



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y MATERIALES

ESTUDIO DE ÓXIDO DE GRAFENO Y BIOPOLÍMEROS PARA LA FLOCULACIÓN EN EL TRATAMIENTO DE RELAVES MINEROS

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL
QUÍMICA

MARÍA PAZ JARSÚN LAVÍN

PROFESOR GUÍA:
HUMBERTO PALZA CORDERO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
CHRISTIAN IHLE BASCUÑÁN
RAÚL QUIJADA ABARCA

SANTIAGO DE CHILE
2018

**RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL
TÍTULO DE: INGENIERA CIVIL QUÍMICA
POR: MARÍA PAZ JARSÚN LAVÍN
FECHA: 05/03/2018
PROFESOR GUÍA: HUMBERTO PALZA CORDERO**

ESTUDIO DE ÓXIDO DE GRAFENO Y BIOPOLÍMEROS PARA LA FLOCULACIÓN EN EL TRATAMIENTO DE RELAVES MINEROS

La disposición y manejo de relaves mineros en Chile representa un problema de gran envergadura, debido principalmente a la industria minera del cobre. La cantidad de agua retenida en éstos es importante por lo que recuperarla implicaría una reducción en la huella de carbono del proceso productivo minero.

Los relaves son efluentes del proceso productivo minero (flotación) y en concreto, son suspensiones de partículas que en su mayoría son minerales formadores de roca (99%). Debido a que la ley del cobre disminuye con el tiempo, es necesario moler más el mineral para obtener más cobre, esto tiene como efecto que los relaves estén compuestos por material sólido particulado aún más fino clasificado como arcillas.

Las arcillas presentes en los relaves hacen que su tratamiento tradicional para recuperar agua por sedimentación gravitacional no funcione y por tanto, se recurra al uso de agentes floculantes cuyo objetivo es ayudar a la agregación de partículas para formar aglomerados densos capaces de precipitar. En vista del rápido avance y desarrollo en nanomateriales es que se propone auxiliar un aditivo tradicional como la poliacrilamida aniónica (PAM-A) con el óxido de grafeno (GO) y también estudiar el desempeño de otro tipo de agentes floculantes basados en biopolímeros (alginato de sodio SA y quitosano CS). Además, averiguar si el GO como coagente de alguno de éstos posee alguna mejora.

En la investigación se contemplan suspensiones acuosas de minerales finos presentes en éstos (caolinita, montmorillonita y goethita). Específicamente, se observó la formación de los flóculos y la turbiedad del sobrenadante una vez finalizada la floculación.

Los sistemas más eficientes fueron: CS a altas dosis (400 g/ton de mineral) para tratar suspensiones de caolinita y montmorillonita al 2%, con más de un 94% de remoción de partículas y GO (50 g/ton) en conjunto a PAM-A (25 g/ton) en suspensiones de caolinita al 2%, con más de un 95% de remoción. El agente comercial por sí mismo (25 g/ton) posee un 95% de remoción para suspensiones de caolinita al 2% y un 92% en el caso de montmorillonita en igual concentración.

En conclusión, el CS es un excelente potencial aditivo floculante ya que logra resultados tan buenos como el PAM-A. Por otro lado, este agente funciona en todas las pruebas y el adicionar GO no aclara el sobrenadante ni tampoco ayuda a la formación de flóculos en ningún caso exceptuando el previamente señalado.

AGRADECIMIENTOS

En primera instancia quiero reconocer y agradecer el infinito e incondicional amor de mi familia. Muchas gracias por el constante apoyo, por creer en mí y ser mi principal soporte en la vida. Sin lugar a dudas estoy terminando este proceso porque ustedes han estado siempre presentes.

A mi profesor guía, el profesor Humberto Palza por su dedicación, orientación y entrega durante todo el desarrollo de mi tesis. También agradezco a los profesores miembros de la comisión, profesor Christian Ihle y profesor Raúl Quijada.

A Juanito y a los compañeros del laboratorio de Polímeros, muchas gracias por la simpatía, cordialidad y respeto las cuales generaron un ambiente más que agradable para avanzar en el trabajo. Muchas gracias Camilo, Carolina Angulo, Felipe y Carlos por aconsejarme y sugerirme cada vez que lo necesité. A Claudia Castillo y Sebastián por su buena disposición y guía en el desarrollo del trabajo realizado en el laboratorio de Reología y Dinámica de Fluidos.

A mis compañeras, Victoria, María Paulina y Rosa por su permanente apoyo, preocupación, subidas de ánimo y por su carácter tan propio de cada una, el cual admiro y del cual aprendo. A mis amigos, Camila, Romina y Mauricio por su sinceridad, estar siempre presentes y decirme las palabras precisas para continuar.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. ANTECEDENTES.....	1
1.2. FLOCULACIÓN	4
1.2.1. <i>Coagulación</i>	5
1.2.2. <i>Floculación</i>	5
1.3. ARCILLAS	6
1.3.1. <i>Caolinita</i>	7
1.3.2. <i>Montmorillonita</i>	8
1.4. GOETHITA	9
1.5. AGENTES FLOCULANTES.....	10
1.5.1. <i>Polímeros</i>	10
1.5.2. <i>Biopolímeros</i>	13
1.5.2.1. ALGINATO DE SODIO.....	13
1.5.2.2. QUITOSANO	15
1.6. ÓXIDO DE GRAFENO.....	16
2. OBJETIVOS	21
2.1. OBJETIVO GENERAL	21
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
3. MATERIALES Y METODOLOGÍA	21
3.1. MATERIALES.....	21
3.2. EQUIPOS.....	22
3.3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	23
3.3.1. SÍNTESIS GO	23
3.3.2. ENSAYOS DE FLOCULACIÓN CON PAM-A	24
3.3.3. ENSAYOS DE FLOCULACIÓN CON BIOPOLÍMEROS.....	26
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	28
4.1. ESTUDIO DE FLOCULACIÓN MEDIANTE GO Y PAM-A	28
4.1.1. CAOLINITA (aniónica).....	28
4.1.2. MONTMORILLONITA	30
4.1.3. GOETHITA	32
4.2. ESTUDIO DE FLOCULACIÓN MEDIANTE BIOPOLÍMEROS	34
4.2.1. <i>Alginato de sodio</i>	34
4.2.1.1. CAOLINITA	34
4.2.1.2. MONTMORILLONITA	35
4.2.2. <i>Quitosano</i>	36
4.2.2.1. CAOLINITA	36
4.2.2.2. MONTMORILLONITA	40
4.2.2.3. GOETHITA	44
4.3. DESEMPEÑO DE LOS AGENTES FLOCULANTES	47
4.3.1. CAOLINITA	47
4.3.2. MONTMORILLONITA	48
5. CONCLUSIONES Y PROYECCIONES	50
6. BIBLIOGRAFÍA	51
7. ANEXOS	53

Anexo A: <i>Composición relaves mineros en Chile</i>	53
Anexo B: <i>Tabla comparativa de dosis óptimas para GO y PAC</i>	54

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de bloques simple del proceso productivo minero [4].	1
Figura 2: Leyes promedio de minerales de óxidos y sulfuros en Chile, 2012 – 2016 [6]. ..2	
Figura 3: Estructura atómica del óxido de grafeno [13].....	3
Figura 4: Representación esquemática de doble capa eléctrica de una partícula, donde verde oscuro representa la capa fija (<i>Stern</i>) y verde claro la capa difusa (<i>Gouy</i>).4	
Figura 5: Estructura lámina tetraédrica y octaédrica de una arcilla, respectivamente [16].	7
Figura 6: Estructura de caolinita [16].....	8
Figura 7: Estructura de montmorillonita [16].	8
Figura 8: Estructura de goethita [17].	9
Figura 9: Estructura molecular poliácridamida aniónica (PAM-A) (co-polímero) [14].....	11
Figura 10: Fenómeno bridging al flocular material particulado aniónico (óvalos) con PAM-A (línea que representa la cadena polimérica) [19].	11
Figura 11: Isotermas de adsorción de caolinita al 2% en función de la dosis de polímero, en pH 7 [19].....	12
Figura 12: Velocidad de sedimentación de suspensiones de caolinita al 2% y turbiedad en función de dosis de PAM-A (A 100) y PAM-C (C 496) respectivamente, en pH 7 [19].	12
Figura 13: Porcentaje de remoción de TSS versus dosis de coagulante (floculante) [23].	13
Figura 14: Unidad básica estructural del alginato de sodio [26].....	14
Figura 15: Turbiedad del sobrenadante al flocular A: 18 NTU y B: 280 NTU vs. Dosis de alumbre [10].	14
Figura 16: Unidad básica estructural del quitosano [29].	15
Figura 17: Efecto de la variación de dosis de quitosano [mg/L] en la remoción de la turbiedad de suspensiones de caolinita (pH = 7.5) [30].....	15
Figura 18: Turbiedad del sobrenadante al flocular 51 NTU vs. Dosis de alumbre [10]...16	
Figura 19: Esquema de la síntesis del óxido de grafeno [33].	17
Figura 20: Estructura del óxido de grafeno (modelo de Lerf-Klinowski) [12].....	17
Figura 21: Potencial zeta de caolín y hematita vs. pH [8].	18
Figura 22: Porcentaje residual de material particulado vs. dosis para caolín a distintos pH (a) 4 (b) 7 [8].....	19
Figura 23: Porcentaje residual de material particulado vs. dosis para hematita a distintos pH (a) 4 (b) 7 [8].....	19
Figura 24: Efecto de la dosis de GO y alumbre sobre la remoción de turbiedad en suspensiones de caolín [11].....	20
Figura 25: Remoción de turbiedad al usar GO como agente coagulante vs. pH, para suspensiones de caolín a varias turbiedades [11].	20
Figura 26: A) Esquema interno de la sonda del equipo FBRM [36]. B) Equipo FBRM Mettler – Toledo.	22
Figura 27: Espectroscómeto UV-visible Rayleigh 1601.....	23

Figura 28: Montaje experimental para las pruebas realizadas con el equipo FBRM.	25
Figura 29: Fracción en masa de los distintos tamaños de partículas (canal) para caolinita al 2% floculada con 25 g/ton de PAM-A y 0.5, 1, 2 razones en peso de GO respecto a PAM-A.	29
Figura 30: Tramitancia del sobrenadante al flocular suspensiones de caolinita al 2% (2% C) con 25 g/ton de PAM-A (0 GO/PAM-A) y 0.5, 1, 2 razones en peso de GO respecto a PAM-A. (*) Diferencia significativa estadísticamente con $p < 0,05$. La línea negra indica la diferencia entre 2% C y cada muestra anexa a la ramificación de ésta.	30
Figura 31: Fracción en masa de los distintos tamaños de partículas (canal) para montmorillonita al 2% floculada con 25 g/ton de PAM-A y 0.5, 1, 2 razones en peso de GO respecto a PAM-A.	31
Figura 32: Tramitancia del sobrenadante al flocular suspensiones de montmorillonita al 2% (2% M) con 25 g/ton de PAM-A (0 GO/PAM-A) y 0.5, 1, 2 razones en peso de GO respecto a PAM-A. (*) Diferencia significativa estadísticamente con $p < 0,05$. La línea negra indica las diferencias de 2% M.	32
Figura 33: Fracción en masa de los distintos tamaños de partículas (canal) para goethita al 2% floculada con 25 g/ton de PAM-A y 0.5, 1, 2 razones en peso de GO respecto a PAM-A.	33
Figura 34: Tramitancia del sobrenadante al flocular suspensiones de goethita al 2% (2% G) con 25 g/ton de PAM-A (0 GO/PAM-A) y 0.5, 1, 2 razones en peso de GO respecto a PAM-A. (*) Diferencia significativa estadísticamente con $p < 0,05$. La línea negra indica las diferencias de 2% G, mientras que la roja las de 1 GO/PAM-A.	34
Figura 35: Fracción en masa de los distintos tamaños de partículas (canal) para caolinita al 2% floculada con 25 g/ton de SA.	35
Figura 36: Fracción en masa de los distintos tamaños de partículas (canal) para caolinita al 2% floculada con 25 g/ton de SA.	36
Figura 37: Fracción en masa de los distintos tamaños de partículas (canal) para caolinita al 2% floculada con varias dosis de CS.	37
Figura 38: Tramitancia del sobrenadante al flocular suspensiones de caolinita al 2% (2% C) con 25, 50 100 y 400 g/ton de CS. (*) Diferencia significativa estadísticamente con $p < 0,05$. La línea negra indica las diferencias de 2% C.	38
Figura 39: Tramitancia del sobrenadante al flocular suspensiones de caolinita al 2% (2% C) con 25 g/ton de CS y 0.5, 1, 2 razones en peso de GO respecto a CS. (*) Diferencia significativa estadísticamente con $p < 0,05$	38
Figura 40: Tramitancia del sobrenadante al flocular suspensiones de caolinita al 2% (2% C) con 400 g/ton de CS y 0.5, 1, 2 razones en peso de GO respecto a CS. (*) Diferencia significativa estadísticamente con $p < 0,05$	39
Figura 41: Tramitancia del sobrenadante al flocular suspensiones de caolinita al 2% (2% C) con varias dosis de CS (50 y 100 g/ton) y distintas dosis de GO (1000 y 2500 g/ton). (*) Diferencia significativa estadísticamente con $p < 0,05$	40
Figura 42: Fracción en masa de los distintos tamaños de partículas (canal) para montmorillonita al 2% floculada con varias dosis de CS.	41
Figura 43: Tramitancia del sobrenadante al flocular suspensiones de montmorillonita al 2% (2% M) con 25, 50 100 y 400 g/ton de CS. (*) Diferencia significativa estadísticamente con $p < 0,05$	42

Figura 44: Tramitancia del sobrenadante al flocular suspensiones de montmorillonita al 2% (2% M) con 25 g/ton de CS y 0.5, 1, 2 razones en peso de GO respecto a CS. (*) Diferencia significativa estadísticamente con $p < 0,05$	43
Figura 45: Tramitancia del sobrenadante al flocular suspensiones de montmorillonita al 2% (2% M) con 400 g/ton de CS y 0.5, 1, 2 razones en peso de GO respecto a CS. (*) Diferencia significativa estadísticamente con $p < 0,05$	44
Figura 46: Fracción en masa de los distintos tamaños de partículas (canal) para goethita al 2% floculada con varias dosis de CS.	45
Figura 47: Tramitancia del sobrenadante al flocular suspensiones de goethita al 2% (2% G) con 25, 50 100 y 400 g/ton de CS. (*) Diferencia significativa estadísticamente con $p < 0,05$. La línea negra indica las diferencias de 2% G, mientras que la roja las de 25 g/ton PAM-A y la azul las de 400 g/ton CS.....	46
Figura 48: Tramitancia del sobrenadante al flocular suspensiones de goethita al 2% (2% G) con 400 g/ton de CS y 0.5, 1, 2 razones en peso de GO respecto a CS. (*) Diferencia significativa estadísticamente con $p < 0,05$	47
Figura 49: Porcentaje de remoción para los distintos sistemas de floculación usados para tratar suspensiones de caolinita al 2%. CS* = 400 g/ton – CS = 25 g/ton – PAM-A = 25 g/ton. (*) Diferencia significativa estadísticamente con $p < 0,05$. La línea negra indica las diferencias de PAM-A, mientras que la roja las de 2 GO/CS, la azul las de 2 GO/PAM-A y la verde las de CS.	48
Figura 50: Porcentaje de remoción para los distintos sistemas de floculación usados para tratar suspensiones de montmorillonita al 2%. CS* = 400 g/ton – CS = 25 g/ton – PAM-A = 25 g/ton. (*) Diferencia significativa estadísticamente con $p < 0,05$. La línea negra indica las diferencias de PAM-A, mientras que la roja las de 2 GO/PAM-A, la azul las de 2 GO/CS y la verde las de CS.	49

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Materiales para el trabajo experimental.	21
Tabla 2: Dosis de solución a 1 g/L de GO para suspensiones de minerales finos al 2% (300 ml).	25
Tabla 3: Dosis de solución a 1 g/L de GO en conjunto a 400 g/ton CS para flocular suspensiones de minerales finos al 2%.	27
Tabla 4: Dosis variables de CS y GO para flocular suspensiones de caolinita al 2%....	27
Tabla 5: Composición de los relaves mineros en Chile [2].	53
Tabla 6: Comparación de desempeño de floculación de GO y PAC con sus dosis óptimas respectivas [8].	54

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

A nivel mundial, la industria minera produce relaves fluidos de minerales finos del orden de millones de toneladas anuales, además existen billones de toneladas ya acumuladas [1]. En Chile, la industria extractiva del cobre y del oro es el sector minero que produce la mayor cantidad de relaves y hay un total de 235 depósitos en operación (2017) [2]. A partir de lo recién expuesto, hay una obligación de mejorar las técnicas de manejo y distribución de los relaves mineros.

Los relaves son aguas residuales generadas al recuperar metales y otros recursos de interés durante el proceso productivo minero e hidrometalúrgico [1]. El proceso productivo minero tiene como finalidad extraer el metal mediante la operación de separarlo del resto de los compuestos presentes en las rocas de los yacimientos [3]. De forma general, el proceso se puede dividir en las siguientes etapas (Figura 1): extracción del mineral desde el yacimiento, el cual es molido en la fase de conminución y posteriormente, se separa el metal de éste. El producto principal de la separación es el concentrado, el cual es el metal en sí y se obtienen además como subproductos los middlings o productos intermedios, los cuales son retornados a etapas previas del proceso o desechados, y relaves que son los efluentes propiamente tal.



Figura 1: Diagrama de bloques simple del proceso productivo minero [4].

Los relaves son subproducto de los distintos métodos utilizados durante la etapa de separación. Por ejemplo, una de las técnicas más importantes para concentrar el metal es la flotación, la cual se basa en las propiedades superficiales del mineral. La pulpa (mineral molido en solución acuosa) es insuflada con el objetivo de que las partículas aerofílicas se adhieran a las burbujas y así apartarlas del resto. Para que las partículas de metal sean las que se adhieran y floten, se deben agregar varios reactivos que afecten sus propiedades de superficie [4]. Por lo tanto, en este caso el resto del mineral en solución es lo que se denomina “relave minero”.

El relave está constituido en su mayoría (99,06 %) por minerales formadores de roca tales como silicatos, óxidos de calcio, etc. Mientras que la fracción restante por metales, no metales, metaloides (0,82%) y tierras raras (0,01%). Otro tipo de elementos representan tan sólo el 0,11% (para detalle de la composición ver Anexo A). De acuerdo a lo anterior, los elementos mayores presentes son inocuos en términos ambientales [2].

Actualmente, los relaves mineros son depositados en lagunas artificiales o naturales cercanas a las faenas. En general son tratados mediante sedimentación gravitacional en equipos denominados espesadores [5], en éstos se separa el agua limpia del resto de sus componentes. El propósito de lo anterior es recuperar agua para disminuir la entrada de agua fresca al proceso productivo [1]. A esto se suma el hecho de que la ley mineral ha ido disminuyendo con el tiempo (ver Figura 2), lo cual involucra un aumento en la demanda de agua ya que se requiere procesar más mineral para obtener la misma cantidad de metal que con una ley más alta [6].

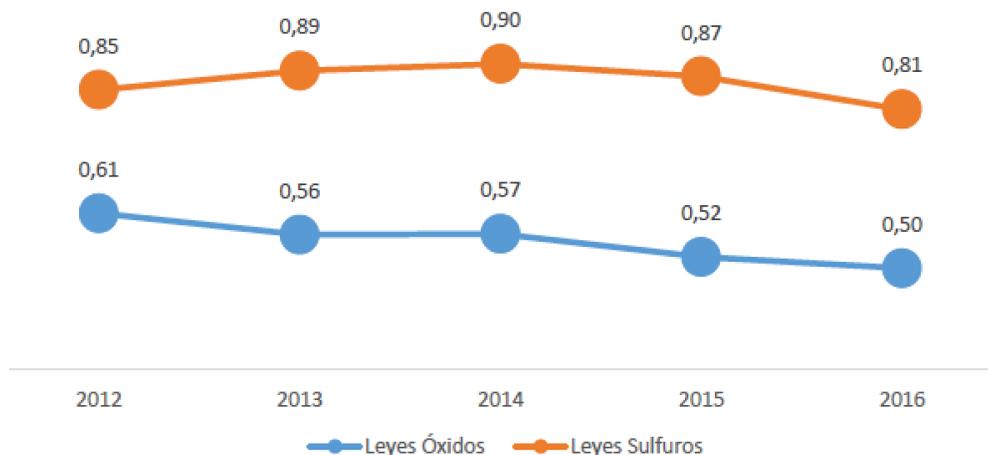


Figura 2: Leyes promedio de minerales de óxidos y sulfuros en Chile, 2012 – 2016 [6].

