario inducirlos a ese comportamiento.

A. Anexo 1. Estructura química de líquidos usados en la teoría de Zisman

Estructura química de los líquidos usados para determinar energía superficial de sólidos.

Propiedad	Benceno C ₆ H ₆	Hexano C ₆ H ₁₄	Etanol C ₂ H ₅ (OH)	1-Propanol C ₃ H ₇ (OH)	Etanodiol C ₂ H ₄ (OH) ₂	Propanotriol C ₃ H ₅ (OH) ₃	Agua H ₂ O	Mercurio Hg
Estructura								Hg
momento dipolar [D]	0,000	0,000	1,69	1,68	2,31	4,197	1,849	--
γ [dina/cm] Tabulado	28,2	17,9	22,1	23,41	47,9	63,1	72,8	472
γ [dina/cm] Experimental	30,2	18,9	23,2	24,9	48,2	60,5	70,5	Fuera de escala
Pv 25°C [mm Hg]	140,9	151	58,9	20,46	3,6 x10 ⁻⁴	1,6 x10 ⁻⁴	23,57	1,93 x 10 ⁻³
T°eb [°C]	60,2	68,9	78,4	97,21	197	288	100	356,7
Fuerzas Intermoleculares	London	London	Enlaces hidrógeno	Enlaces hidrógeno	Enlaces hidrógeno	Enlaces hidrógeno	Enlaces hidrógeno	Unión metálica
Calor de Vaporización (KJ/mol)	31,94	28,78	38,65	41,65	52,78	66,39	40,81	58,96

Autor: (Domínguez, Toro, & Serrano, 2014)

B. Anexo 2. Valores del PTFE para determinar ángulo de contacto según la teoría de Owens y Wendt

Líquido de ensayo	Tensión superficial del líquido a temperatura ambiente γ_L	Ángulo de contacto sobre PTFE θ_{PTFE}	Componente de dispersión del líquido γ_L^d .	Componente iónica del líquido γ_L^i
	mN/m		mN/m	mN/m
n-decano	23.8	42.3	2.8	0
Ciclohexano	25.5	47.1	25.5	0
n-tetradecano	26.4	49.4	26.4	0
Tolueno	28.4	58.2	26.1	2.3
Bencil- alcohol	39	78.6	30.3	8.7
Etileno-glycol	47.7	94.9	27	18.9
Metil-benzoato	37.2	79.3	27	10.2
Nitrometano	36.5	84.8	22	14.5
Formamida	57.0	107.2	22.4	34.6
Glicerol	63.4	100.7	34	26.4
Agua	72.8	113.7	21.9	51
Vaselina	33.1	-	-	-

Autor: (Bustamante, 2013) (Casanova et al., 2006)

C. Anexo 3. Referencias a tener en cuenta para la medición del potencial zeta

Referencias para la medición del potencial Z.

Volumen del recipiente (ml)	Numero de moles NaCl	Viscosidad	Índice de Refracción	Densidad NaCl (g/ml)	Constante Dieléctrica	Fracción en peso (0,01)
10	0	0	0	0	78,5	0
10	0,1	1,01281	1,33406	1,00049	78,5	0,20418163
10	0,2	1,02192	1,33502	1,00418	78,5	0,20493469
10	0,3	1,03103	1,33598	1,00787	78,5	0,20568776
10	0,4	1,04014	1,33694	1,01156	78,5	0,20644082
10	0,5	1,04925	1,3379	1,01525	78,5	0,20719388
10	0,6	1,05836	1,33886	1,01894	78,5	0,20794694
10	0,7	1,06747	1,33982	1,02263	78,5	0,2087
10	0,8	1,07658	1,34078	1,02632	78,5	0,20945306
10	0,9	1,08569	1,34174	1,03001	78,5	0,21020612
10	1	1,0948	1,3427	1,0337	78,5	0,21095918

Autor: (Lide D. R, 2010; Martínez, 2011)

D. Anexo 4. Cantidad de material y agua a diferentes concentraciones molares para el experimento

Porcentaje Arcillolita	0 mol NaCl				0,1 mol NaCl				0,2 mol NaCl			
	g	g de carbón	g arcillolita	ml agua	G	g de carbón	g arcillolita	ml agua	g	g de carbón	g arcillolita	ml agua
20%	71,83	57,46	14,37	954,31	71,86	57,49	14,37	954,75	72,12	57,69	14,42	958,11
40%	72,08	43,25	28,83	957,70	72,12	43,27	28,85	958,15	72,37	43,42	28,95	961,53
60%	72,30	28,92	43,38	960,62	72,34	28,94	43,40	961,07	72,59	29,04	43,56	964,48
Porcentaje Arcillolita	0,3 mol NaCl				0,4 mol NaCl				0,5 mol NaCl			
	G	g de carbón	g arcillolita	ml agua	G	g de carbón	g arcillolita	ml agua	g	g de carbón	g arcillolita	ml agua
20%	72,37	57,90	14,47	961,47	72,62	58,10	14,52	964,83	72,87	58,30	14,57	968,19
40%	72,63	43,58	29,05	964,91	72,88	43,73	29,15	968,29	73,14	43,88	29,25	971,67
60%	72,85	29,14	43,71	967,88	73,11	29,24	43,86	971,28	73,36	29,35	44,02	974,68
Porcentaje Arcillolita	0,6 mol NaCl				0,7 mol NaCl				0,8 mol NaCl			
	G	g de carbón	g arcillolita	ml agua	G	g de carbón	g arcillolita	ml agua	g	g de carbón	g arcillolita	ml agua
20%	73,13	58,50	14,63	971,54	73,38	58,70	14,68	974,89	73,63	58,90	14,72	978,24
40%	73,39	44,03	29,36	975,05	73,65	44,19	29,46	978,43	73,89	44,33	29,55	981,81
60%	73,62	29,45	44,17	978,08	73,88	29,55	44,33	981,48	74,13	29,65	44,47	984,88
Porcentaje Arcillolita	0,9 mol NaCl				1 mol NaCl							
	G	g de carbón	g arcillolita	ml agua	G	g de carbón	g arcillolita	ml agua				
20%	73,88	59,10	14,77	981,59	74,13	59,30	14,82	984,95				
40%	74,15	44,49	29,66	985,18	74,40	44,64	29,76	988,56				
60%	74,38	29,75	44,63	988,27	74,64	29,85	44,78	991,67				

Autor: (Elaboración propia)

E. Anexo 5. Análisis granulométrico de las muestras de carbón y arcillolita

Análisis granulométrico arcillolita celda convencional

Malla	Tamaño malla (µm)	Peso Retenido (g)	Fracción Retenida f(x)	Fracción pasante acumulada F(x)	Fracción retenido-acumulada R(x)	Rosin Rammler	
						X	Y
						ln(x)	ln(ln(1/1-F(x)))
+10	2000	0	0,0000	1,0000	0,0000	7,6009	-
-10+30	2000	20	0,0342	1,0000	0,0000	7,6009	-
-30+50	595	40	0,0684	0,9658	0,0342	6,3886	1,2167
-50+60	297	15	0,0258	0,8974	0,1026	5,6937	0,8227
-60+100	210	70	0,1197	0,8716	0,1284	5,3471	0,7192
-100+140	150	100	0,1711	0,7519	0,2481	5,0106	0,3322
-140+200	106	80	0,1370	0,5808	0,4192	4,6634	-0,1400
-200	75	260	0,4447	0,4437	0,5563	4,3175	-0,5336
		585	1,0010	-0,0010	1,00		

Autor: (Elaboración propia)

Análisis granulométrico arcillolita columna de flotación

Malla	Tamaño malla (µm)	Peso Retenido (g)	Fracción Retenida f(x)	Fracción pasante acumulada F(x)	Fracción retenido-acumulada R(x)	Rosin Rammler	
						x	Y
						ln(x)	ln(ln(1/1-F(x)))
+10	2000	0	0	1,0000	0,0000	7,6009	-
-10+30	2000	14,81	0,0272	1,0000	0,0000	7,6009	-
-30+50	595	30,12	0,0554	0,9728	0,0272	6,3886	1,2821
-50+60	297	14,81	0,0273	0,9174	0,0826	5,6937	0,9138
-60+100	250	70,2	0,1290	0,8901	0,1099	5,5215	0,7922
-100+140	150	110,6	0,2034	0,7611	0,2389	5,0106	0,3588
-140+200	106	75,13	0,1384	0,5577	0,4423	4,6634	-0,2038
-200	75	228,65	0,4203	0,4193	0,5807	4,3175	-0,6098
		544,32	1,0011	-0,0011	1,00		