La baja ley mineral hace que se deba moler más la roca para obtener mayor cantidad de metal. El efecto de esto es que los relaves posean material particulado cada vez más fino (arcillas, tamaño $< 2\mu m$ según ISO 14688-1 [1]) y en este caso los tratamientos tradicionales de separación (sedimentación gravitacional) no funcionan [1]. La razón es que las arcillas se encuentran establemente suspendidas en el relave, debido a fuerzas electrostáticas (doble capa eléctrica) [7].

Según lo anterior, aparece la necesidad de otros procedimientos de separación. Una alternativa ampliamente usada en minería para mejorar la sedimentación y densificar las arcillas es la floculación, la cual es altamente eficiente y de fácil operación [8]. La floculación consta de dos fases: coagulación, cuya finalidad es desestabilizar las partículas y floculación propiamente tal, en la cual sucede la agregación de partículas y formación de flóculos. Estos flóculos son agregados de partículas densos capaces de precipitar, por lo tanto el sobrenadante será agua limpia. Para coagular se utilizan comúnmente sales inorgánicas, mientras que para flocular se usan generalmente

agentes poliméricos (polielectrolitos) [7], por ejemplo derivados de la poliacrilamida (PAM) [9]. Otra alternativa son los polielectrolitos naturales, es decir, biopolímeros tales como el quitosano (CS) y el alginato de sodio (SA) ya que al también ser polímeros podrían flocular [10], en este trabajo se estudiará acerca de su efectividad como agentes floculantes. La elección del agente coagulante y floculante afecta significativamente el desempeño final del proceso [8].

Por otro lado, el rápido avance en investigación y desarrollo de nanomateriales otorga otras alternativas de agentes. Existen estudios previos de Yang [8] proponen al óxido de grafeno (GO) como agente floculante en el tratamiento de aguas, sus grupos funcionales con presencia de oxígeno le confieren alta dispersabilidad en solución acuosa mejorando la remoción de contaminantes [11]. Las principales ventajas de estos materiales es: gran área superficial, lo que permite un mayor contacto con las partículas a tratar y más sitios activos debido a la presencia de grupos funcionales [8].

El GO es un nanomaterial producto de la oxidación del grafito, por lo que posee grupos funcionales que contienen oxígeno tales como: hidroxilo, epoxi, carboxilo y carbonilo. Al ser un nanomaterial basado en el grafito, está compuesto por átomos de carbono de hibridación sp^2 entrelazados vía enlaces covalentes y están dispuestos estructuralmente de forma hexagonal [12], tal como se muestra en la Figura 3:

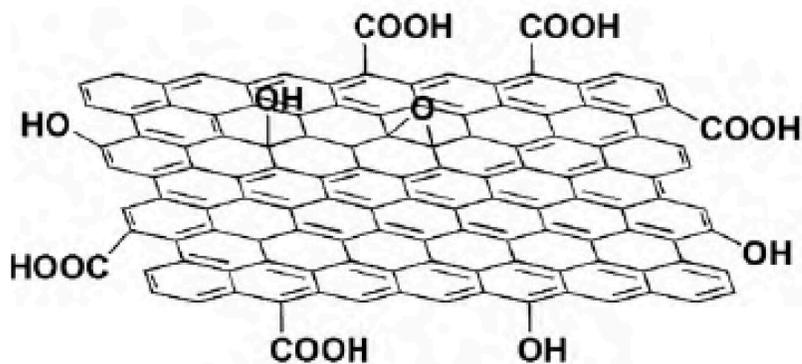


Figura 3: Estructura atómica del óxido de grafeno [13].

En comparación a otros materiales ampliamente utilizados en el tratamiento de agua como el carbón activado su área superficial específica es considerablemente mayor, 2630 m^2/g en comparación a sólo 500 m^2/g del carbón activado.

Pese a las buenas cualidades ya mencionadas del GO como agente floculante y al amplio uso en la industria minera de los otros aditivos mencionados, la naturaleza estructural irregular de las arcillas presentes en los relaves frecuentemente requieren de medidas adicionales para complementar y mejorar la eficacia de estos agentes. A fin de lograr lo anterior es que se introducen coagentes en el proceso de floculación. La función de estos coagentes es que se unen específicamente a partículas de diferentes naturaleza, cuyo efecto es aumentar el tamaño y compactibilidad de los flóculos mejorando la tasa de clarificación del relave [1].

En general, los aditivos poliméricos no originan un sobrenadante totalmente claro [10], por lo que se propone añadir GO en conjunto a alguno de estos agentes tales como: PAM y CS para disminuir la turbiedad del sobrenadante [8].

1.2. Floculación

El relave se puede definir como una suspensión de arcillas, las cuales debido a su tamaño menor a 0,002 mm (ISO 14688-1 [1]) entran en la categoría de coloide (10^{-6} a 10^{-3} mm [7]) y por lo tanto, se comportan como tal. Los coloides se caracterizan por tener velocidades de sedimentación despreciables, es decir, no precipitan por efecto de la fuerza de gravedad sino que se mantienen estables en suspensión [7].

Las arcillas son compuestos inorgánicos, lo cual implica que actúan como coloides hidrofóbicos. Este tipo de partículas poseen fuerzas electroestáticas que las mantienen en dispersión y dado que están conformadas por átomos no metálicos más que metálicos en su estructura cristalina es que la naturaleza de estas fuerzas es negativa. Gracias a la acción de las fuerzas repulsivas es que se mantienen en suspensión [7].

Una partícula de arcilla negativa atraerá a su superficie iones de carga positiva presentes en el agua y conformarán una capa a su alrededor denominada capa fija (*Stern*). La capa fija estará rodeada por una capa difusa (*Gouy*) que estará conformada por aniones y cationes, siendo estos últimos mayoría (ver Figura 4). Esta doble capa eléctrica representa la región que encierra a la partícula con un potencial electroestático, el cual está relacionado con la estabilidad de su suspensión. La diferencia de potencial entre el plano de corte de la capa fija y el seno de la suspensión se denomina potencial zeta [7].

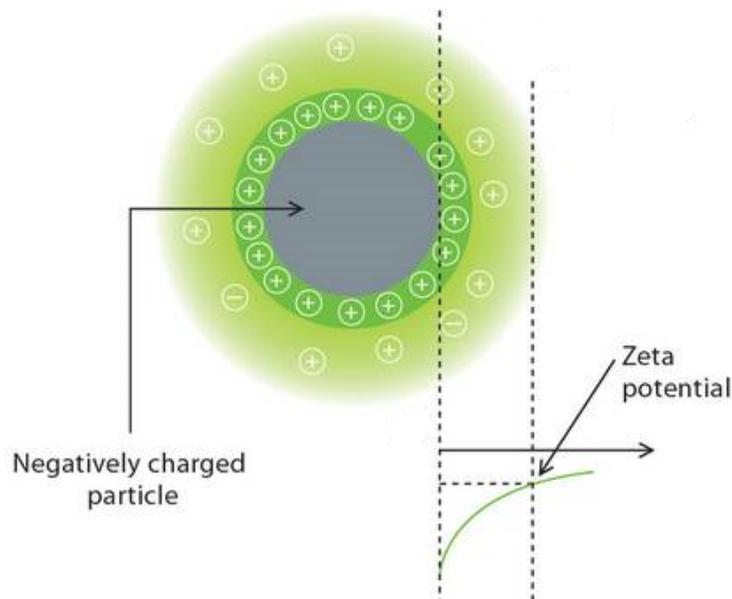


Figura 4: Representación esquemática de doble capa eléctrica de una partícula, donde verde oscuro representa la capa fija (*Stern*) y verde claro la capa difusa (*Gouy*).

La estabilidad de la suspensión del coloide depende de la magnitud relativa entre las fuerzas repulsivas (doble capa eléctrica) y las fuerzas de atractivas. Mientras más grande sea la fuerza de repulsión entre las partículas, más estables estarán en suspensión. También, mientras más gruesa sea la capa difusa se afianza más la estabilidad ya que previene que las partículas se junten. El mecanismo que las mantiene suspendidas es el siguiente: se aproximan por movimiento browniano, luego las capas difusas de su doble capa eléctrica interfieren. Dado que poseen la misma carga eléctrica, se repelen y dispersan [7].

A fin de que las arcillas en suspensión caigan, es necesario un método diferente a la sedimentación gravitacional tal como la floculación. El proceso de floculación comprende: coagulación y floculación propiamente tal, y en general consiste en agregar un reactivo químico formador de flóculos al agua, así al combinarse con las partículas suspendidas produzca flóculos de rápida precipitación [7].

1.2.1. Coagulación

Se denomina coagulación a la etapa de la floculación en la que se rompe la estabilidad de las partículas suspendidas y se forman agregados iniciales. El mecanismo por medio del cual ocurre es la **compresión de la doble capa eléctrica** (Figura 4), también conocida como **coagulación electrocinética** [7].

La **coagulación electrocinética** consiste en agregar una sal a la suspensión, ésta se disocia en iones metálicos que por hidrólisis crean complejos iónicos hidroximetálicos cargados positivamente. Estos complejos iónicos son adsorbidos en la superficie negativa de los coloides, lo cual reduce la magnitud de su potencial eléctrico negativo (encoje la capa difusa). Por lo tanto, las fuerzas de atracción se superponen a las fuerzas repulsivas desestabilizando a las partículas. Al agitar la suspensión se acercan las partículas desestabilizadas formando los primeros agregados [7].

Usualmente los agentes coagulantes son sales inorgánicas como: sales de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) o bien sales de hierro ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$). A la sal de aluminio comercial para coagular se la conoce como alumbre.

1.2.2. Floculación

Se denomina floculación a la fase en la cual se agregan las partículas suspendidas y se forman los flóculos a partir de los agregados iniciales. Existen diferentes mecanismos de floculación [7]:

La **floculación pericinética** se origina por el movimiento browniano entre las partículas en suspensión [14]. La agregación será provocada por el fenómeno de **bridging**, el cual consiste en la formación de puentes entre las partículas una vez desestabilizadas y los agentes floculantes añadidos (moléculas orgánicas) vía interacciones químicas tales como puentes de hidrógeno y adsorción. Este tipo de adsorción corresponde a una **fisisorción**, la cual se basa en fuerzas de Van der Waals. El agente floculante es

colectado en la superficie de las partículas sin penetrar dentro de éstas [7]. Esta forma de floculación sucede al agregar agentes floculantes poliméricos tales como: poliacrilamida (PAM) aniónica y catiónica, biopolímeros (quitosano), cloruro de polialuminio (PAC), etc. [7].

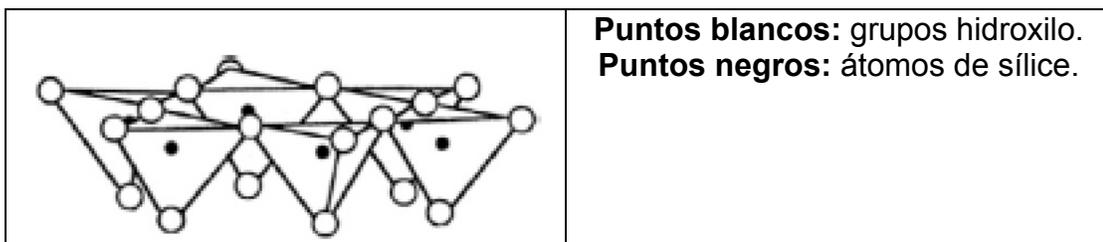
Por otro lado está la **floculación ortocinética** o floculación de barrido (**sweep** en inglés), ésta se produce por agitación mecánica [14] y consiste en que sales inorgánicas (agentes floculantes) rodean a las partículas desestabilizadas para hacerlas precipitar. Las partículas son el núcleo de este precipitado, en conjunto forman un flóculo. Este tipo de floculación da lugar a la sedimentación diferencial, en la cual las partículas más grandes y rápidas alcanzan a aquellas pequeñas y lentas arrastrándolas consigo [7].

En el proceso productivo minero usualmente ocurre una coagulación electrocinética al agregar sales inorgánicas al relave (comúnmente alumbre), seguida por una floculación pericinética al añadir agentes floculantes poliméricos (comúnmente poliacrilamida aniónica) [15]. Ambas operaciones unitarias se llevan a cabo en un espesador. Posteriormente, se filtran los flóculos para recuperar el agua clara [5].

1.3. Arcillas

Las arcillas son originadas en la naturaleza como resultado de la meteorización de minerales de silicato y también, por síntesis hidrotérmica. Están presentes en grandes cantidades en aguas residuales de actividades industriales como por ejemplo minería (relaves) y producción de papel. Su presencia en los relaves genera suspensiones altamente estables por su pequeño tamaño, las cuales son tratadas vía procedimientos diferentes a la sedimentación gravitacional [16].

Las arcillas son principalmente minerales filosilicatos de grano fino [17] ($< 2\mu\text{m}$ según ISO 14688-1 [1]) caracterizados por una estructura conformada por capas. Sus unidades estructurales están compuestas por una o dos láminas tetraédricas de sílice (SiO_2) rodeadas por láminas octaédricas de aluminio. Una partícula de arcilla está formada por numerosas unidades estructurales apiladas. La lámina tetraédrica posee una composición de $\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_4$, donde cada unidad comprende átomos de sílice rodeados por 4 átomos de oxígeno del grupo hidroxilo en un arreglo de tetraedro. La lámina octaédrica posee una composición de $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ y está constituida por átomos de aluminio rodeados por 6 átomos de oxígeno o hidroxilo en un arreglo de octaedro (ver Figura 5) [16].



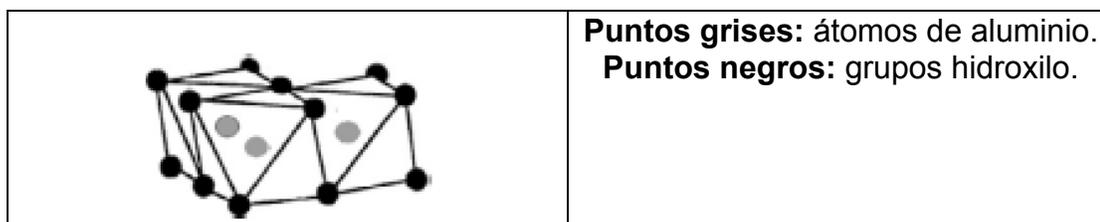


Figura 5: Estructura lámina tetraédrica y octaédrica de una arcilla, respectivamente [16].

Tal como se ha mencionado en las secciones previas, las arcillas se desempeñan como partículas coloidales en suspensión, ya que son muy finas y de morfología irregular. Además, típicamente son de carga electrostática negativa debido a las sustituciones isomorfas. Tanto su capa exterior como el área entre capas de su estructura son susceptibles a la adsorción y al intercambio iónico, sus esquinas pueden desarrollar cargas debido a la presencia de enlaces primarios rotos entre Al-O ó Si-O, dependiendo del pH de la suspensión [16].

Las propiedades físicas de la mayoría de las arcillas son generalmente muy similares, el intercambio iónico, la adsorción y la retención son procesos característicos de este tipo de mineral. Iones presentes en el medio acuoso, átomos de su superficie y presencia de sitios vacantes en su estructura determinarán su reactividad [16].

La clasificación de las arcillas se basa en las posibles diferencias de su estructura cristalina, número de láminas tetraédricas y octaédricas que conforman su unidad estructural, tipo de metal en su lámina octaédrica (Al, Mg o Fe), presencia y tipo de iones intercambiables y presencia de moléculas de agua entre capas [16].

Dentro de los variados tipos de arcillas, se escoge trabajar con aquellas que conforman mayoritariamente los relaves mineros chilenos: caolinita y montmorillonita [18].

1.3.1. Caolinita

La caolinita es una arcilla de color blanco cuya formación se le atribuye esencialmente al desgaste de silicatos de aluminio tales como feldespato. En caso de tener un color diferente, rojizo o café, es producto de que contiene impurezas. Químicamente se representa como $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Su estructura está conformada por capas en razón 1:1 tetraédricas de silicatos SiO_4 y octaédricas de alúmina Al^{3+} (ver Figura 6) [16].

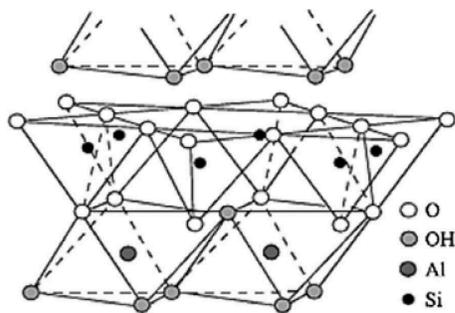


Figura 6: Estructura de caolinita [16].

Los cationes de alúmina Al^{3+} ocupan alrededor de dos tercios de los sitios disponibles en la lámina octaédrica, dejando el tercio restante desocupado. Su carga superficial es neutra, sin embargo, cargas ligeramente negativas pueden desarrollarse en las esquinas por la ruptura de enlaces (Al-OH y Si-OH), lo cual le otorga reactividad como resultado de la protonación y desprotonación de los grupos hidroxilos superficiales. Adicionalmente, la sustitución isomorfa del catión Si^{4+} por Al^{3+} le otorgará carga superficial negativa permanente [16] [19].

Una aplicación interesante de esta arcilla es que, en medios ácidos, libera iones H^+ desde las esquinas de su estructura causando adsorción de metales en aguas residuales [16].

1.3.2. Montmorillonita

La montmorillonita se clasifica como una arcilla esmectita y su formación es el resultado de alteraciones de cenizas volcánicas. Químicamente se representa como $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Su estructura está constituida por tres capas: la lámina octaédrica de aluminio central está rodeada a cada lado por una lámina tetraédrica de sílice (ver Figura 7) [16].

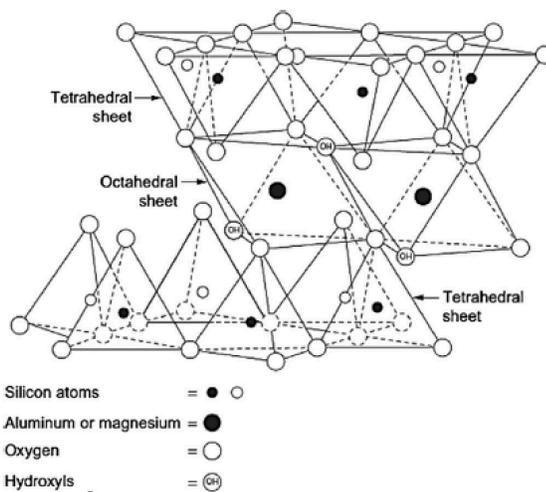


Figura 7: Estructura de montmorillonita [16].

Su alta capacidad de intercambio iónico en conjunto con la débil unión entre capas le otorga la característica de arcilla expansiva, es decir, con facilidad moléculas polares tales como la de agua entran en medio de las capas provocando una expansión de su estructura y un aumento de su volumen [16], lo cual afecta las propiedades reológicas de la suspensión (su viscosidad). Según lo anterior, la montmorillonita afecta el manejo y tratamiento del relave [1].

Respecto a su carga superficial electrostática, los centros tetraédricos Si^{4+} están propensos a la sustitución por Al^{3+} , mientras que los centros octaédricos Al^{3+} pueden ser sustituidos por Mg^{2+} . Estas tendencias de reemplazos isomorfos hacen que la montmorillonita sea negativa [16].

Una aplicación interesante de esta arcilla es que, al ser modificada, su remarcable capacidad de adsorción la hacen adecuada para depósitos de metal pesado, particularmente para el cadmio [16].

1.4. Goethita

Dado que los materiales particulados anteriores son aniónicos se prefiere uno opuesto en carga, es decir, un mineral formador de roca fino catiónico tal como la goethita [20].

En estudios previos de Yang [8] acerca de la aplicación del GO como agente floculante, se experimentó con distintas clases de material particulado. Dentro de los materiales particulados no solo se escogieron arcillas para realizar las pruebas (caolín) sino que también otro tipo de minerales finos (óxido [17]: hematita) [8]. También es por esta razón que se incluye la goethita en el trabajo.

La goethita pertenece a los minerales hidróxidos, los cuales se caracterizan por ser más bajos en densidad y dureza. Los hidróxidos suelen ser producto de alteraciones secundarias o del desgaste por intemperie. Su estructura en general posee moléculas de agua o grupos hidroxilo (OH^-), la presencia de estos últimos causa que la fuerza entre enlaces sea más débil en comparación a los óxidos [17].

La goethita se origina a partir de minerales compuestos por hierro bajo condiciones oxidativas en la naturaleza y es de tonalidad amarillosa-café. Químicamente se representa como $\alpha\text{FeO}(\text{OH})$ y está compuesto por un 27% de hierro, 27% de oxígeno y un 10% de agua. Su estructura es ortorrómbica tal como se muestra en la Figura 8:

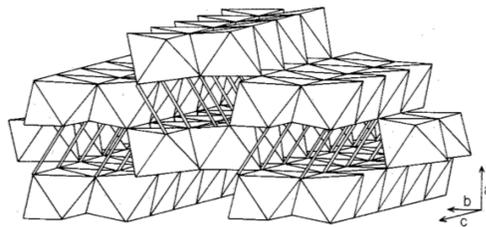


Figura 8: Estructura de goethita [17].

1.5. Agentes floculantes

1.5.1. Polímeros

Los polímeros son macromoléculas constituidas por varias unidades más pequeñas (monómeros), unidos repetitivamente entre sí. Se pueden clasificar según su origen en sintéticos y naturales. Aquellos que son sintetizados a su vez se pueden segmentar de acuerdo al tipo de polimerización usado para su fabricación, los cuales son por crecimiento de cadenas o crecimiento por pasos [21]. Las características relevantes para elegir un polímero como agente floculante son: eficiencia, relación costo – efectividad y capacidad de permitir la pronta sedimentación de los floculos [16]. En particular, esta última estará relacionada con su peso molecular y tipo de interacción con los contaminantes presentes en el agua a tratar [19]. Algunos ejemplos de agentes floculantes poliméricos comunes son: óxido de polietileno (PEO) y poliacrilamida (PAM) [1].

Los agentes floculantes poliméricos funcionan adjuntándose al material particulado (contaminante) de manera específica (vía puentes de hidrógeno) o bien no específica (vía atracción electroestática) a través de adsorción física. En muchas ocasiones, ésta no se debe en absoluto a fuerzas electroestáticas atractivas [1]. Se clasifican de acuerdo a las siguientes categorías [16]:

- **Iónicos:** De acuerdo a la homogeneidad de la carga presente en sus cadenas, se subdividen en: univalentes, cuyos grupos funcionales son de igual carga, y contrariamente, polivalentes.
- **Catiónicos:** Son univalentes de carga positiva, en general poseen grupos de amonio cuaternarios.
- **Aniónicos:** Son univalentes de carga negativa, en general poseen grupos de ácido carboxílico y sulfónicos. Comúnmente, se emplean para tratar relaves mineros. Por ejemplo, poliacrilamida aniónica.
- **No iónicos.**
- **Estímulo-respuesta:** Varían sus propiedades características según condiciones del medio tales como: temperatura, pH, campo eléctrico, etc.
- **Bio-floculantes:** Son sustancias poliméricas extracelulares secretadas por microorganismos.

En la industria minera nacional, el agente floculante polimérico de mayor consumo para el tratamiento de relaves es la poliacrilamida aniónica (PAM-A) [15]. A continuación en la Figura 9 se presenta su estructura molecular [14]:

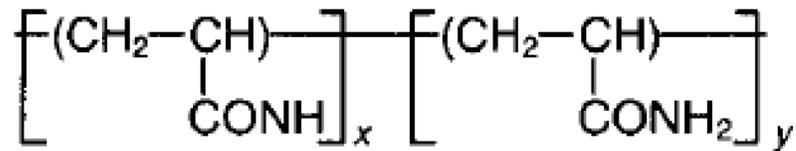


Figura 9: Estructura molecular poliacrilamida aniónica (PAM-A) (co-polímero) [14].

La razones por las cuales el PAM-A están ampliamente escogido por sobre otros floculantes son su efectividad y buen desempeño en la sedimentación de partículas a bajo costo. Este polímero posee un alto peso molecular ($> 10^6$ g/mol) [22], lo cual al tratar arcillas aniónicas permite la formación de flóculos de estructura extendida y poco densos debido a la repulsión arcilla aniónica – polímero [19].

La floculación de las arcillas aniónicas mediante PAM-A ocurre por *bridging* (Figura 10), un 94% de este polímero es adsorbido en las esquinas superficiales de las arcillas (enlaces rotos Si-OH y Al-OH) vía puentes de hidrógeno [19]. El resto de las partículas finas se adhieren y son arrastradas al proyectarse la cadena polimérica hacia el seno de la suspensión. Dado lo anterior, una adsorción muy intensa perjudicaría el proceso ya que rápidamente saturaría la superficie del polímero, obstruyendo la adhesión de finos [19].

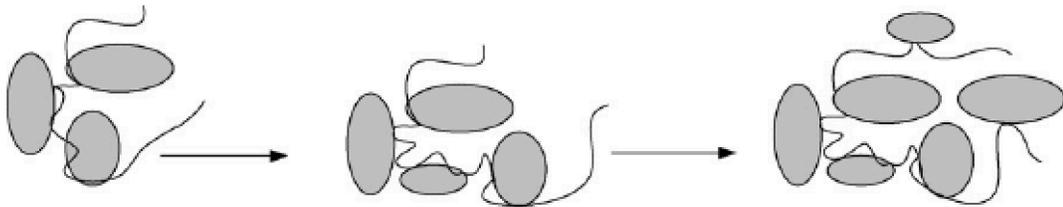


Figura 10: Fenómeno bridging al flocular material particulado aniónico (óvalos) con PAM-A (línea que representa la cadena polimérica) [19].

Investigaciones de Nasser [19] evidencian el hecho de que una fuerte adsorción perjudica la floculación. En particular, PAM catiónico o PAM-C (C 496) presenta una adsorbancia por caolinita de 3,4 mg/g, mientras que PAM-A (A 100) posee un valor de 0,6 mg/g (ver Figura 11). Luego, para PAM-A se encontraron flóculos más grandes (diámetro promedio: 184 vs. 153 μm para PAM-C) y sedimentaciones más rápidas (1718 vs. 1542 cm/h) en comparación a PAM-C y por lo tanto, una adsorción menos intensa está ligada a un mejor desempeño en la floculación [19].

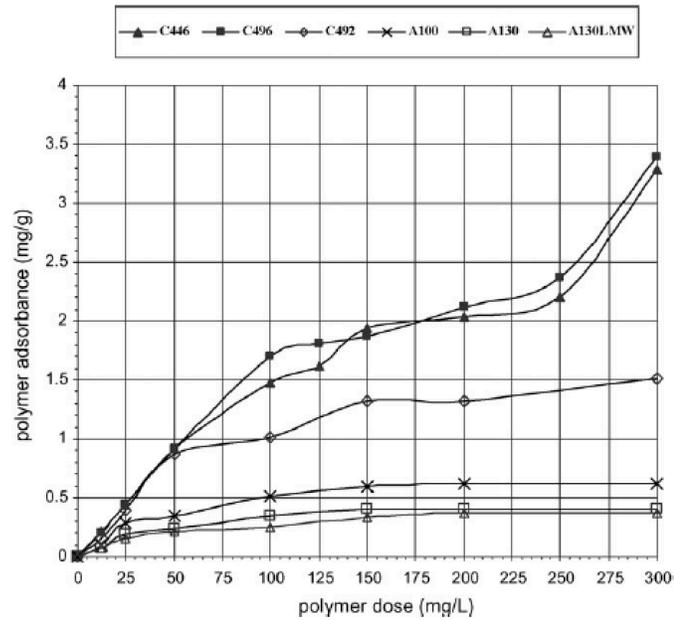


Figura 11: Isotermas de adsorción de caolinita al 2% en función de la dosis de polímero, en pH 7 [19].

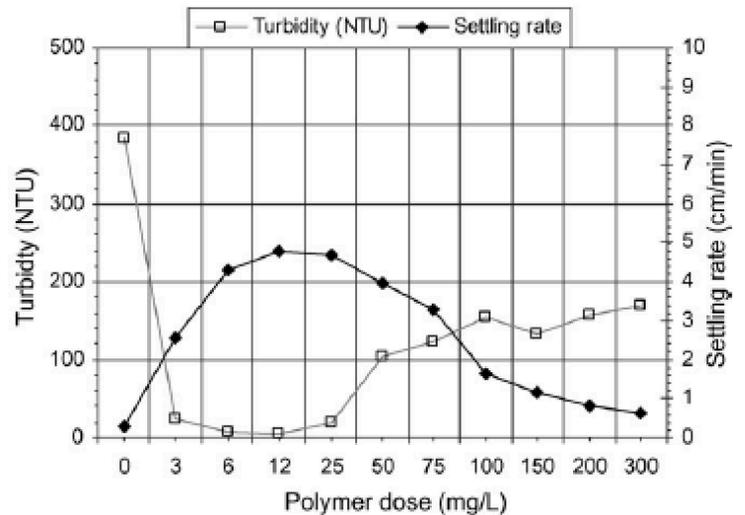
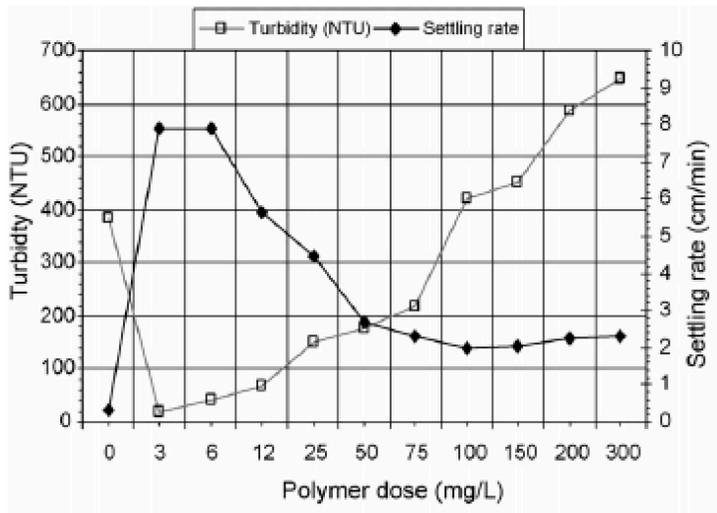


Figura 12: Velocidad de sedimentación de suspensiones de caolinita al 2% y turbiedad en función de dosis de PAM-A (A 100) y PAM-C (C 496) respectivamente, en pH 7 [19].

Respecto a su funcionamiento sinérgico, hay estudios de Aguilar [23] acerca de cómo mejora la coagulación al añadir PAM-A (A.P) cuando ya están presentes otros agentes floculantes tradicionales, en particular, el PAC (PAX). Los distintos contaminantes de la muestra son aislados para probar los floculantes, específicamente capta interés el total de sólidos en suspensión (*TSS por su siglas en inglés*). Al observar el efecto en conjunto de PAM y PAC en el tratamiento de TSS se deduce que hay un buen desempeño de ambos tal como muestra la Figura 13 [23].

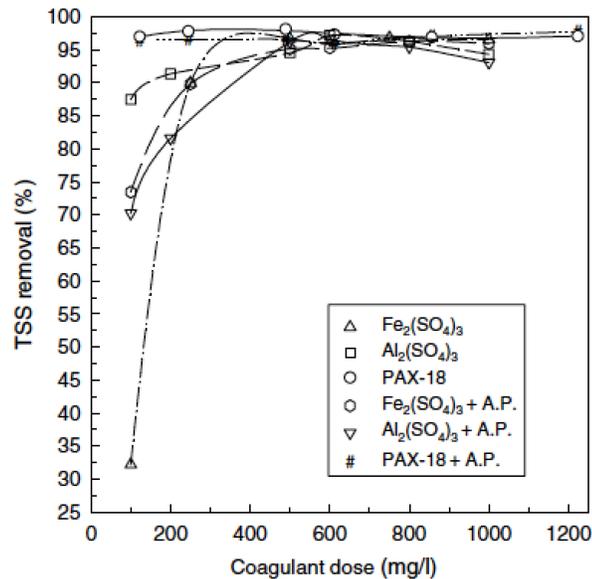


Figura 13: Porcentaje de remoción de TSS versus dosis de coagulante (floculante) [23].

A pesar del buen desempeño de la combinación de ambos agentes, PAC por sí mismo es capaz de remover más de un 85% de TSS y al añadir PAM no se ve una mejora significativa en la remoción [23].

1.5.2. Biopolímeros

Una alternativa a los polímeros sintéticos son los naturales o biopolímeros. En este caso, el concepto de *biopolímeros* se refiere a que están disponible en la naturaleza y no está relacionado con su biodegradación. Algunas de sus importantes ventajas son: inocuidad, disponibilidad abundante en la naturaleza, compatibilidad ambiental y humana [24].

Varios biopolímeros son usados en el tratamiento de agua ya sea por sí solos, como coagentes junto a otros floculantes poliméricos o sales inorgánicas, puesto que funcionan como aditivos floculantes poliméricos. Sus propiedades como agentes coagulantes en términos de eficiencia son comparables con las del alumbre. Algunos ejemplos son: alginato de sodio (SA) y quitosano (CS) [10].

Los beneficios de emplear SA o CS en la floculación son: desempeño en su mayoría independiente del pH de la suspensión, deshidratan las partículas lo que ayuda a densificar el flóculo [1], biocompatibilidad por tanto no tienen efectos adversos sobre la salud humana y además, son biodegradables. Estas dos últimas características los hacen más atractivos que los aditivos tradicionales [10].

1.5.2.1. ALGINATO DE SODIO

El alginato de sodio es una sustancia aniónica extraída de las algas pardas (quelpo – *laminariaceae*) y su aplicación más común es en la industria de alimentos como aditivo

espesante. Su peso molecular promedio es alrededor de los 3×10^5 g/mol [25]. A continuación, en la Figura 14 se muestra su unidades estructurales básicas [26]:

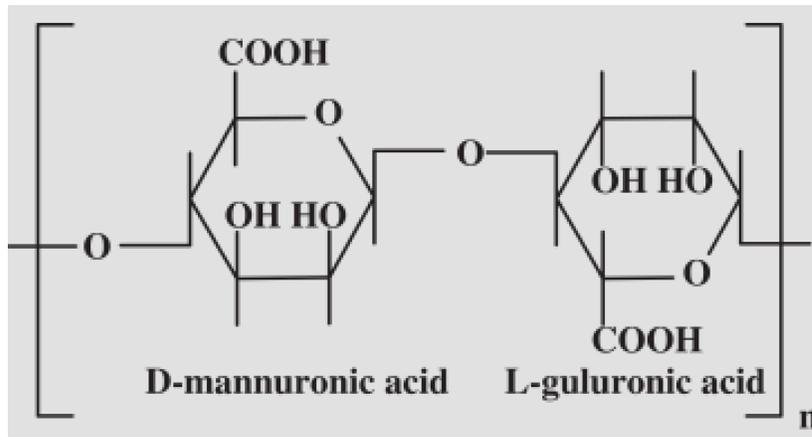


Figura 14: Unidad básica estructural del alginato de sodio [26].

Trabajos previos de Iwata [27] proponen al SA como aditivo para separaciones sólido-líquido tales como suspensiones coloidales. La técnica estudiada aprovecha su capacidad gelificante en estas suspensiones difíciles de segmentar mediante filtración. Posteriormente, sedimentan por gravitación. Este procedimiento particularmente efectivo al tratar altas concentraciones de sólidos, por ejemplo, aguas fangosas [27].

Por otro lado, investigaciones de Kawamura [10] lo plantean como coagente floculante junto a alumbre para tratar aguas superficiales naturales (*raw water* en inglés), con diferentes turbiedades (18 y 280 NTU). Los resultados son favorables para SA ya que al agregarlo en dosis bajas (0,15 y 0,8 mg/L) con alumbre se observa una disminución en la turbiedad del sobrenadante en comparación al uso sólo de alumbre (ver Figura 15). Al añadir 0,15 mg/L de SA, la turbiedad se redujo en un 20%, mientras que para 0,8 mg/L de SA el descenso fue de un 35% [10].

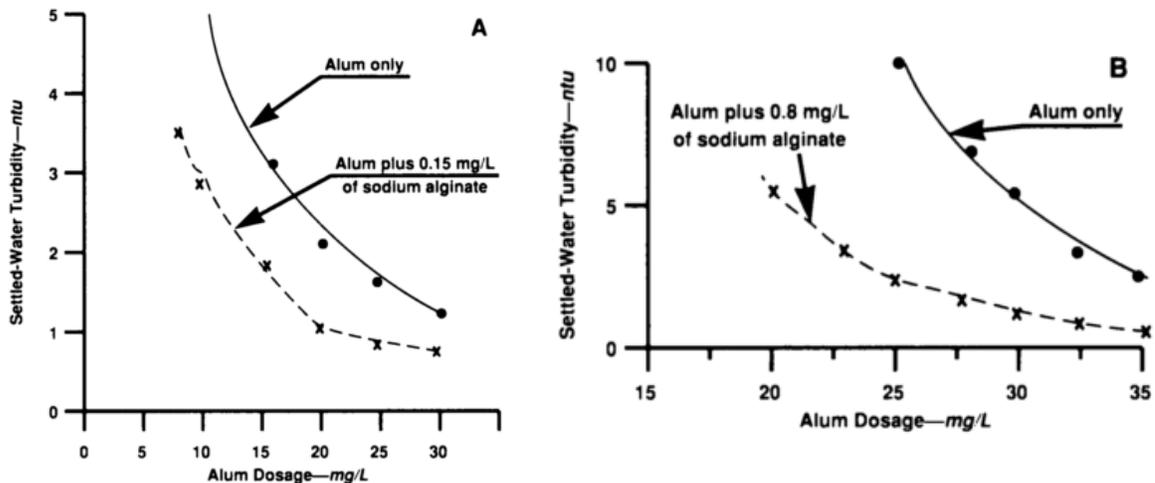


Figura 15: Turbiedad del sobrenadante al flocular A: 18 NTU y B: 280 NTU vs. Dosis de alumbre [10].

1.5.2.2. QUITOSANO

El quitosano es una sustancia catiónica que forma el esqueleto de la concha de crustáceos tales como: cangrejos, langostas y camarones. Su peso molecular varía desde 5×10^3 hasta 10^5 g/mol [28]. Este compuesto orgánico posee aplicaciones en la industria farmacéutica, elaboración de productos médicos, etc. A continuación, en la Figura 16 se muestra su unidad estructural básica [29]:

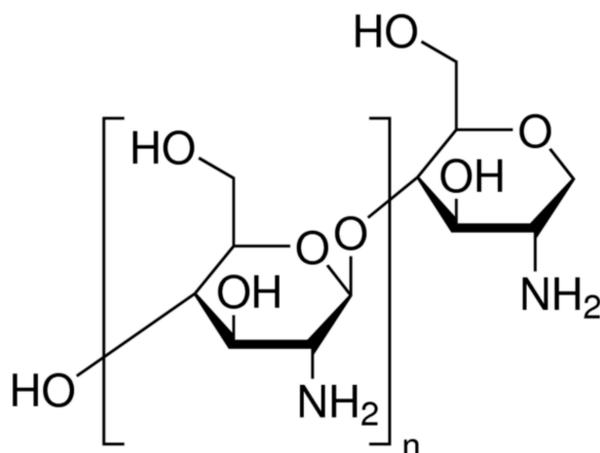


Figura 16: Unidad básica estructural del quitosano [29].

Estudios anteriores de Divakaran [30], analizan el efecto de varias dosis de CS (preparado a partir de conchas de gambas) en la floculación de suspensiones de caolinita a 2 g/L en varias turbiedades (10, 20, 40, 80 y 160 NTU), en condiciones neutras (pH = 7.5) [30]. Tal como se muestra en la Figura 17, el porcentaje de turbiedad removido máximo (mayor al 60% de remoción) se alcanza con una dosis de 1 mg/L de CS, independiente de la magnitud de la turbiedad que inicialmente posee la suspensión. El sobrenadante de estos experimentos queda con una turbiedad inferior a 10 NTU [30].

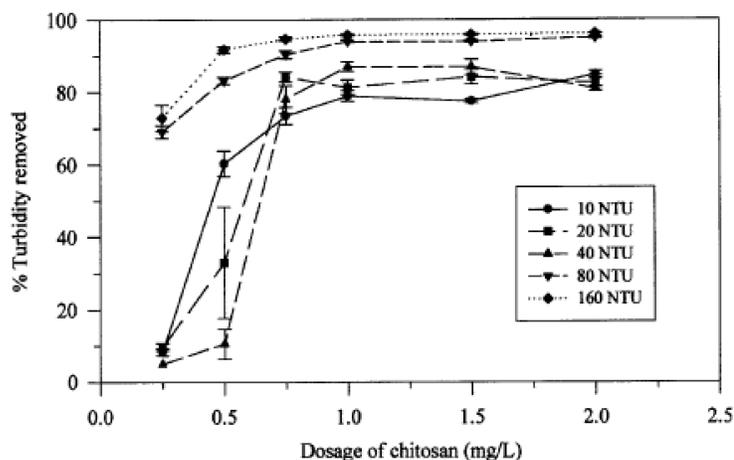


Figura 17: Efecto de la variación de dosis de quitosano [mg/L] en la remoción de la turbiedad de suspensiones de caolinita (pH = 7.5) [30].