Autor: (Elaboración propia)

Análisis granulométrico de carbón en celda convencional

Malla	Tamaño malla (µm)	Peso Retenido (g)	Fracción Retenida f(x)	Fracción pasante acumulada F(x)	Fracción retenido-acumulada R(x)	Rosin Rammler	
						x	Y
						ln(x)	ln(ln(1/1-F(x)))
+10	2000	0	0,0000	1,0000	0,0000	7,6009	-
-10+30	2000	0,5	0,0010	1,0000	0,0000	7,6009	-
-30+50	595	60,9	0,1235	0,9990	0,0010	6,3886	1,9307
-50+60	297	12,9	0,0264	0,8755	0,1245	5,6937	0,7341
-60+100	250	28,2	0,0572	0,8491	0,1509	5,5215	0,6372
-100+140	150	100,2	0,2033	0,7919	0,2081	5,0106	0,4509
-140+200	106	129,1	0,2621	0,5886	0,4114	4,6634	-0,1185
-200	75	161,46	0,3279	0,3265	0,6735	4,3175	-0,9282
		493,26	1,0014	-0,0014	1,0014		

Autor: (Elaboración propia).

Análisis granulométrico de carbón columna de flotación.

Malla	Tamaño malla (µm)	Peso Retenido (g)	Fracción Retenida f(x)	Fracción pasante acumulada F(x)	Fracción retenido-acumulada R(x)	Rosin Rammler	
						x	y
						ln(x)	ln(ln(1/1-F(x)))
+10	2000	0	0,000	1,000	0,000	7,6009	-
-10+30	2000	1,3	0,003	1,000	0,000	7,6009	-
-30+50	595	48,2	0,105	0,997	0,003	6,3886	1,7697
-50+60	297	11,5	0,025	0,892	0,108	5,6937	0,8017
-60+100	210	68,79	0,150	0,867	0,133	5,3471	0,7025
-100+140	150	89,4	0,195	0,718	0,282	5,0106	0,2347
-140+200	106	100,56	0,219	0,523	0,477	4,6634	-0,3008
-200	75	140,36	0,306	0,304	0,696	4,3175	-1,0149
		460,11	1,00	0,00	1,00		

Autor: (Elaboración propia).

Bibliografía

- Adamson, W. (1990). *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley-Interscience, New York, 1982/1990.
- Allan, G. C., & Woodcock, J. T. (2001). A review of the flotation of native gold and electrum. *Minerals Engineering*, 14(9), 931–962. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(01\)00103-0](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(01)00103-0).
- App, P. B., Hons, S., & Bus, B. (2004). *Bubble-Particle Capture in Turbulent Flotation Systems*. University of South Australia.
- Arkhipov, V. A., Paleev, D. Y., Patrakov, Y. F., & Usanina, A. S. (2011). Determination of contact angle on the coal surface. *Journal of Mining Science*, 47(5), 561–565. <https://doi.org/10.1134/S1062739147050030>.
- Arturo, J., & Zamora, O. (2012). Columna De Flotación Espumante A Escala De Planta Piloto Para Beneficio De Carbones. Tesis de Magister en Ingeniería Química. Universidad Del Valle. Cali, Colombia. 1-69.
- Asociación Brasileira de Fabricantes de Tintas. (2017). Correlação entre a energia de superfície de uma película de tinta e a pega de sujeira, 1–13. Retrieved from http://www.abrafati2017.com.br/2015/Dados/PDF/Paper_083.pdf.
- Bangerter, P., Dixon, R., & Villegas, M. (2010). Improving overall usage of water in mining. A sustainable development approach. In: Wiertz, J. (Ed.), *2nd International congress on water management in the mining industry*. GECAMIN, Santiago, p. 403.
- Beattie, J. K., Djerdjev, A. M., Gray-Weale, A., Kallay, N., Lützenkirchen, J., Preočanin, T., & Selmani, A. (2014). PH and the surface tension of water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 422, 54–57. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.02.003>.
- Berry, J. D., Neeson, M. J., Dagastine, R. R., Chan, D. Y. C., & Tabor, R. F. (2015). Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry. *Journal of Colloid and Interface Science*, 454, 226–237. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.05.012>.
- Bournival, G., Muin, S. R., Lambert, N., & Ata, S. (2017). Characterisation of frother properties in coal preparation process water. *Minerals Engineering*, 110(January), 47–56. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.04.006>.
- Bustamante, O., & Gaviria, A. (2002). Beneficio Y Flotación De Minerales En Minerales Industriales. Instituto de minerales CIMEX, Universidad Nacional de Colombia.