Por otro lado, investigaciones de Kawamura [10] lo plantean como coagente floculante junto a alumbre para tratar aguas superficiales naturales (*raw water* en inglés) a 51 NTU. En la Figura 18 se observa el efecto en la turbiedad del sobrenadante que tiene la variación de dosis de alumbre en comparación a esta misma en conjunto a 0,2 mg/L de CS y también, junto a 0,2 mg/L de polímero sintético orgánico. Se logra un sobrenadante menos turbio en el sistema alumbre y CS con una reducción del 75%, mientras que en el caso de alumbre y polímero sintético orgánico disminuye en un 35% [10].

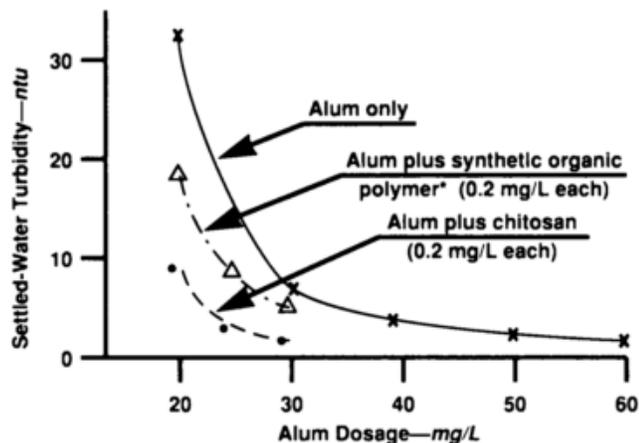


Figura 18: Turbiedad del sobrenadante al flocular 51 NTU vs. Dosis de alumbre [10].

1.6. Óxido de grafeno

El óxido de grafeno (GO) es un nanomaterial que resulta de la oxidación del grafito y es derivado del grafeno. Investigaciones ya existentes (Yang [8]) lo proponen como agente floculante en el tratamiento de aguas, dado que sus grupos funcionales con presencia de oxígeno generados por la oxidación le confieren alta dispersabilidad en solución acuosa contribuyendo a la remoción de contaminantes [11]. La característica más importante que le permiten tratar aguas es: gran área superficial, lo que permite un mayor contacto con las partículas a tratar y más sitios activos debido a la presencia de grupos funcionales [8]. Al igual que el grafeno, el GO es atómicamente fino, de dos dimensiones y conformado mayoritariamente por átomos de carbono de hibridación sp^2 entrelazados vía enlaces covalentes [31][12].

El grafeno posee importantes propiedades tales como: su gran área específica superficial ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$ [12]), alta movilidad intrínseca y elevado módulo de Young (alrededor de 1 TPa [12]). Su estructura es similar a un panal de abejas ya que es hexagonal, el cual a su vez está subdividido en dos enrejados formado por átomos de carbono unidos a través de enlaces σ . Cada carbono tiene un orbital π , esto contribuye a la deslocalización de los electrones en la red [12].

Para sintetizar GO se utilizan básicamente 3 métodos distintos: Brodie, Staudenmaier y Hummers o alguna variación de éstos. Todas estas técnicas involucran la oxidación del

grafito en varios niveles y difieren en el tipo de reactivo químico que ocupan para este fin. Por ejemplo, en Hummers se emplea permanganato de potasio (KMnO_4) [12]. El grado de oxidación afectará su estructura (Yang [32]), mientras mayor sea éste más exfoliado resultará el GO. Es decir, se pasa de una estructura formada por capas múltiples compactas a una estirada y de menor cantidad de capas [32] (ver Figura 19).

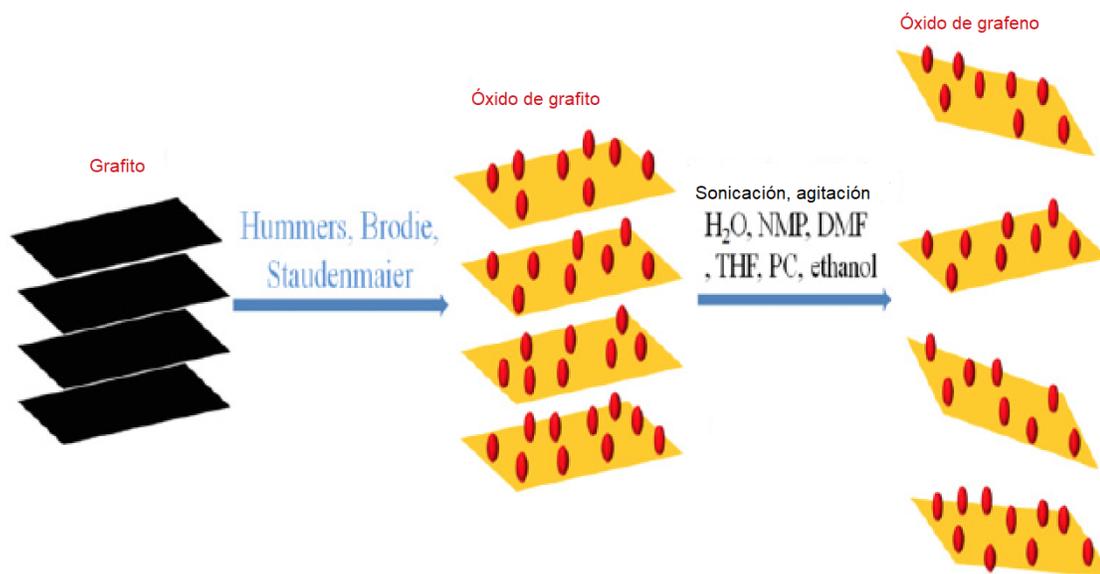


Figura 19: Esquema de la síntesis del óxido de grafeno [33].

Dado el procedimiento anterior, es que el GO se caracteriza por poseer grupos funcionales que contienen oxígeno tales como: hidroxilo, epoxi, carboxilo y carbonilo (ver Figura 20). Al ser éstos de naturaleza hidrofílica permiten su alta dispersión en varios solventes, en particular agua [12]. Adicionalmente, su área superficial específica y la disponibilidad de sitios activos debido a la presencia de grupos funcionales, lo hacen un interesante material para el tratamiento de aguas (floculación) [8].

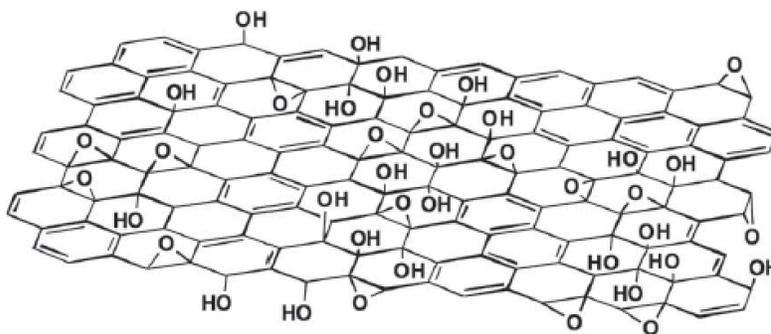


Figura 20: Estructura del óxido de grafeno (modelo de Lerf-Klinowski) [12].

Investigaciones realizadas de Yang [8] proponen mecanismos de floculación del GO y analizan su desempeño como agente floculante usando diferentes especies contaminantes presentes en aguas a tratar. Entre estas especies, sólo dos fueron

contingentes al trabajo: caolín y hematita [8]. El caolín es una arcilla en la cual predomina la presencia de caolinita (muscovita y quartz son algunos de otros posibles componentes [34]), mientras que la hematita es un mineral óxido y ambos son minerales formadores de roca [17].

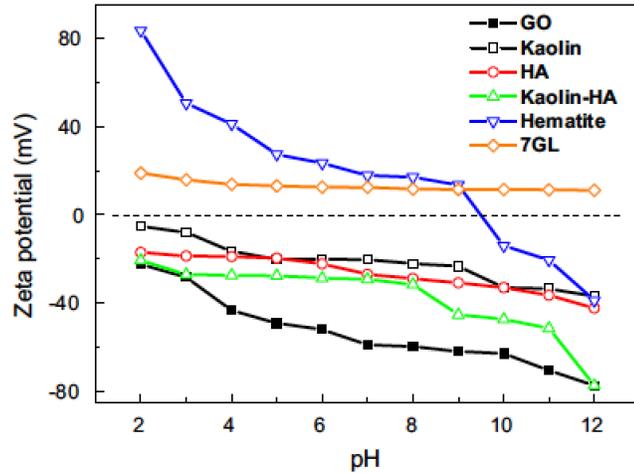


Figura 21: Potencial zeta de caolín y hematita vs. pH [8].

Al medir el potencial zeta de cada una resulta (ver Figura 21) que tanto el caolín como el GO son negativos en un amplio rango de pH, mientras que la hematita es positiva, esto afectará posteriormente al desempeño del GO como agente floculante y a su mecanismo de floculación [8].

Para estudiar el desempeño del GO, se lo compara con grafito y con cloruro de polialuminio (PAC) (agente floculante polimérico catiónico). Para la suspensión de caolín (1 g/L), el GO (dosis ≥ 6 mg/L) remueve la mayoría de sus partículas (porcentaje residual de contaminantes $< 2\%$) desempeño comparable con PAC en condiciones ácidas (pH=4) y neutras (pH=7) (ver Figura 22). Esto se debe a que hay formación de puentes de hidrógeno entre los grupos de oxígeno del GO y los hidroxilos del caolín, es decir, existe *bridging*. Además, la floculación ortocinética (de barrido) supera a la fuerza de repulsión en estos dos pH. Sin embargo, la dosis óptima es menor para PAC (4 mg/L) que para GO (8 mg/L) (ver Anexo B) [8].

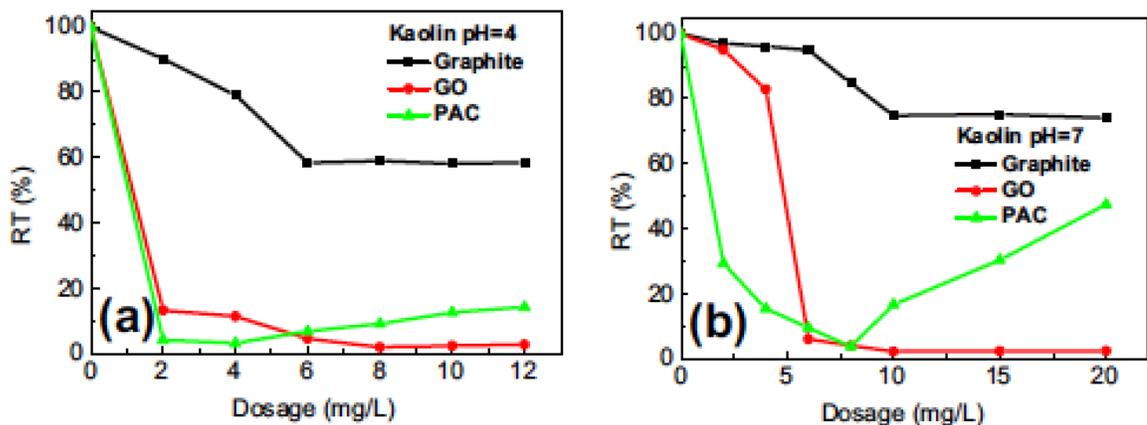


Figura 22: Porcentaje residual de material particulado vs. dosis para caolín a distintos pH (a) 4 (b) 7 [8].

En el caso de la suspensión de hematita (1 g/L), el desempeño del GO es mucho mejor que al usar PAC para los medios ácido y neutro (ver Figura 23). Su porcentaje de residuos en medio neutro es menor al 3%, mientras que para PAC es aproximadamente de un 20%. Esto se debe a la adsorción del GO negativo en la superficie positiva de la hematita (floculación electrocinética). El GO a su vez genera una capa negativa que atrae a otras partículas de hematita positivas arreglándose en una configuración plana, este fenómeno se denomina *patching* [8].

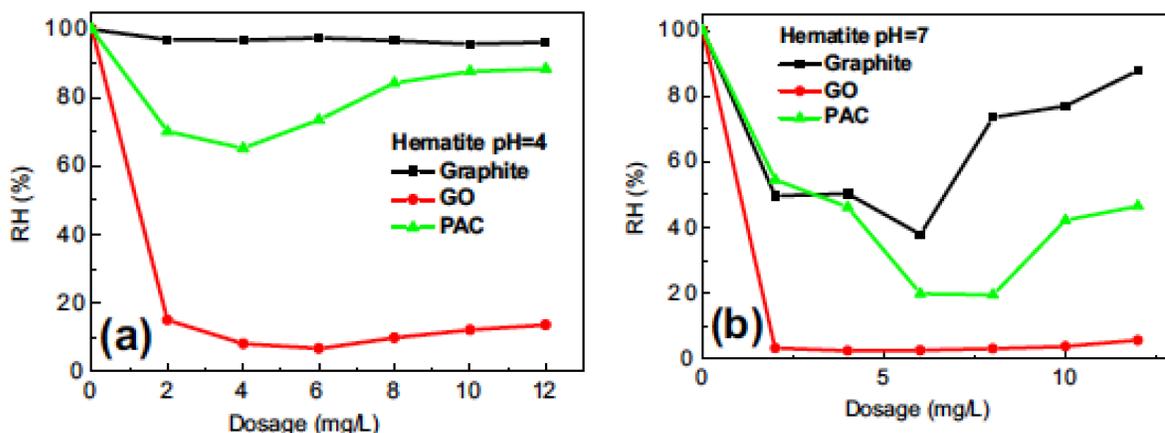


Figura 23: Porcentaje residual de material particulado vs. dosis para hematita a distintos pH (a) 4 (b) 7 [8].

Otras investigaciones (Aboubaraka [11]) plantean al GO como agente coagulante para el tratamiento de aguas. Este trabajo se basó en la remoción de turbiedad de suspensiones artificiales fabricadas con caolín (arcilla aniónica) en distintas concentraciones (turbiedad: 20 – 100 – 200 NTU) y se comparó su desempeño con el alumbre, la cual es una sal inorgánica utilizada ampliamente como agente coagulante [11].

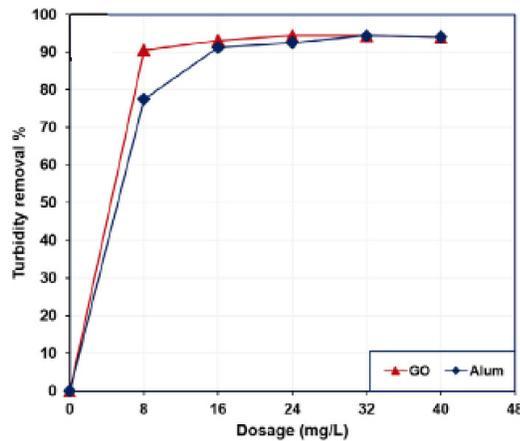


Figura 24: Efecto de la dosis de GO y alumbre sobre la remoción de turbiedad en suspensiones de caolín [11].

A partir de la Figura 24, se deduce que el porcentaje de remoción de turbiedad aumenta con la dosis de ambos agentes coagulantes hasta llegar a un óptimo (24 mg/L para el caso de GO). El GO posee un buen desempeño, incluso a bajas dosis, a la par del agente floculante tradicional (alumbre) [11].

Al variar el pH en las suspensiones de distinta concentración se observa que la remoción de turbiedad será mejor en medios ácidos y alcalinos, mientras que en pH neutro (6 – 7) la remoción es más baja (ver Figura 25). Esto se debe a que el GO es estable en suspensión y electroestáticamente negativo, lo cual previene su agregación [11].

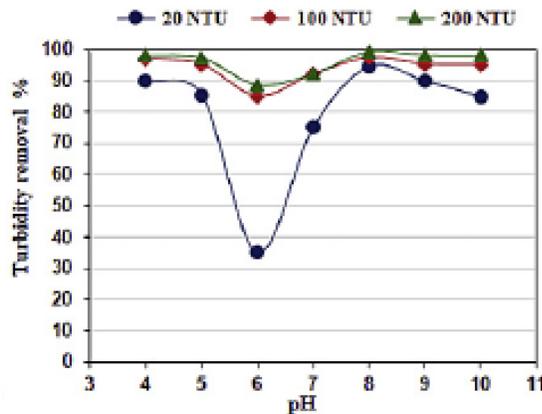


Figura 25: Remoción de turbiedad al usar GO como agente coagulante vs. pH, para suspensiones de caolín a varias turbiedades [11].

Al estar ácida la suspensión (pH= 4 – 5), se forman puentes de hidrógeno con los grupos hidroxilo de caolín. Mientras que en medio alcalino (pH= 8 – 10), el GO forma flóculos más grandes que las partículas de caolín y por tanto, habrá una floculación de barrido [11].

A modo de conclusión, en el caso de las arcillas caolinita y montmorillonita de carácter

aniónico se espera que al emplear el GO como coagente durante la floculación, este actúe vía bridging o bien por mecanismos ortocinéticos apoyando el efecto del agente polimérico. Por otro lado, para goethita de carácter catiónico se espera que ocurra una floculación electrocinética mejorando bastante el efecto del agente polimérico por sí mismo.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

Mediante pruebas de floculación experimentales, estudiar el desempeño del GO como coagente floculante, es decir, en combinación con PAM-A y el efecto del CS y SA (biopolímeros) por separado como aditivos floculantes en suspensiones acuosas de arcillas (caolinita, montmorillonita) y minerales particulados finos (goethita), presentes en los relaves chilenos.

2.2. Objetivos específicos

1. Estudiar el efecto sinérgico del GO en conjunto a PAM-A (agente floculante tradicional) para la floculación de suspensiones de caolinita, montmorillonita y goethita.
2. Estudiar el efecto de biopolímeros (CS y SA) para la floculación de suspensiones de caolinita, montmorillonita y goethita.
3. Estudiar el efecto sinérgico del GO en conjunto a biopolímeros (CS y SA) para la floculación de suspensiones de caolinita, montmorillonita y goethita.

3. MATERIALES Y METODOLOGÍA

3.1. Materiales

Los materiales ocupados en el presente trabajo corresponden a arcillas, mineral de hidróxido fino y polímeros, sin haber sido previamente purificados. Estos se muestran en la Tabla 1:

Tabla 1: Materiales para el trabajo experimental.

Material	Procedencia	Código
Caolinita	Sigma-Aldrich	1318-74-7
Montmorillonita k10	Sigma-Aldrich	1318-93-0
Goethita	Sigma-Aldrich	20344-49-4
Quitosano	Sigma-Aldrich	448877
Alginato de sodio	Sigma-Aldrich	900538-3

Poliacrilamida aniónica	SNF Chile S.A.	SNF 704
------------------------------------	----------------	---------

Adicionalmente, se utilizó óxido de grafeno ya sintetizado mediante un método [35] que se explica en la sección de metodología experimental.

3.2. Equipos

Para medir la variación de tamaño de partículas al agregar los agentes floculantes, se usó un equipo FBRM Mettler – Toledo (por sus siglas en inglés *focused beam reflectance measurement*). Este instrumento se inserta directamente en el proceso durante la agitación y registra los cambios de tamaño en el tiempo. La sonda debe ser posicionada con cuidado en la suspensión, de tal modo que las partículas puedan fluir con facilidad a una distancia cercana de la ventana, la cual las examina. Este aparato consta de un haz de luz láser (*focused beam*) que lo atraviesa y escanea las partículas por medio de su ventana (ver Figura 26) [36].

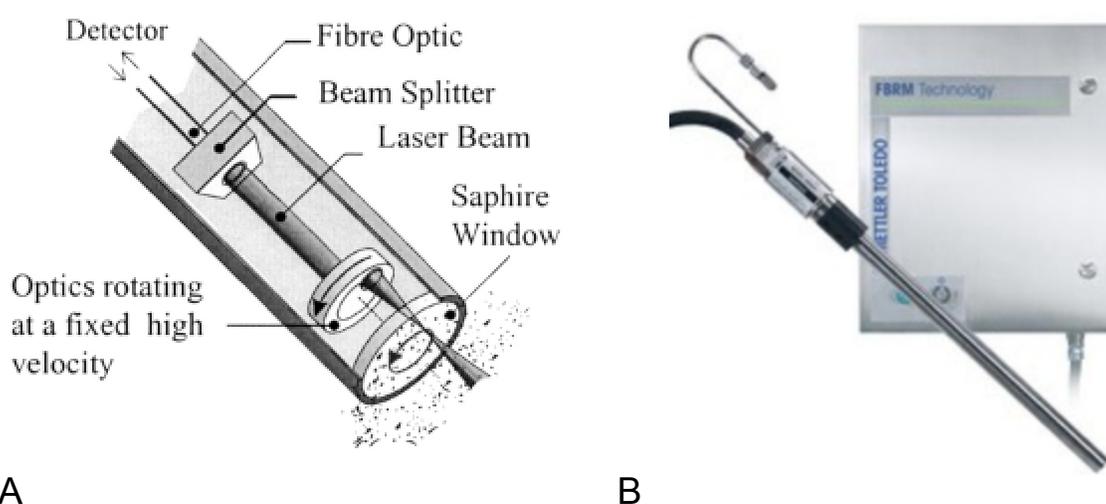


Figura 26: A) Esquema interno de la sonda del equipo FBRM [36]. B) Equipo FBRM Mettler – Toledo.

Este escaneo provoca que las partículas devuelvan su reflexión del haz al detector, el cual las cuenta y dependiendo de la duración de cada pulso será estimada la longitud de su cuerda, definida como la longitud del tramo reflejado. El tiempo de cada pulso es multiplicado por la velocidad de escaneo para calcular la distancia que atraviesa a cada partícula (longitud de cuerda en μm). Luego, el programa computacional conectado a la sonda arroja una distribución de longitud de cuerda registrada a lo largo del proceso. En otras palabras, para un determinado tiempo el sistema cuenta el número de partículas caracterizado por cierto largo de cuerda estándar (tamaño de cada canal) [36].

Para medir la turbiedad del sobrenadante una vez floculada la suspensión, se usó un espectroscómetro UV-visible Rayleigh 1601 (ver Figura 27). Este instrumento hace pasar

un haz de láser a través de pequeñas celdas plásticas (cubetas) que contienen la solución que se quiere medir. Una parte de este haz es reflejado por la solución, otra es absorbido por las partículas en suspensión (absorbancia) y una última fracción es transmitida a través de la solución (tramitancia) [37]. El programa computacional detecta la absorbancia en función de longitud de onda (λ [nm]). Dado que a una longitud de onda menor a 450 nm es donde hay mayor identificación para las arcillas y sedimentos de suelo y de acuerdo a las mediciones experimentales realizadas con este equipo, es que se escoge 300 nm como parámetro para registrar la absorbancia de los distintos sobrenadantes [38]. A menor absorbancia a 300 nm, habrán menos partículas en suspensión absorbiendo la luz incidente y por lo tanto, el sobrenadante será más claro. Además, se puede realizar una curva de calibración con una solución de concentración conocida y su absorbancia a cierta λ , la cual permite estimar la concentración dependiendo del valor de la absorbancia. A partir de la absorbancia se puede estimar la tramitancia por medio de la siguiente expresión matemática (1) [39]:

$$\text{Tramitancia} := \frac{1}{e^{\text{Absorbancia}}} \quad (1)$$

Mientras mayor sea el valor de la tramitancia, una fracción más grande de luz atraviesa la muestra, lo cual implica más claridad del sobrenadante.



Figura 27: Espectroscómetro UV-visible Rayleigh 1601.

3.3. Metodología experimental

3.3.1. SÍNTESIS GO

En un vaso precipitado de 1 L se agregan 250 ml de ácido sulfúrico a 95%, 5 g de grafito y 5 g de NaNO_3 mientras se agita vigorosamente en baño de hielo durante 30 minutos para dispersar los sólidos. Una vez que acaba la agitación, se adicionan 0,75 g de KMnO_4 cada 6 minutos (30 g en 4 h,) manteniendo la mezcla en el baño de hielo. La adición lenta se realiza para evitar la formación de aglomerados y el aumento de la temperatura al ser una reacción de oxidación (exotérmica). Al finalizar la incorporación de los 30 g de KMnO_4 , se retira el vaso del baño de hielo y se traspa a una placa calefactora con agitación, en donde se agita vigorosamente por 30 minutos a 50 °C. En esta etapa se lleva a cabo la reacción principal de oxidación del grafito. Posteriormente,

se trasvasija la mezcla a un vaso precipitado de 2 L con 500 ml de agua destilada. Durante este proceso, se debe mantener la agitación para permitir una buena disipación del calor generado. La mezcla se agita por 30 minutos más a 95 °C. En esta fase se genera hidratación y una reacción secundaria de oxidación del GO [35].

A partir de esta síntesis, se obtiene un barro concentrado (GO) en el fondo del vaso y un sobrenadante claro. El sobrenadante es desechado, mientras que el barro es lavado con 400 ml de ácido clorhídrico a 16% mediante filtración al vacío. El material filtrado (torta) es dispersado en un vaso precipitado de 2 L con 1 L de agua destilada, la cual se deja sedimentar durante 48 h. Este barro es nuevamente lavado con el mismo procedimiento anterior pero utilizando agua destilada esta vez, hasta que el líquido del filtrado alcance un pH neutro (pH = 7). Finalmente, el sólido recuperado es secado durante 24 h en una estufa a 60° C y luego, en vacío a 110° C por 5 h más [35].

3.3.2. ENSAYOS DE FLOCULACIÓN CON PAM-A

Antes de comenzar es necesario preparar tanto la solución de GO como la de PAM-A. Para preparar 200 ml de solución a 1 g/L de GO, por ejemplo, se pesan 0,2 g de GO previamente secado y molido. Este polvo se adiciona a 200 ml de agua destilada, se agita manualmente y sonica con un ultrasonificador durante 15 minutos, operación que es repetida antes de usar esta solución. Mientras que para preparar la solución a 0,25 g/L de PAM-A, primero se hace una solución madre a 2,5 g/L. Se pesan 0,625 g de polímero en un matraz de aforo de 250 ml y se humedecen con etanol. Luego, se agrega agua destilada hasta el aforo y se agita con un agitador magnético durante 24 h. Finalmente, se diluyen 25 ml de solución madre en 250 ml de agua destilada.

Para los experimentos realizados con el equipo FBRM, las suspensiones de todos los minerales particulados se prepararon al 2%. En un vaso precipitado se tienen 300 ml de agua destilada y se agregan 6 g de mineral. Esta mezcla es agitada con una varilla de vidrio hasta que el material quede suspendido y homogéneo. Posteriormente, el vaso precipitado es introducido bajo el agitador de hélices cortantes anexado a la sonda del equipo FBRM, tal como se muestra en la Figura 28. El agitador está configurado para revolver a 150 rpm durante toda la prueba. Una vez que inicia la medición, orden dada en el software del equipo, se dejan pasar 2 minutos para que se estabilice el sistema. Inmediatamente después de ese tiempo, se agrega primero la solución a 1 g/L de GO si correspondiese (ver dosis en Tabla 2) y luego, 600 µl de solución a 0,25 g/L de PAM-A (equivalente a 25 gramos de floculante por tonelada de arcilla [g/ton]) con una micropipeta. El tiempo total de la medición es de 7 minutos.



Figura 28: Montaje experimental para las pruebas realizadas con el equipo FBRM.

Tabla 2: Dosis de solución a 1 g/L de GO para suspensiones de minerales finos al 2% (300 ml).

Razón GO/PAM-A en peso [g/g]	Dosis de solución 1 g/L de GO [μl]
0,5	75
1	150
2	300

Una vez obtenidos los resultados mediante el software del equipo, se procesan los datos mediante una planilla de Excel. Se seleccionan el tiempo inicial y 6 minutos después, así se tiene una referencia del tamaño original de las partículas para compararlas con los agregados formados a los 6 minutos de floculación. A fin de conseguir la fracción en masa de finos (10 – 100 μm) y de gruesos (> 100 μm) que generan los agentes floculantes en cada tiempo, es que se debe ocupar la siguiente ecuación (2):

$$f_i(t) \approx \frac{x^i f_0(t)}{\sum_{j=1}^{100} x^j f_0(t)} \quad i = 3 \quad (2)$$

Donde f_0 es la frecuencia de cierto canal para un tiempo de medición dado y j es la cantidad total de canales que mide el instrumento. Por lo tanto, f_0 representa cuántas partículas hay de un tamaño específico con respecto al total de partículas medidas para cierto tiempo y es igual al número de cuentas (dato del software) de cierto canal para un tiempo particular dividido entre la suma del total de cuentas para ese mismo tiempo. El factor x es el tamaño promedio de cada canal. Por lo tanto, para obtener la fracción en masa de cada tamaño de canal en cierto tiempo, habrá que multiplicar la frecuencia de éste por el volumen de la partícula (x^3). Dado estos valores, se genera un gráfico de la

frecuencia o fracción en masa de cada tamaño de canal para el tiempo inicial y después de 6 minutos, con esto se observa el aumento de los gruesos al flocular.

Para las experiencias realizadas con el espectroscómetro UV-visible, se prepararon suspensiones de los distintos minerales finos al 2% en peso. En un vaso precipitado con 150 ml de agua destilada se añaden 3 g de minerales y se agita con una varilla de vidrio hasta obtener una suspensión homogénea. Dependiendo del tipo de prueba experimental, se agrega la dosis correspondiente de solución a 1 g/L de GO (ver Tabla 2) y luego, 300 μ l de solución a 0,25 g/L de PAM-A. Ambos aditivos se incorporan con ayuda de una varilla de vidrio y se deja actuar sin intervención durante 90 segundos. Inmediatamente después, el sobrenadante es extraído y es dispuesto en las cubetas para ser medido. A partir de estos datos, se escoge una longitud de onda (300 nm [38]) para comparar la absorbancia de los diferentes sistemas de floculación y se grafican en barras. Notar que se descuenta la presencia de partículas de GO en los sobrenadantes, lo cual implica que las absorbancias graficadas son sólo generadas por la presencia de minerales finos. Mientras menor sea el valor de la absorbancia, habrán menos partículas suspendidas en el sobrenadante y por ende, este será más claro. A modo de complementar estos gráficos, se realizan curvas de calibración para caolinita y montmorillonita. Se mide la absorbancia para suspensiones de ambas arcillas a 1 g/L y 2 g/L y considerando su valor a 300 nm se dibuja la línea de tendencia. Utilizando cada ecuación se estima la concentración de arcillas en el sobrenadante, lo que permite calcular un porcentaje de remoción del agente floculante.

3.3.3. ENSAYOS DE FLOCULACIÓN CON BIOPOLÍMEROS

Antes de iniciar las pruebas de floculación con los biopolímeros, se hicieron las soluciones de cada uno: 0,25 g/L alginato de sodio (SA) y 10 mg/ml quitosano (CS). La solución de SA se preparó disolviéndolo en agua destilada. Para la solución de CS, se disponen 98 ml de agua desionizada en un vaso precipitado de 1 L, se agregan 2 ml de ácido acético al 2% y 1 g de CS. La mezcla se agita con un agitador magnético durante 24 h.

Los experimentos hechos con SA fueron bajo el equipo FBRM. Suspensiones de caolinita y montmorillonita preparadas al 2% (6 g en 300 ml de agua destilada) fueron floculadas con 600 μ l de solución a 0,25 g/L de SA (25 g/ton). Las condiciones de tiempo y procesamiento de datos son análogas a las pruebas hechas para el agente tradicional (PAM-A).

Para las floculaciones realizadas con CS, también se utilizó el equipo FBRM. Suspensiones de los 3 minerales finos fueron preparadas al 2%, 6 g de éstos en 300 ml de agua destilada. Las dosis de CS (25, 50, 100 y 400 [g/ton]) fueron añadidas con una micropipeta a los 2 minutos después de iniciada la prueba. Al igual que en los casos previos, duró 7 minutos y la agitación fue a 150 rpm. Estas mismas pruebas se realizaron mediante el espectroscómetro UV-visible con exactamente las mismas concentraciones de CS ya señaladas, en las cuales la técnica empleada fue idéntica a la utilizada para el agente floculante tradicional (PAM-A). Por último, se hicieron otros experimentos medidos sólo con espectroscopía en los que se incorporó el GO como

coagente. En primer lugar, se lo añadió en conjunto a dosis iguales al agente tradicional de CS (25 g/ton) en razones de 0,5, 1 y 2 con respecto al peso del biopolímero. En segunda instancia, fue adicionado junto a dosis altas de CS (400 g/ton) en las mismas razones efectuadas para 25 g/ton (ver dosis específicas de GO en Tabla 3). Finalmente, sólo para caolinita se hizo el estudio anterior (GO como coagente de CS) para varias cantidades tanto de CS como de GO tal como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 3: Dosis de solución a 1 g/L de GO en conjunto a 400 g/ton CS para flocular suspensiones de minerales finos al 2%.

Razón GO/CS en peso [g/g]	Dosis de solución 1 g/L de GO [ml]
0,5	0,6
1	1,2
2	2,4

Tabla 4: Dosis variables de CS y GO para flocular suspensiones de caolinita al 2%.

Dosis de GO [g/ton]	Dosis de CS [g/ton]
2500	50
2500	100
1000	100

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. Estudio de floculación mediante GO y PAM-A

El primer objetivo fue estudiar el efecto de añadir GO a una floculación realizada con PAM-A, por lo tanto todas las pruebas constan con el punto de referencia de la suspensión floculada solamente con este agente polimérico. Se analizó la floculación en sí vía el equipo FBRM, el cual mide el cambio de tamaño de flóculo en función del tiempo. Para este trabajo, se considera el tiempo inicial previo a agregar los agentes y el tiempo final (6 minutos después) posterior a añadir el GO y PAM-A en las dosis correspondientes. Adicionalmente, se investigó la turbiedad del sobrenadante una vez realizada la floculación, a través de un espectroscómetro UV-visible. Ambas pruebas fueron llevadas a cabo en suspensiones de caolinita, montmorillonita o goethita al 2%.

4.1.1. CAOLINITA (aniónica)

Al estudiar el proceso de floculación mediante el equipo FBRM para suspensiones de caolinita al 2% utilizando una dosis de 25 g/ton de PAM-A hay un aumento del tamaño de flóculo con respecto al tiempo inicial, tal como se muestra en la Figura 29, es decir, para longitudes de canal más grandes ($> 100 \mu\text{m}$), hay una mayor fracción en masa f_3 . Consecuentemente este polímero floclula caolinita, siendo la generalidad de los agregados formados de un tamaño promedio de $342 \mu\text{m}$ mayor al tamaño inicial de las partículas de caolinita de $61 \mu\text{m}$. Este tamaño de flóculo de $342 \mu\text{m}$ es superior al reportado por Nasser [19] ya que, en igualdad de condiciones experimentales, el diámetro promedio de sus flóculos fue de $184 \mu\text{m}$ [19]. Sin embargo, se debe considerar que ambos fueron estimados con procedimientos distintos, uno es el promedio de ciertos tamaños de cuerda registrados a determinado tiempo y el otro es el diámetro del flóculo (d_A) calculado a partir de la velocidad de sedimentación, siendo este parámetro el medido. Respecto a la incorporación de GO que se muestra también en la Figura 29, se mantiene el aumento del tamaño de flóculo en comparación al tiempo inicial. Sin embargo, entre las distintas razones en peso de GO no hay cambios considerables en la magnitud del agregado formado.

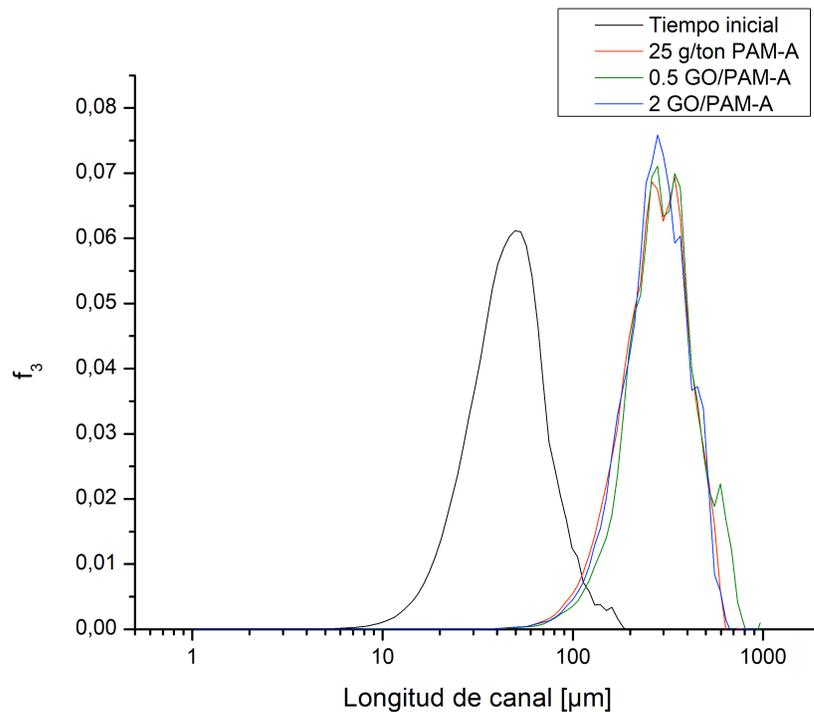


Figura 29: Fracción en masa de los distintos tamaños de partículas (canal) para caolinita al 2% floculada con 25 g/ton de PAM-A y 0.5, 1, 2 razones en peso de GO respecto a PAM-A.

Una vez ocurrida la floculación, se mide la turbiedad del sobrenadante mediante espectroscopía UV-visible. A partir de la medición de absorbancia hecha por el equipo, se estima la tramitancia, la cual a cierta longitud de onda (300 nm [38]) es un parámetro comparable para las diferentes pruebas. Esta medición se realiza con el sobrenadante, el cual es extraído de la suspensión pasado 90 segundos posterior a la incorporación de todos los aditivos correspondientes. En la Figura 30, se observa que el PAM-A aumenta la tramitancia de manera estadísticamente significativa al reducir las partículas remanentes en el sobrenadante tal como se espera de un agente floculante ampliamente utilizado en la industria [1]. El aumento de tramitancia entre la caolinita que sedimenta sola (2% C) y el sobrenadante de la suspensión en la que sólo se agregó 25 g/ton de PAM-A (0 GO/PAM-A) es de un 50%, es decir, el floculante comercial contribuye en este porcentaje. En estudios previos (Nasser [19]) la disminución de la turbiedad efecto del PAM-A, en iguales condiciones experimentales, es de un 90%. Si bien esta cifra es mayor respecto a los resultados de este trabajo, hay que considerar que la comparación no es totalmente semejante ya que en ese estudio la suspensión inicial de caolinita no se deja sedimentar [19].

Al agregar el doble de GO en peso en conjunto a PAM-A (2 GO/PAM-A) ocurre un aumento de la tramitancia estadísticamente significativa con respecto al caso de utilizar sólo PAM-A. La presencia de GO en dicha razón, aumenta la posibilidad de que las partículas formen agregados y así, disminuyen las partículas residuales del sobrenadante. Dada la naturaleza electroestática negativa del GO y la carga superficial negativa de la caolinita, se descarta una floculación electrocinética o coagulación. Entonces, gracias a la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos de oxígeno

del GO y los hidroxilos de la caolinita es que el GO es adsorbido en la superficie de la caolinita, ocurriendo *bridging* [8]. Al ir precipitando los agregados generados entre el GO y la caolinita son arrastrados por los flóculos formados por PAM-A ya que éstos, debido a su alto peso molecular [22], serán de mayor tamaño y abiertos [19]. A este fenómeno se lo conoce como floculación ortocinética. Pese a que el PAM-A es aniónico al igual que el GO, un aumento en su dosis no tendrá este mismo efecto. Añadir más cantidad de este polímero que la recomendada afectará la reología de la suspensión aumentando su viscosidad y densidad, lo cual consecuentemente disminuye la velocidad de sedimentación de los flóculos y por tanto, para un tiempo determinado será más turbio el sobrenadante [16].