- Medellín, Colombia, 1–164.
- Bustamante, O., & Gaviria, A. (2003). Teoría de la doble capa eléctrica. Instituto de minerales CIMEX. Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia.
- Bustamante Rúa, O., Gaviria Cartagena, A. C., & Restrepo Baena, O. J. (2008). Notas de clase de la asignatura: Concentración de minerales, 53–83.
- Bustamante, O. (2013). Medición de la energía libre superficial de sólidos, 12.
- Castro, S., & García, J. A. (2003). Flotación Fundamentos y Aplicaciones.pdf (Primera., p. 182). Santiago de Chile: Universidad de Concepción, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Metalúrgica.
- Chang, Z., Chen, X., & Peng, Y. (2018). The effect of saline water on the critical degree of coal surface oxidation for coal flotation. *Minerals Engineering*, 119(November 2017), 222–227. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.01.020>.
- Christer Eriksson, J., & Roe-Hoan, Y. (2007). *The Nature of Hydrophobic attraction Forces, in Froth Flotation A Century Innovation*.
- Chang, Z., Chen, X., & Peng, Y. (2018). The effect of saline water on the critical degree of coal surface oxidation for coal flotation. *Minerals Engineering*, 119(November 2017), 222–227. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.01.020>.
- Chun Yang, Tadeusz Dabros, Dongqing Li, Jan Czarnecki, J. H. M. (2001). Measurement of the Zeta Potential of Gas Bubbles in Aqueous. *Journal of Colloid and Interface Science*, 243, 128–135. Retrieved from doi:10.1006/jcis.2001.7842.
- Concha, J., Wasmund, E., López, F., Uribe, A., Magallanes, L., Pérez, R., ... Alvarez, J. (2006). Estudio del equilibrio sólido-líquido de agua de mar, aplicado a procesos de lixiviación, 1(1), 1–7. Retrieved from <https://www.eriezflotation.com/pdfs/Flotación de Finos y Gruesos Aplicada a Sulfuros de Cobre.pdf>.
- Craig, V.S.J., Ninham, B.W., and Pashley, R. M. (1993). The effect of electrolytes on bubble coalescence in water. *Journal of Physical Chemistry*, 97, 10192–10197.
- Cytec. (2002). Manual de productos químicos para minería. Estados Unidos 1-199.
- Drelich, J., Ch. Fang, CH. White, C. L. (2002). Measurement of Interfacial tension in fluid–fluid system. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, (January), 3152.
- Duignan, T. T., Parsons, D. F., & Ninham, B. W. (2015). Hydronium and hydroxide at the air – water interface with a continuum solvent model. *Chemical Physics Letters*, 635, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.06.002>.
- Dupré, L (1869). Théorie Mécanique de la Chaleur, p. 369.
- F.Pecina-Treviño, E., De la Garza-Rodríguez, I., Ramos-Méndez, K., Camacho-Ortegón, L., Equihua-Guillén, F., López-Saucedo, F., & Pecina-Treviño, E. (2016). Efecto de soluciones de K_2CO_3 , $NaCl$, $MgCl_2$ y Na_2SO_4 en la distribución de tamaños de burbuja y su relación con la flotación de partículas de carbón y material mineral. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 15(1), 221–229. Retrieved from http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1665-

- 27382016000100221&lng=es&nrm=iso&tlng=es.
- Farrokhpay, S., & Zanin, M. (2012). An investigation into the effect of water quality on froth stability. *Advanced Powder Technology*, 23(4), 493–497. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2012.04.012>.
- Fowkes, F. M (1962). Determination of interfacial tensions, contact angles, and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces. *J. Phys. Chem.* 66 : 382.
- Fuerstenau, M., Graeme, J., & Roe-Hoan, Y. (2007). *Froth Flotation A century of Innovation*. SME.
- Ghosh, P. (2009). *Interfacial Tension. NPTEL - Chemical Engineering - Interfacial Engineering*.
- Gray-Weale, A., & Beattie, J. K. (2009). An explanation for the charge on water's surface. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(46), 10994–11005. <https://doi.org/10.1039/b901806a>.
- Hancer, M., Celik, M. S., & Miller, J. D. (2001). The significance of interfacial water structure in soluble salt flotation systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 235(1), 150–161. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7350>.
- Hejda, F., Solar, P., & Kousal, J. (2010). Surface Free Energy Determination by Contact Angle Measurements – A Comparison of Various Approaches. *WDS'10 Proceedings of Contributed Papers*, (3), 25–30.
- Hernández, A. (2008). *Explorando la estructura de péptidos conjugados a nanopartículas metálicas*. Universidad de Chile.
- Huggins, F. E. (2002). Overview of analytical methods for inorganic constituents in coal. *International Journal of Coal Geology*, 50(1–4), 169–214. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(02\)00118-0](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(02)00118-0).
- IDEAM. (2014). *Estudio Nacional del Agua. Estudio Nacional del Agua 2014*.
- Ingeominas. (2004). El carbón colombiano: recursos, reservas y calidad, 470.
- J. (Jaroslaw) Drelich Jiann-Yang. Hwang Dee Bradshaw. (2012). *Water in mineral processing : proceedings of the first international international symposium*. SME Annual Meeting: Published by Society for Mining, Metallurgy, and Exploration.
- J. A. Finch, G. S. D. (1990). Column Flotation. Montreal, Canada. (Pergamon Press Canada Ltd., Ed.) (1990 th ed.).
- James G. Speight. (2005). *Handbook of Coal Analysis*. (J. D. WINEFORDNER, Ed.).
- Jan, C., & Oss, V. (2007). Development and applications of the interfacial tension between water and organic or biological surfaces, 54, 2–9. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2006.05.024>.
- Jeldres, R. I., Arancibia-bravo, M. P., Reyes, A., Aguirre, C. E., Cortes, L., & Cisternas, L. A. (2017). The impact of seawater with calcium and magnesium removal for the flotation of copper-molybdenum sulphide ores. *Minerals Engineering*, 109, 10–13.

<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.02.003>.

- Juan Yianatos. (2005). Flotación de Minerales., p. 125, 2005.
- K. D. Owens, R. C. W. (1969). Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Appl. Polymer Science*, 13, 1741–1747.
- Laskowski, J. S. (2001). Coal flotation and fine coal utilization. *Minning and Mineral Process Engineering*, 14, 385.
- Laskowski, J., & Woodbrun, E. (1998). *Frothing in Flotation II: Recent Advances in Coal Processing*. (G. and Breach science, Ed.) (Vol. 2). Vancouver.
- Li, G., Deng, L., Cao, Y., Wang, B., Ran, J., & Zhang, H. (2017). Effect of sodium chloride on fine coal flotation and discussion based on froth stability and particle coagulation. *International Journal of Mineral Processing*, 169, 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.10.008>.
- Lide D. R. (2010). *Handbook of Chemistry and Physics* (90th Editi). Boca Ratón Florida: Taylor and Francis Group.
- López, F., Uribe, A., Magallanes, L., Pérez, R., Saltillo, C. U., Saltillo-monterrey, C., ... México, C. (2006). Estado De Aireación De Celdas Y Columnas De Flotación Y Su Relación Con Las Variables Metalúrgicas, 1(1), 1–7.
- M.I, Aguilar; Sáez, j.; Lloréns, M.; Soler, A. & Ortuño, J. F. (2002). *Tratamiento físico-químico de aguas residuales. coagulación - floculación*. (Universida de Murcia, Ed.) (2002nd ed.). Murcia: Universida de Murcia. Servicio de Publicaciones.
- Manono, M. S., Corin, K. C., & Wiese, J. G. (2016). The influence of electrolytes present in process water on the flotation behaviour of a Cu-Ni containing ore. *Minerals Engineering*, 96–97, 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.06.015>.
- Martínez, C. F. (2011). *Determinación de la viscosidad de una solución homeopática de Natrum muriaticum comparada con una solución de cloruro de sodio y agua destilada, a una temperatura de 25°C*. Universidad Nacional de Colombia.
- Mejía, D. C. (2017). *Estudio de la Hidrofobicidad de Caolinita Bajo un Escenario de Anisotropía Físicoquímica Usando las Teorías de DLVO y DLVO Extendida*. Universidad Nacional de Colombia Facultad.
- Montes, J., Cámara, Á., García, J., & Querol, E. (2006). Química física. Universidad Politécnica de Madrid. 1-155.
- Najafi, A. S., Drelich, J., Yeung, A., Xu, Z., & Masliyah, J. (2007). A novel method of measuring electrophoretic mobility of gas bubbles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 308(2), 344–350. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.01.014>.
- Naranjo, D. (2012). *Flotación Directa De Oro Nativo Grueso, Como Substituto De La Amalgamación Tradicional*. Tesis magíster en ingeniería de materiales y procesos. Bdigital Repositorio Institucional, 84.
- Nayar, K. G., Panchanathan, D., McKinley, G. H., & Lienhard, J. H. (2014). Surface Tension of Seawater. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 43(4).