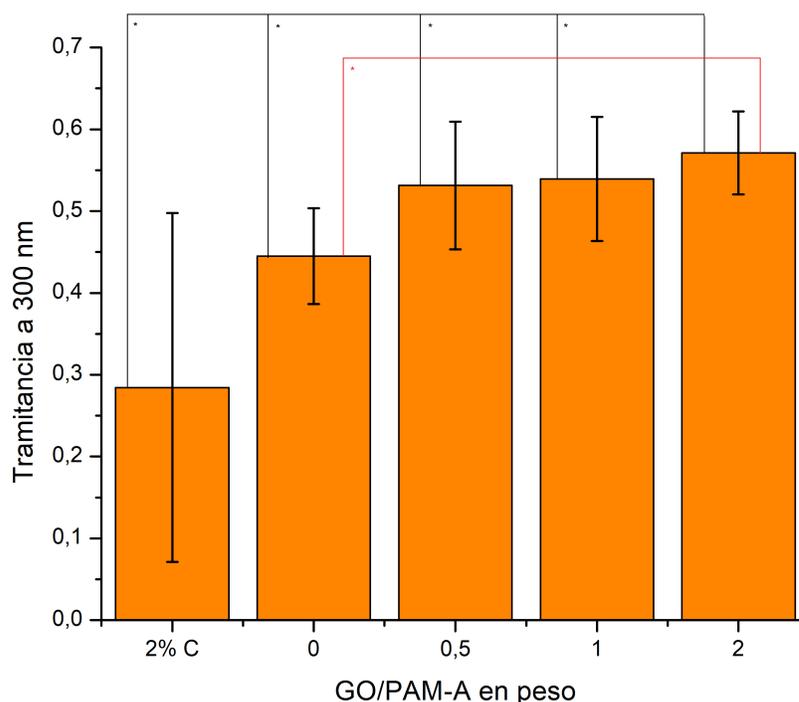


Figura 30: Transmitancia del sobrenadante al flocular suspensiones de caolinita al 2% (2% C) con 25 g/ton de PAM-A (0 GO/PAM-A) y 0.5, 1, 2 razones en peso de GO respecto a PAM-A. (*) Diferencia significativa estadísticamente con $p < 0,05$. La línea negra indica la diferencia entre 2% C y cada muestra anexa a la ramificación de ésta.

4.1.2. MONTMORILLONITA

Al estudiar el proceso de floculación mediante el equipo FBRM para suspensiones de montmorillonita al 2% utilizando una dosis de 25 g/ton de PAM-A hay un aumento del tamaño de flóculo con respecto al tiempo inicial, tal como se muestra en la Figura 31, es decir, para longitudes de canal más grandes ($> 100 \mu\text{m}$), hay una mayor fracción en masa f_3 . En efecto, PAM-A flocula montmorillonita siendo la generalidad de los agregados formados de un tamaño promedio de $242 \mu\text{m}$ mayor al tamaño inicial de las partículas de montmorillonita de $75 \mu\text{m}$. Sin embargo, al igual que para la arcilla anterior, al incorporar GO no hay variación en el tamaño de los flóculos, sólo permanece el aumento con respecto al tiempo inicial otorgado por el aditivo tradicional.

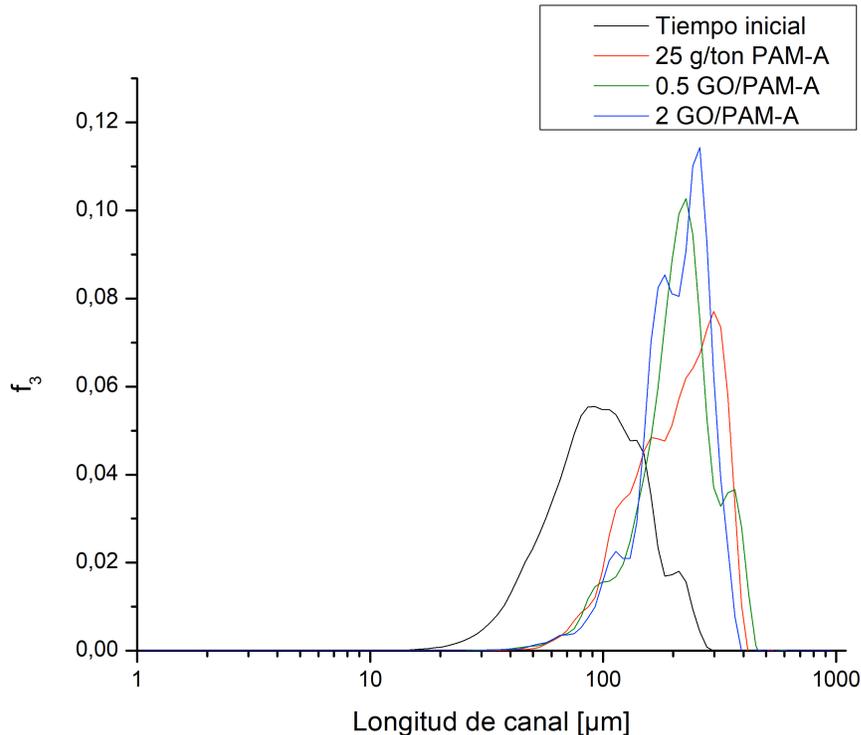


Figura 31: Fracción en masa de los distintos tamaños de partículas (canal) para montmorillonita al 2% floculada con 25 g/ton de PAM-A y 0,5, 1, 2 razones en peso de GO respecto a PAM-A.

Análogamente a la arcilla anterior, posterior a la floculación se midió la turbiedad del sobrenadante vía espectroscopía UV-visible. La Figura 32 muestra que el PAM-A aumenta la transmitancia significativamente al reducirse las partículas remanentes en el sobrenadante. Al agregar la mitad de GO con respecto a PAM-A en peso (0,5 GO/PAM-A), se observa un leve aumento de la transmitancia en comparación al caso en que se utilizó sólo PAM-A pero no es estadísticamente significativo, por lo tanto se lo adjudica a errores experimentales. Luego, al añadir GO en razón 1:1 (1 GO/PAM-A) disminuye considerablemente la transmitancia. También, al compararlo con 2 GO/PAM-A es significativamente menor. Esto ocurre debido a que al agregar solamente GO en la dosis correspondiente para 1 GO/PAM-A (25 g/ton GO) hay un aumento en la absorbancia a 300 nm [20], y por consiguiente una disminución en la transmitancia, con respecto a la cantidad de GO necesarias en 0,5 y 2 GO/PAM-A. La absorbancia registrada sólo para GO en la dosis equivalente a 1 GO/PAM-A es de 0,009, mientras que para los otros dos casos es de 0,008 y 0,002 (dosis equivalentes a 0,5 y 2 GO/PAM-A, respectivamente). En síntesis, el sistema floculado por PAM-A funciona, sin embargo el adicionar GO es indiferente ya que no mejora este proceso. Dada su naturaleza electroestática negativa y la carga superficial negativa de la montmorillonita, se descarta la posibilidad de una floculación electrocinética o coagulación. Entonces, se espera *bridging* al igual que en caolinita ya que ambas son arcillas aniónicas. Sin embargo, en el caso de caolinita se forman puentes de hidrógeno entre los grupos de oxígeno del GO y sus grupos hidroxilo presentes en sus capas tetraédricas externas, adsorbiéndose el GO en la superficie de esta arcilla y así se logra floculación. Los

grupos hidroxilo en la montmorillonita se encuentran en sus capas intermedias octaédricas, lo cual obstaculiza la formación de puentes con GO y por tanto, no hay adsorción de éste ni mejora en la floculación al ser adicionado al sistema.

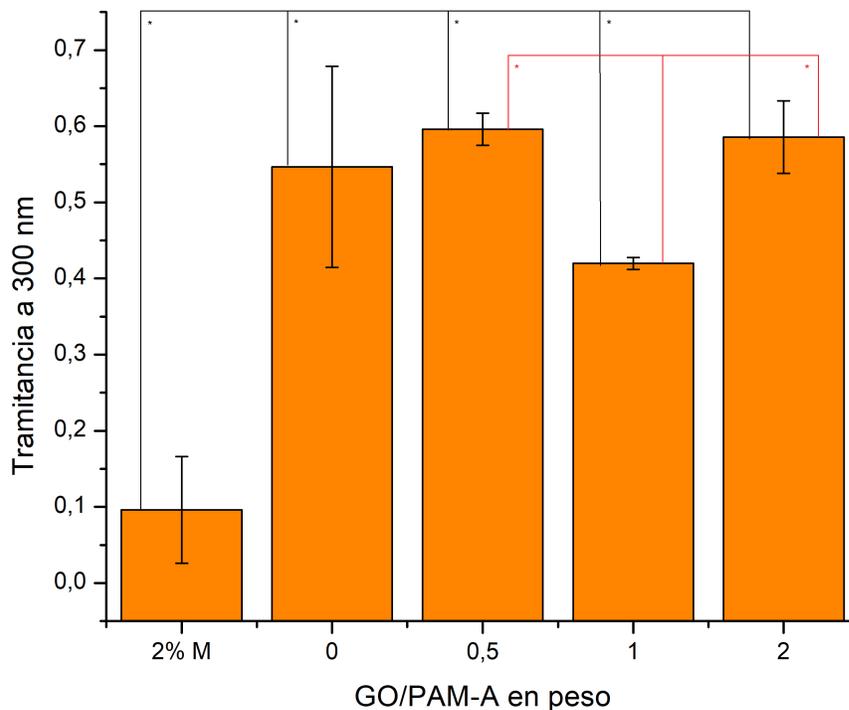


Figura 32: Transmitancia del sobrenadante al flocular suspensiones de montmorillonita al 2% (2% M) con 25 g/ton de PAM-A (0 GO/PAM-A) y 0.5, 1, 2 razones en peso de GO respecto a PAM-A. (*) Diferencia significativa estadísticamente con $p < 0,05$. La línea negra indica las diferencias de 2% M.

4.1.3. GOETHITA

Al estudiar el proceso de floculación mediante el equipo FBRM para suspensiones de goethita al 2% utilizando una dosis de 25 g/ton de PAM-A hay un aumento del tamaño de flóculo con respecto al tiempo inicial, tal como se muestra en la Figura 33, es decir, para longitudes de canal más grandes ($> 100 \mu\text{m}$), hay una mayor fracción en masa f_3 . Coherentemente, PAM-A flocula goethita siendo la generalidad de los agregados formados de un tamaño promedio de $298 \mu\text{m}$ mayor al tamaño inicial de las partículas de goethita de $106 \mu\text{m}$. Respecto a la incorporación de GO, se observa que continúa la existencia de flóculos ($> 100 \mu\text{m}$) formados por el agente tradicional. Adicionalmente, las curvas que involucran GO se acercan más a la del tiempo inicial, esto implica que el GO inhibe la acción del polímero.

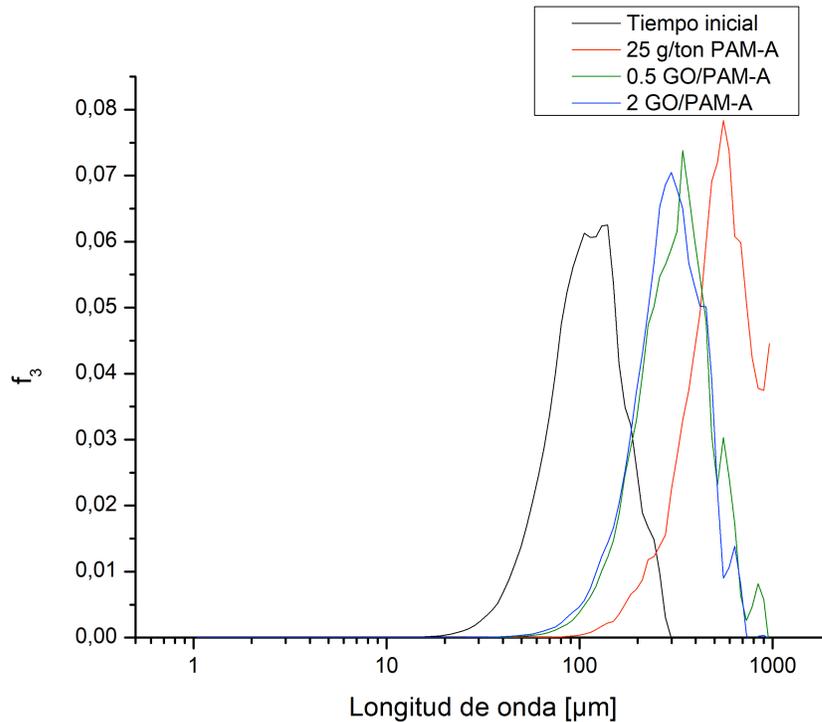


Figura 33: Fracción en masa de los distintos tamaños de partículas (canal) para goethita al 2% floculada con 25 g/ton de PAM-A y 0.5, 1, 2 razones en peso de GO respecto a PAM-A.

Para goethita, también se midió la turbiedad del sobrenadante vía espectroscopía UV-visible. A partir de la Figura 34 se deduce que sucede algo similar al caso de las arcillas, en particular montmorillonita. Existe un aumento de la transmitancia estadísticamente al agregar el agente floculante tradicional PAM-A, es decir, se reduce la turbiedad del sobrenadante considerablemente. A pesar de que la goethita es opuesta en carga a las arcillas, este aditivo logra flocularla. Esto se debe a un mecanismo que incluye floculación electrocinética y *bridging*. La atracción electrostática entre la goethita positiva y el polímero aniónico permite que al ser adsorbido haya neutralización de carga y provoca desestabilización. Luego, la cadena polimérica actúa como puente entre las partículas formando los flóculos [16]. La razón de la disminución de la transmitancia al añadir GO en razón 1:1 (1 GO/PAM-A) es que al agregar solamente GO en la dosis correspondiente para 1 GO/PAM-A (25 g/ton GO) hay un aumento en la absorbancia a 300 nm [20] con respecto a la cantidad de GO necesarias en 0,5 y 2 GO/PAM-A, es decir, es característico del GO y no está relacionado con la goethita remanente en el sobrenadante. Por lo tanto, el GO no tiene efecto como coagente floculante en estas pruebas.

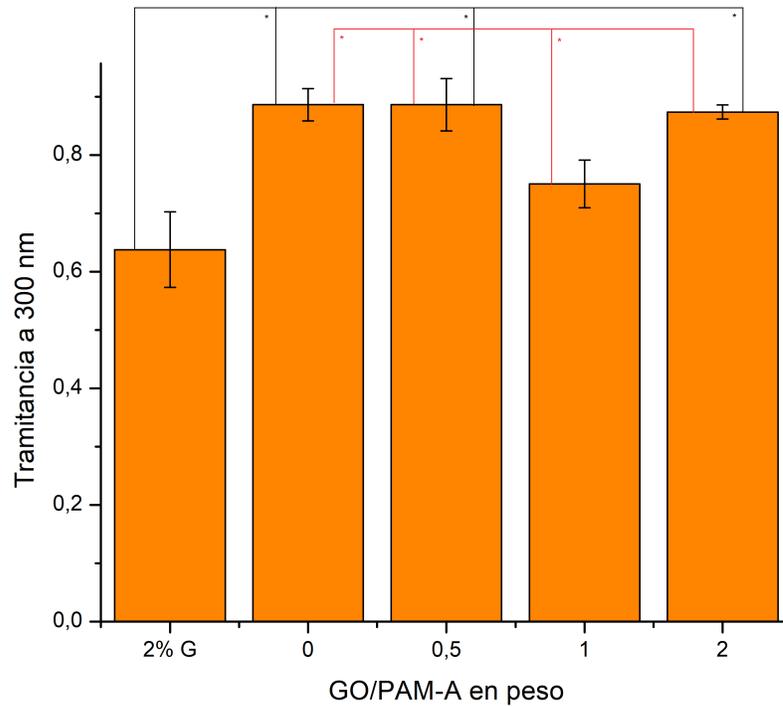


Figura 34: Tramitancia del sobrenadante al flocular suspensiones de goethita al 2% (2% G) con 25 g/ton de PAM-A (0 GO/PAM-A) y 0.5, 1, 2 razones en peso de GO respecto a PAM-A. (*) Diferencia significativa estadísticamente con $p < 0,05$. La línea negra indica las diferencias de 2% G, mientras que la roja las de 1 GO/PAM-A.

4.2. Estudio de floculación mediante biopolímeros

El segundo y tercer objetivo están relacionados con hacer pruebas de floculación empleando algún biopolímero, ya sea SA o bien CS. Inicialmente se investigó el desempeño de cada biopolímero por sí mismo en la floculación de arcillas y goethita, así conocer sus capacidades de flocular y estimar sus dosis requeridas. A fin de realizar lo anterior, se hicieron pruebas con el equipo FBRM para comprobar la formación de los agregados. Además, para CS se midió turbiedad del sobrenadante en el espectroscómetro UV-visible. En segunda instancia, se añade GO a las suspensiones y se mide turbiedad con espectroscopía UV-visible con el propósito de analizar su efecto sinérgico.

4.2.1. Alginato de sodio

4.2.1.1. CAOLINITA

Para este biopolímero, se analizó la floculación utilizando el equipo FBRM para suspensiones de caolinita al 2% utilizando una dosis de 25 g/ton de SA. Al observar la Figura 35 se deduce que el SA no logra flocular la caolinita ya que no hay un aumento del tamaño de las partículas. Es decir, no hay formación de flóculos. La principal razón de

lo anterior es que el SA funciona como un agente gelificante y si bien existen investigaciones de Iwata [27] que verifican su uso en separaciones sólido-líquido, éstas remarcan su efectividad a altas concentraciones de sólidos (barro) [27].

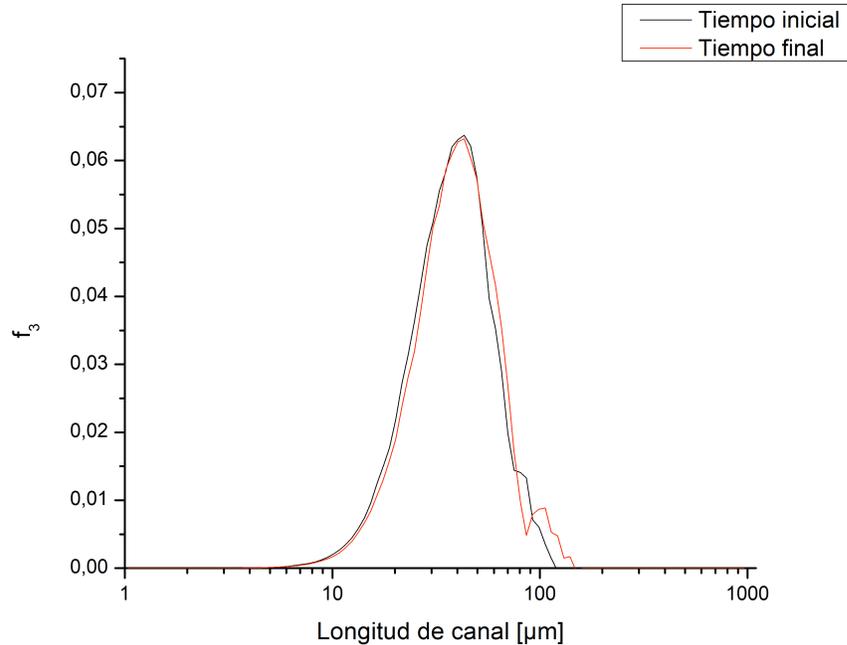


Figura 35: Fracción en masa de los distintos tamaños de partículas (canal) para caolinita al 2% floculada con 25 g/ton de SA.

El efecto cualitativo que tuvo agregar SA a la suspensión de caolinita fue espesar la suspensión, esto obstaculizó la sedimentación de cualquier partícula provocando la ausencia de un sobrenadante. Razón por la cual no se hicieron pruebas con espectroscopía UV-visible.

4.2.1.2. MONTMORILLONITA

De manera similar a la caolinita, se realizaron pruebas de floculación a través del equipo FBRM para suspensiones de montmorillonita al 2% con una dosis de 25 g/ton de SA. Los resultados de éstas se muestran en la Figura 36. Al igual que para la arcilla previa no hay efecto del SA sobre la floculación de montmorillonita debido a las causas ya mencionadas para caolinita. Cualitativamente, también se ve un espesamiento de la suspensión al agregar SA.