- <https://doi.org/10.1063/1.4899037>.
- Neira, G., Adriana, L., & Mendoza, C. (2007). Propiedades superficiales de la calcita (caco 3) en la ultraflotación de anatasa (TiO 2) Superfi, (July 2015).
- Nguyen, A. V, Ralston, J., & Schulze, H. J. (1998). On modelling of bubble – particle attachment probability in flotation, 225–249.
- Norambuena, F. V. (2011). *Análisis de estrategia operacional en flotación columnar planta las tórtolas, división los bronces anglo american*. Pontificia Universidad Católica de Valparaíso.
- Paulson, O., and R. J. P. (1996). Flotation of inherently floatable particles in aqueous solutions of inorganic electrolytes. *LANGMUIR*, 4808–4813.
- Pavez, O. (2004). Apuntes Concentración de Minerales. Facultad de Ingeniería, Universidad de Atacama.
- Peña Urueña, M. L. (2011). *Caracterización de cenizas de algunos carbones colombianos in situ por retrodispersión gamma-gamma*, 110. Retrieved from <http://www.bdigital.unal.edu.co/5298/>.
- Pérez, J. S. G. (2012). *Cinética de flotación de los lodos finos de carbón de la mina cerrejón (guajira) utilizando celda de flotación*. UNIVERSIDAD DEL VALLE.
- Peršin, Z., Stana-Kleinschek, K., Sfiligoj-Smole, M., Kre, T., & Ribitsch, V. (2004). Determining the Surface Free Energy of Cellulose Materials with the Powder Contact Angle Method. *Textile Research Journal*, 74(1), 55–62. <https://doi.org/10.1177/004051750407400110>.
- Pinto, D. (2011). Implementación de una columna de flotación para reducir el contenido de cenizas en carbones magallánicos. Universidad de Magallanes.
- Piñeres, J., Barraza, J., Solarte, M., Orozco, M., Colon, P., Química, E. D. I., & Valle, U. (2012). Cinética de flotación de la materia orgánica en carbones del Cerrejón (Guajira) ntilizando una columna de flotación. *Ingenieria y Competitividad*, 9(2), 103–110.
- Piñeres, J. L., Burgos, J. M., & Montes, A. del S. (2009). Constantes cinéticas de flotación del grupo maceral vitrinita de dos carbones colombianos *Flotation kinetic constants of two Colombian coals ' vitrinite maceral*, 29(3), 29–35.
- Qiu, Z., Liu, G., Liu, Q., & Zhong, H. (2016). Understanding the roles of high salinity in inhibiting the molybdenite flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 509, 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.08.059>.
- Quinn, J. J., Kracht, W., Gomez, C. O., Gagnon, C., & Finch, J. A. (2007). Comparing the effect of salts and frother (MIBC) on gas dispersion and froth properties. *Minerals Engineering*, 20(14), 1296–1302. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.07.007>.
- Riquelme, A., Desbiens, A., Villar, R., & Maldonado, M. (2016). Predictive control of the bubble size distribution in a two-phase pilot flotation column. *Minerals Engineering*, 89, 71–76. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.01.014>.

- Roca, Daniel. (2013). *Flotación de materiales con el agua del mar*. Tesis Ingeniero en Minas y Metalurgia. Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia.
- Sarikaya, M., & Özbayoğlu, G. (1995). Flotation characteristics of oxidized coal. *Fuel*, 74(2), 291–294. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)92668-V](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)92668-V).
- Sergio Castro. (2008). *Flotación Fundamentos y Aplicaciones*. *Tiempo Geológico*. Universidad de Concepción. Retrieved from <http://www2.udec.cl/~ocrojas/tiempogeologico.pdf>.
- Somasundaran, P., Zhang, L., Healy, T., Ducker, W., Fuerstenau, M., & Herrera-Urbia, R. (2007). Adsorption of surfactants and its influence on the hydrodynamics of flotation. In *Flotation A Century of Innovation* (p. 179).
- Srdjan M. Bulatovic. (2007). *Handbook of Flotation Reagents Chemistry, Theory and Practice Flotation of Sulfide Ores*. (Elsevier, Ed.). Ontario. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53029-5.X5009-6>.
- Tavera, F. J., Escudero, R., & Finch, J. A. (2001). Gas holdup in flotation columns: Laboratory measurements. *International Journal of Mineral Processing*, 61(1), 23–40. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(00\)00026-0](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(00)00026-0).
- Thompson, R. J. (2005). *Surface Strip Coal Mining Handbook*. Johannesburgo.
- Unidad de Planeación Minero Energética. (2005). El Carbón colombiano, fuente de energía para el mundo. In *Ministerio de Minas y Energía* (pp. 1–53). Colombia.
- Unidad de Planeación Minero Energética. (2017). Informe Departamental Minero La Guajira. In *Ministerio de Minas y Energía* (pp. 1–18).
- Van Oss; Chaudhury; Good. (1992). *Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications* (M. E. Schr). New York.
- Van Oss, C. J. (2007). Development and applications of the interfacial tension between water and organic or biological surfaces. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 54(1), 2–9. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2006.05.024>.
- Van Oss, C. J., Chaudhury, M. K., & Good, R. J. (1988). Interfacial Lifshitz—van der Waals and Polar Interactions in Macroscopic Systems. *Chemical Reviews*, 88(6), 927–941. <https://doi.org/10.1021/cr00088a006>.
- Vazirizadeh, A., Bouchard, J., & Chen, Y. (2016). International Journal of Mineral Processing Effect of particles on bubble size distribution and gas hold-up in column flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 157, 163–173. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.10.005>.
- Wang, B., & Peng, Y. (2014a). The effect of saline water on mineral flotation - A critical review. *Minerals Engineering*, 66, 13–24. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.04.017>.
- Wang, B., & Peng, Y. (2014b). The interaction of clay minerals and saline water in coarse coal flotation. *Fuel*, 134, 326–332. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.05.085>.
- Wang, B. and Yongjung, P. (2013). The behavior of mineral matter in fine coal flotation

- using water. *Fuel*, 109, 309–315.
- Wei, T., Peng, Y., & Vink, S. (2016). The joint action of saline water and flotation reagents in stabilizing froth in coal flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 148, 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.01.005>.
- Xia, W., Xie, G., Liang, C., & Yang, J. (2014). Flotation behavior of different size fractions of fresh and oxidized coals. *Powder Technology*, 267, 80–85. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.07.017>.
- Xing, Y., Gui, X., Cao, Y., Wang, D., & Zhang, H. (2016). Clean low-rank-coal purification technique combining cyclonic-static microbubble flotation column with collector emulsification. *Journal of Cleaner Production*. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.057>.
- Yianatos, J.B., Finch, J.A. and Laplante, A. R. (1987). The cleaning action in column flotation froths. *Trans. Inst. Min. Metall., Section C*, 96, 199–205.
- Young, T., & S, M. D. F. S. R. (1805). III . An essay on the cohesion of fluids, (January), 65–87.
- Zdziennicka, A., Szymczyk, K., Krawczyk, J., & Jańczuk, B. (2017). Some remarks on the solid surface tension determination from contact angle measurements. *Applied Surface Science*, 405, 88–101. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.068>.
- Zhang, M., Peng, Y., & Xu, N. (2015). The effect of sea water on copper and gold flotation in the presence of bentonite. *Minerals Engineering*, 77, 93–98. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.03.006>.
- ZETA-METER INC. (1998). Zeta Potencial: A complete Course in 5 Minutes, Stauton, USA.
- ZISMAN, W. A. (1964). Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution, 1–51. <https://doi.org/10.1021/ba-1964-0043.ch001>.