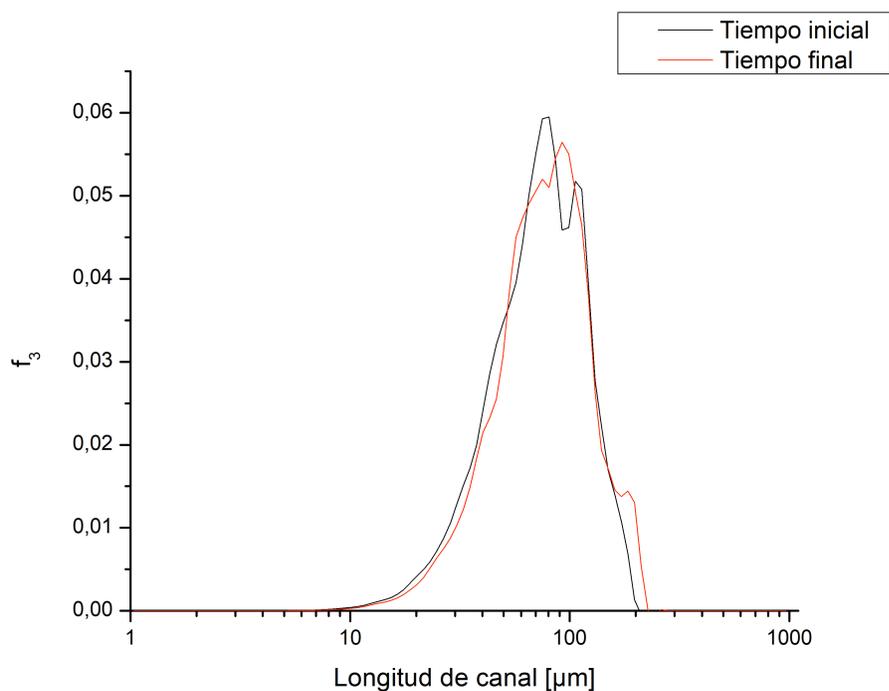


Figura 36: Fracción en masa de los distintos tamaños de partículas (canal) para caolinita al 2% floculada con 25 g/ton de SA.

4.2.2. Quitosano

4.2.2.1. CAOLINITA

Se midió con el equipo FBRM suspensiones al 2% de caolinita con dosis de 25, 50, 100 y 400 g/ton de CS. La Figura 37 muestra los resultados de dichas mediciones. Al emplear dosis similares al agente floculante tradicional (25 g/ton PAM-A), no hay cambio trascendente en el tamaño de partículas con respecto al tiempo inicial, esto indica que no se logra flocular. Sin embargo, al ir aumentando la dosis de CS también crecen los agregados hasta llegar al caso de 400 g/ton, en donde hay un desempeño muy parecido al PAM-A. De acuerdo a trabajos previos de Divakaran [30], la dosis óptima de CS (preparado a partir de conchas de gambas) para flocular suspensiones de caolinita a 2 g/L es de 1 mg por litro de suspensión en igualdad de condiciones (pH = 7.5), esto es equivalente a tratar 1 tonelada de caolinita con 500 g de CS. Por lo tanto, es esperable que recién a 400 g/ton se vea efecto comparable a agentes floculantes tradicionales como lo es el PAM-A. También se reporta que el tamaño de los flóculos alcanza una mayor magnitud en suspensiones más concentradas como lo es en este caso (20 g/L), lo cual explica el hecho de que antes de llegar a los 500 g/ton de CS se vean agregados de mayor envergadura [30].

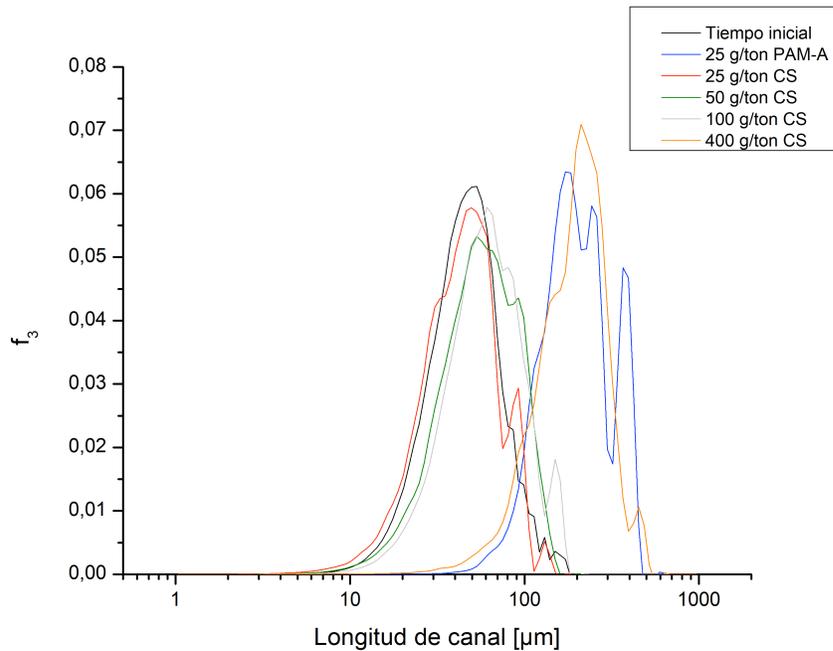


Figura 37: Fracción en masa de los distintos tamaños de partículas (canal) para caolinita al 2% floculada con varias dosis de CS.

Por otra parte, se usó el espectroscómetro UV-visible para medir la turbiedad del sobrenadante de pruebas idénticas en condiciones a las recién señaladas. La Figura 38 las muestra y se incluye la transmitancia de la suspensión floculada con 25 g/ton de PAM-A a modo de referencia. En este gráfico hay un aumento significativo de la transmitancia para dosis de CS sobre 50 g/ton, es decir, se obtiene un sobrenadante más claro ya que ocurre floculación a partir de dicha dosis. Entre 25 g/ton de PAM-A y 400 g/ton de CS hay una diferencia importante estadísticamente, hay un aumento en la transmitancia que favorece a esta dosis de CS lo cual refleja un notorio mejor desempeño para este caso. Estos resultados complementan los obtenidos a partir del análisis con el equipo FBRM.

Se concluye que el CS logra flocular la caolinita en las condiciones experimentales mencionadas. Dado que este aditivo tiene carga contraria a la arcilla (positiva), actúa neutralizando su carga y vía mecanismo ortocinético [16]. La dosis de CS requerida para la floculación debe ser mayor a la del agente tradicional, lo cual ocurre por su menor peso molecular. El PAM-A posee mayor peso molecular ($> 10^6$ g/mol [22]) que el CS ($10^3 - 10^5$ g/mol [28]), por lo tanto forma estructuras más grandes capaces de abarcar más partículas con menos dosis [19]. Mientras que para el CS se hace necesario agregar más cantidad para alcanzar un buen desempeño.

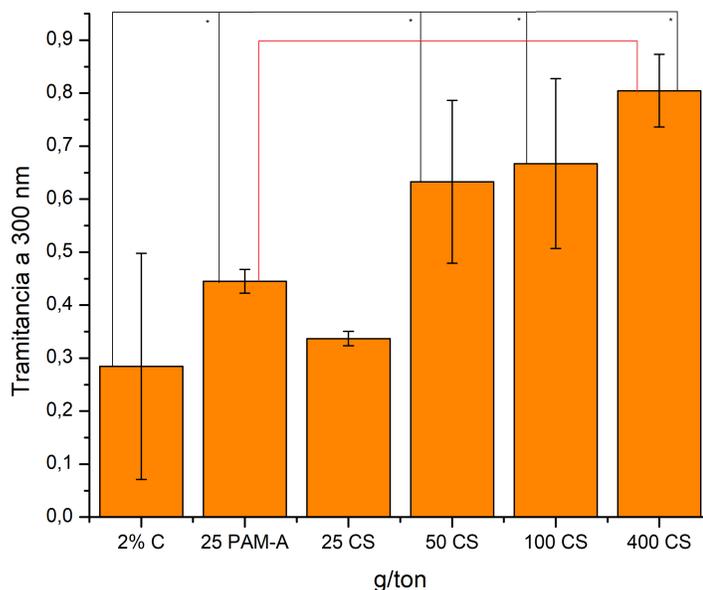


Figura 38: Tramitancia del sobrenadante al flocular suspensiones de caolinita al 2% (2% C) con 25, 50 100 y 400 g/ton de CS. (*) Diferencia significativa estadísticamente con $p < 0,05$. La línea negra indica las diferencias de 2% C.

Dado que se logra flocular caolinita con CS, se adiciona GO como coagente en dosis de 25 g/ton y 400 g/ton de CS. En la Figura 39 (25 g/ton CS), se observa que no hay diferencias significativas estadísticamente en ningún caso. Esto implica que no hay efecto sinérgico del GO y que la dosis de 25 g/ton no reduce lo suficiente la arcilla remanente en el sobrenadante, coherente con el primer resultado (Figura 38).

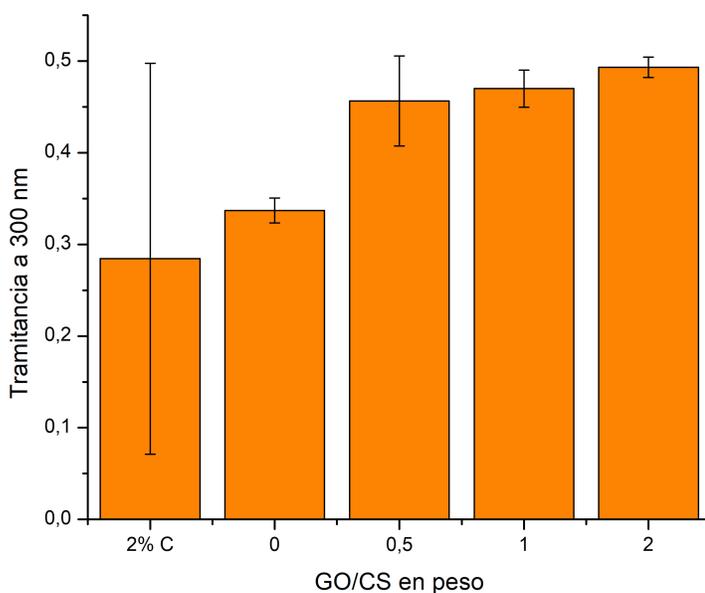


Figura 39: Tramitancia del sobrenadante al flocular suspensiones de caolinita al 2% (2% C) con 25 g/ton de CS y 0.5, 1, 2 razones en peso de GO respecto a CS. (*) Diferencia significativa estadísticamente con $p < 0,05$.

El caso de 400 g/ton de CS se aprecia en la Figura 40, donde la diferencia significativa estadística indica que esta dosis de CS sí es capaz de descender la cantidad de caolinita remanente del sobrenadante, ya que es mayor su tramitancia al agregarla. Por lo tanto, se verifica el hecho de que dosis altas el CS flocula [30]. Sin embargo, el GO como su coagente no ejerce ninguna alteración trascendente en la turbiedad ya que no hay un aumento estadísticamente relevante en la tramitancia, idéntica a la circunstancia de 25 g/ton CS.

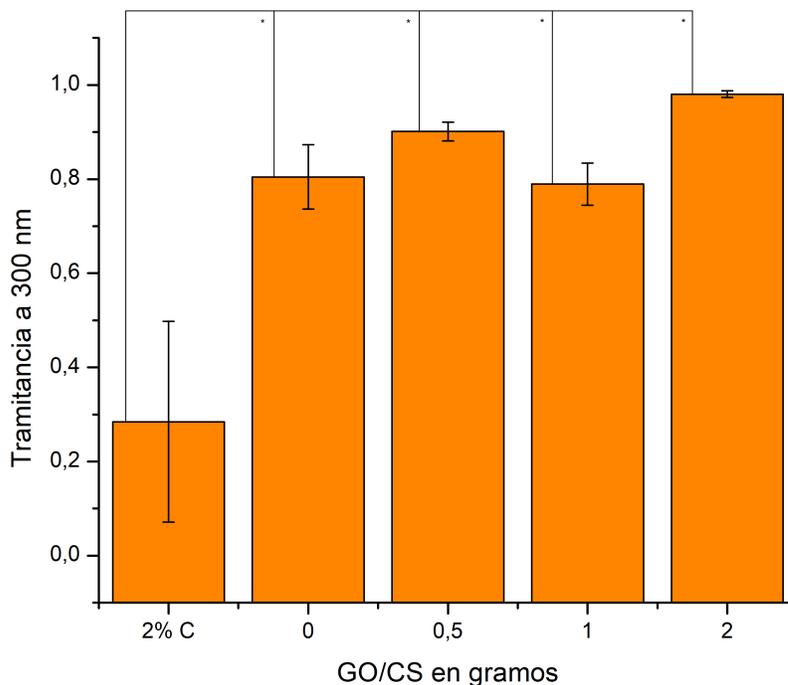


Figura 40: Tramitancia del sobrenadante al floccular suspensiones de caolinita al 2% (2% C) con 400 g/ton de CS y 0.5, 1, 2 razones en peso de GO respecto a CS. (*) Diferencia significativa estadísticamente con $p < 0,05$.

En adición a las pruebas estándar de GO y CS, se hicieron otras en las cuales las dosis de GO son mayores. En los primeros experimentos (400 g/ton CS y GO), la máxima dosis ocupada de GO fue de 800 g/ton (2 GO/CS). Mientras que en estas experiencias, se utilizaron 1000 g/ton y 2500 g/ton de GO con el objetivo de probar el efecto sinérgico del GO a muy altas dosis. La Figura 41 muestra estas mediciones, pese que al complementar tanto 50 como 100 g/ton CS con altas dosis de GO aumenta la tramitancia disminuyendo la turbiedad del sobrenadante, no es estadísticamente significativo y por lo tanto, concuerda con la conclusión anterior respecto al GO.

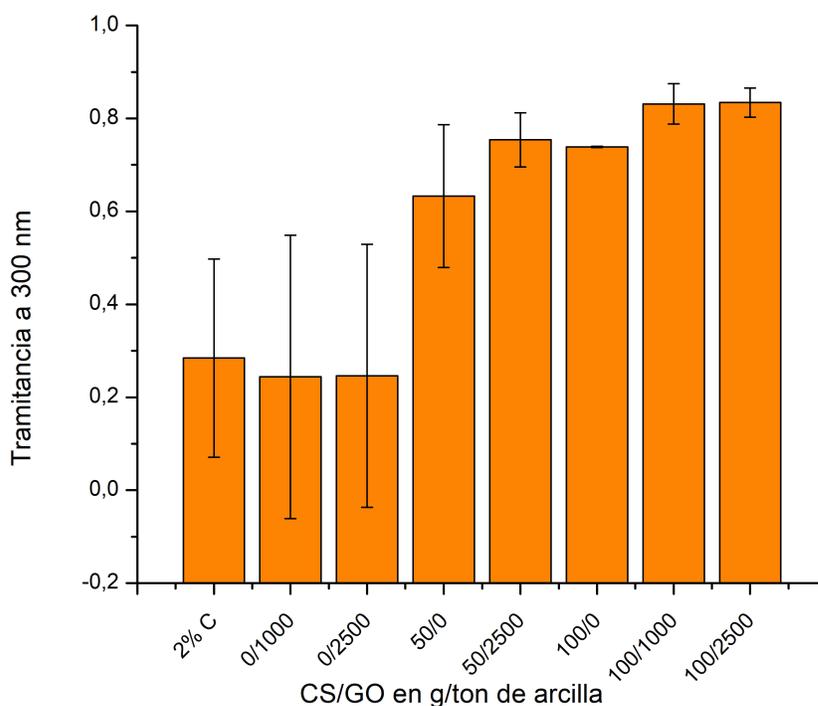


Figura 41: Tramitancia del sobrenadante al flocular suspensiones de caolinita al 2% (2% C) con varias dosis de CS (50 y 100 g/ton) y distintas dosis de GO (1000 y 2500 g/ton). (*) Diferencia significativa estadísticamente con $p < 0,05$.

4.2.2.2. MONTMORILLONITA

Se midió con el equipo FBRM suspensiones al 2% de montmorillonita con dosis de 25, 50, 100 y 400 g/ton de CS. La Figura 42 muestra que incluso a la dosis máxima de CS (400 g/ton) no hay cambios en el tamaño de la partícula con respecto al tiempo inicial. Es decir, a partir de estas mediciones el CS no funcionaría para flocular montmorillonita, lo cual es opuesto a lo esperado ya que la montmorillonita es una arcilla que se comporta de igual forma que la caolinita en términos electroestáticos.

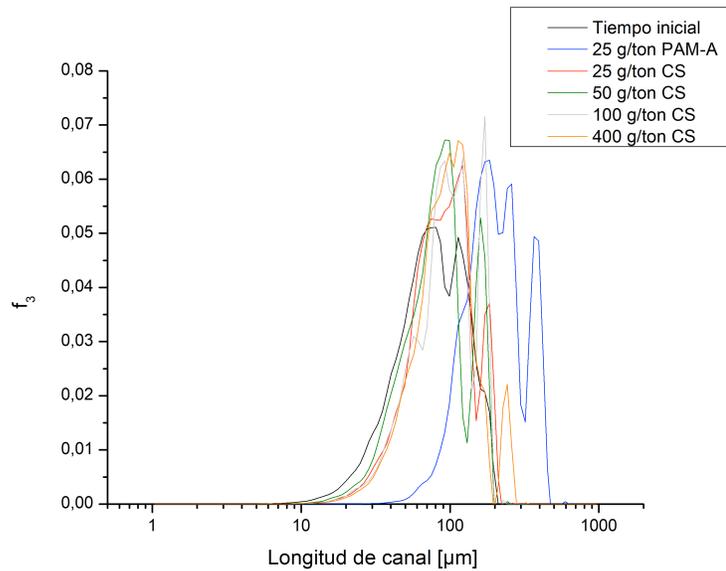


Figura 42: Fracción en masa de los distintos tamaños de partículas (canal) para montmorillonita al 2% flocculada con varias dosis de CS.

Análogamente a la arcilla previa, se usa el espectroscómeto UV-visible para medir la turbiedad del sobrenadante de estas pruebas. De la Figura 43 se deduce que el CS logra reducir significativamente la turbiedad, es decir, funciona como agente flocculante para la montmorillonita. Al aumentar la dosis de CS, aumenta la tramitancia con respecto al caso sin aditivo (2% M) y por ende, aumenta la claridad del sobrenadante. A pesar de que el resultado anterior dado por el equipo FBRM (Figura 42) indica que no se forman flóculos de tamaño importante al agregar CS, sí se logra desestabilización de partículas vía mecanismo electrocinético (CS y montmorillonita poseen cargas opuestas) y arrastran a las partículas (floculación ortocinética), generando así un aumento de la tramitancia (sobrenadante más claro) [16]. Sin embargo, sólo a altas dosis de CS (400 g/ton) se logra un resultado similar al del polímero, debido a la diferencia de pesos moleculares como previamente se mencionó.

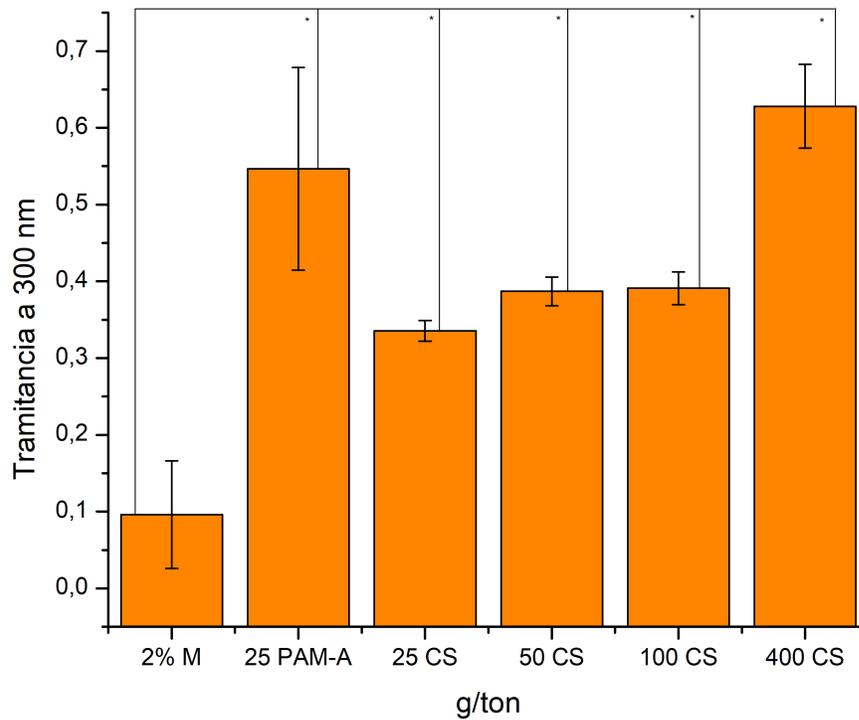


Figura 43: Tramitancia del sobrenadante al flocular suspensiones de montmorillonita al 2% (2% M) con 25, 50 100 y 400 g/ton de CS. (*) Diferencia significativa estadísticamente con $p < 0,05$.

Entonces, como el CS flocula montmorillonita se adiciona GO como coagente en dosis de 25 g/ton y 400 g/ton de CS. Los resultados para 25 g/ton de CS se aprecian en la Figura 44, en donde no hay diferencias significativas estadísticamente en ningún caso. Esto implica que no hay efecto sinérgico del GO y que la dosis de 25 g/ton no reduce lo suficiente la arcilla remanente en el sobrenadante.

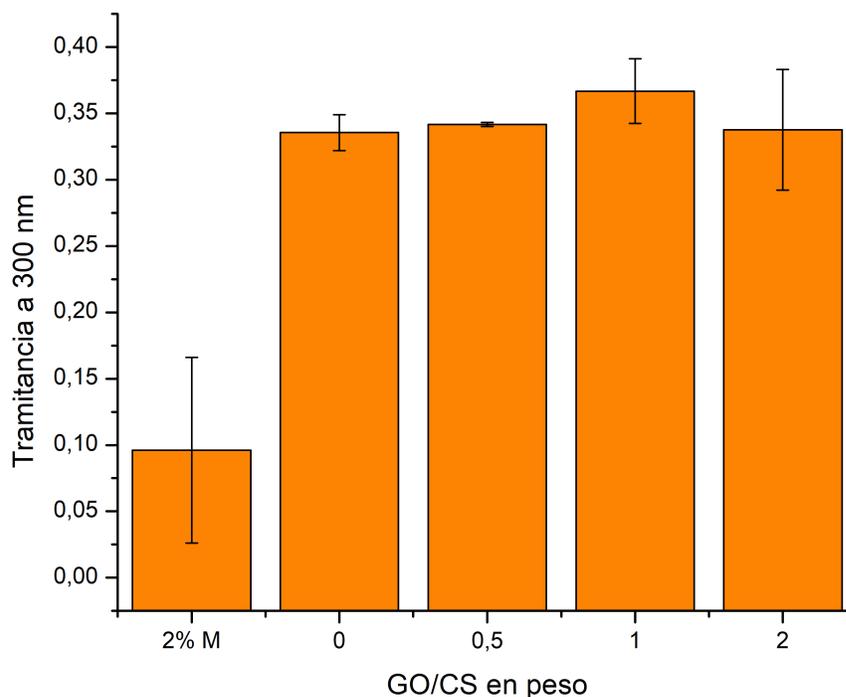


Figura 44: Tramitancia del sobrenadante al flocular suspensiones de montmorillonita al 2% (2% M) con 25 g/ton de CS y 0.5, 1, 2 razones en peso de GO respecto a CS. (*) Diferencia significativa estadísticamente con $p < 0,05$.

Para 400 g/ton de CS se obtienen los resultados que se presentan en la Figura 45. Se observa diferencia estadística significativa entre la montmorillonita sola y las demás pruebas, debido a la presencia de CS a alta dosis. En otras palabras, se verifica el hecho de que el CS a alta concentración es capaz de flocular esta arcilla. Sin embargo, al usar GO como coagente nuevamente no se aprecia ninguna variación considerable y por lo tanto, éste no tiene relevancia para flocular en conjunto a CS en suspensiones de montmorillonita.

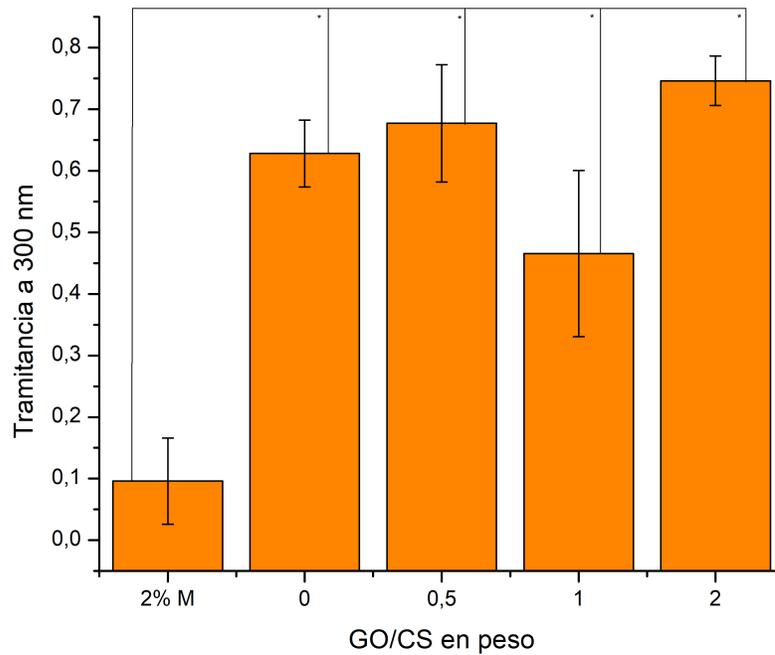


Figura 45: Transmitancia del sobrenadante al flocular suspensiones de montmorillonita al 2% (2% M) con 400 g/ton de CS y 0.5, 1, 2 razones en peso de GO respecto a CS. (*) Diferencia significativa estadísticamente con $p < 0,05$.

4.2.2.3. GOETHITA

Mediante el equipo FBRM, se midieron suspensiones al 2% de goethita con dosis de 25, 50, 100 y 400 g/ton de CS. Similarmente a montmorillonita, los resultados mostrados en la Figura 46 implican que no hay floculación de goethita utilizando CS. Al agregarlo en distintas dosis, el tamaño de las partículas no cambia con respecto al tiempo inicial y difiere a los tamaños de flóculos encontrados al emplear PAM-A, el cual funciona como se vio en mediciones previas.

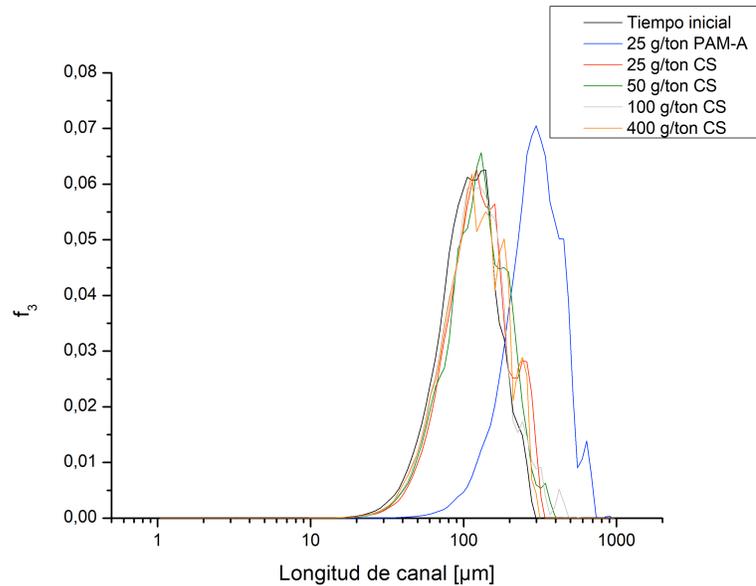


Figura 46: Fracción en masa de los distintos tamaños de partículas (canal) para goethita al 2% floculada con varias dosis de CS.

A modo de complementar los análisis otorgados por el equipo FBRM, es que se usa el espectroscómetro UV-visible para medir la turbiedad del sobrenadante de estas pruebas. A partir de la Figura 47 se puede concluir que el CS no flocula la goethita confirmando lo deducido del equipo FBRM. Hay una diferencia significativa estadística entre la suspensión con sólo goethita y las 3 primeras pruebas en las que se añadió CS, sin embargo, la tramitancia decrece con respecto al mineral puro. Por lo tanto, el CS no flocula a la goethita y además, inhibe su sedimentación por sí misma ya que el sobrenadante está más turbio. El mal desempeño de este biopolímero se debe principalmente a su carga electrostática positiva, idéntica a la de goethita. Este factor no permite que haya neutralización de carga y por ende, las partículas siguen estables obstaculizando su caída natural [16]. Notar que entre la suspensión sin agente (2% G) y aquella que posee 400 g/ton no hay un cambio estadístico, es decir, al aumentar la dosis de este aditivo se logra conseguir el mismo efecto natural en la precipitación de partículas.

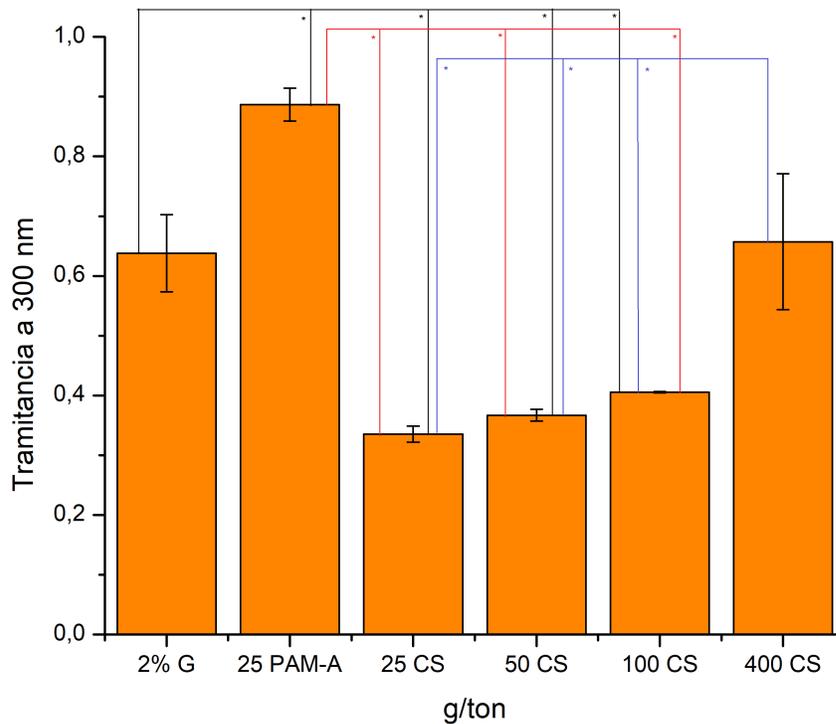


Figura 47: Tramitancia del sobrenadante al flocular suspensiones de goethita al 2% (2% G) con 25, 50 100 y 400 g/ton de CS. (*) Diferencia significativa estadísticamente con $p < 0,05$. La línea negra indica las diferencias de 2% G, mientras que la roja las de 25 g/ton PAM-A y la azul las de 400 g/ton CS.

Tal como para las arcillas precedentes, se prueba el GO como coagente del CS (400 g/ton), a través de mediciones en la turbiedad del sobrenadante. La Figura 48 muestra estos resultados, en los cuales no se distingue ningún cambio trascendental estadístico. Por consiguiente, adicionar GO a una floculación realizada con CS para suspensiones de goethita es indiferente. Asimismo, se vuelve a comprobar que incluso a concentraciones altas de CS (400 g/ton) no hay floculación al nuevamente no aumentar la tramitancia de forma considerable estadísticamente entre la muestra sin floculante (2% G) y la que posee solamente CS.

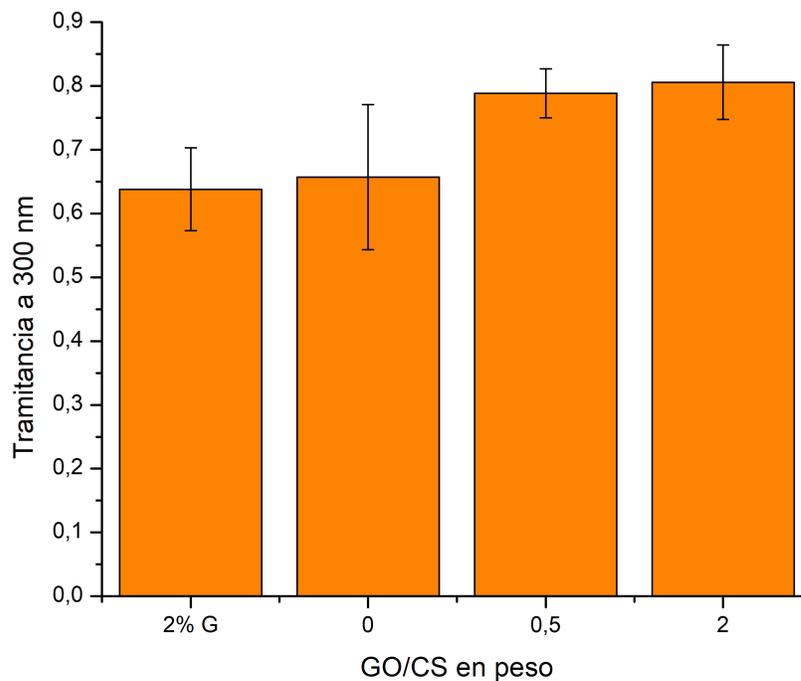


Figura 48: Tramitancia del sobrenadante al flocular suspensiones de goethita al 2% (2% G) con 400 g/ton de CS y 0.5, 1, 2 razones en peso de GO respecto a CS. (*) Diferencia significativa estadísticamente con $p < 0,05$.

4.3. Desempeño de los agentes floculantes

Para ambas arcillas trabajadas, se comparó el porcentaje de remoción de los diferentes agentes floculantes empleados en estos experimentos. El porcentaje de remoción indica qué parte del total de los sólidos presentes inicialmente (2% en peso con respecto al agua) es capaz de extraer el aditivo por medio de la formación de flóculos y su precipitación. La idea de enseñar este gráfico es discernir entre los sistemas de floculación estudiados.

4.3.1. CAOLINITA

A partir de la Figura 49, se deduce que el CS a altas dosis (400 g/ton) es el agente floculante que tiene el mejor desempeño para tratar esta arcilla (95,5%). Notar que no hay diferencia significativa entre 2 GO/CS* y CS*. Luego, el sistema 2 GO/PAM-A posee el siguiente mayor valor para remover caolinita con un 95,2%. En estudios previos Nasser [19], se reportó una disminución del 90% de la turbiedad (de 400 NTU a 40 NTU) para suspensiones de caolinita al 2% utilizando PAM-A en iguales condiciones experimentales, por lo tanto, los presentes resultados concuerdan con lo ya encontrado en investigaciones [19]. Es importante la variación no trascendental entre 2 GO/CS y PAM-A ya que implicará que el CS tiene una ejecución parecida al agente tradicional, a misma dosis.

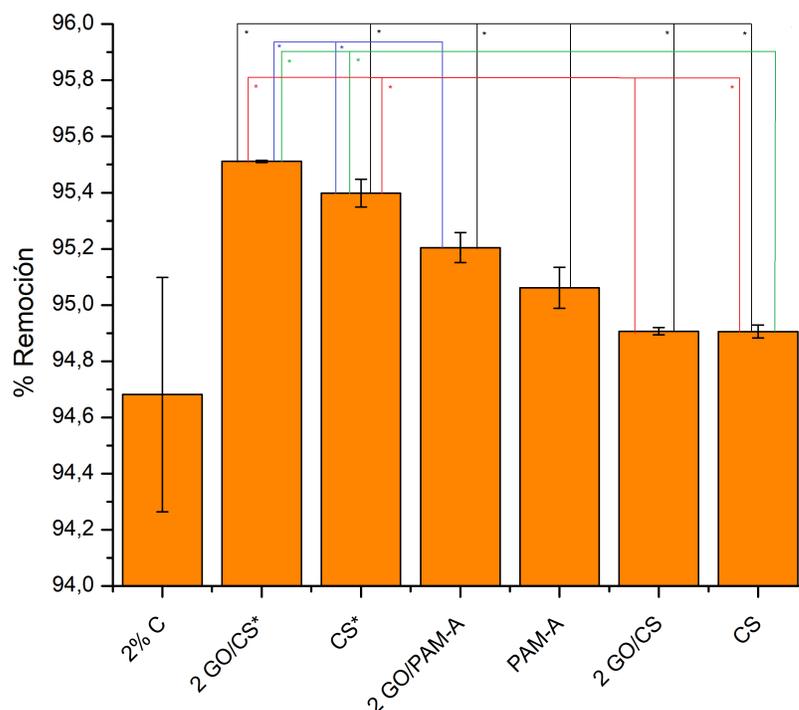


Figura 49: Porcentaje de remoción para los distintos sistemas de floculación usados para tratar suspensiones de caolinita al 2%. CS* = 400 g/ton – CS = 25 g/ton – PAM-A = 25 g/ton. (*) Diferencia significativa estadísticamente con $p < 0,05$. La línea negra indica las diferencias de PAM-A, mientras que la roja las de 2 GO/CS, la azul las de 2 GO/PAM-A y la verde las de CS.

4.3.2. MONTMORILLONITA

A partir de la Figura 50, se deduce que el CS a altas dosis (400 g/ton) es el agente floculante que tiene el mejor desempeño (93,4%) para tratar esta arcilla. Notar que no hay diferencia significativa entre 2 GO/CS* y CS*. Su desempeño es equiparable al del agente floculante tradicional PAM-A, al no tener variación de remoción importante con éste. Posteriormente, el mayor porcentaje de remoción lo tiene 2 GO/PAM-A (93,1%) o bien el polímero sólo ya que entre ambos la fluctuación no es trascendental. A diferencia de caolinita, 25 g/ton de CS no están al alcance de PAM-A en su habilidad de remover montmorillonita debido a que la disminución en el porcentaje de remoción sí es considerable.

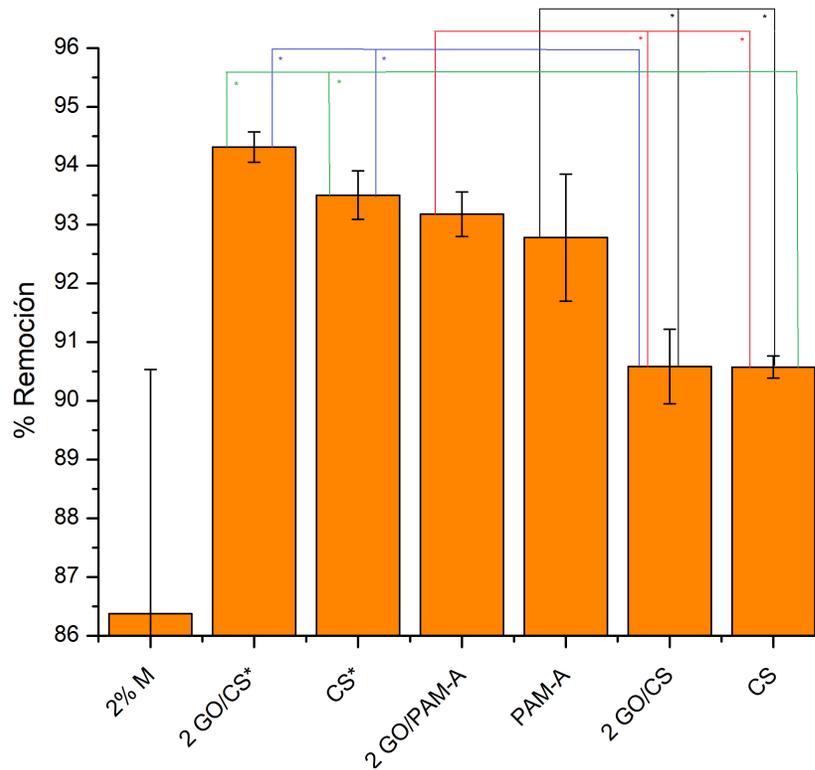


Figura 50: Porcentaje de remoción para los distintos sistemas de floculación usados para tratar suspensiones de montmorillonita al 2%. CS* = 400 g/ton – CS = 25 g/ton – PAM-A = 25 g/ton. (*) Diferencia significativa estadísticamente con $p < 0,05$. La línea negra indica las diferencias de PAM-A, mientras que la roja las de 2 GO/PAM-A, la azul las de 2 GO/CS y la verde las de CS.

5. CONCLUSIONES Y PROYECCIONES

Según las pruebas de floculación hechas para caolinita, montmorillonita y goethita, el agente floculante tradicional polimérico o PAM-A demuestra un excelente desempeño para tratar las suspensiones de estos minerales particulados finos al 2%. Dada la naturaleza electroestática negativa de ambas arcillas, es predecible que se iban a obtener buenos resultados al flocular. Sin embargo, la goethita es catiónica y el método mediante el cual se forman sus agregados es diferente ya que involucra además neutralización de cargas (electrocínética).

Respecto al GO como coagente floculante es útil solamente en el sistema de doble razón en peso de GO con respecto a la dosis que se añade de PAM-A (2 GO/PAM-A) para tratar una suspensión de caolinita al 2%, en donde se logra aumentar la tramitancia del sobrenadante.

Los aditivos floculantes basados en biopolímeros también presentaron resultados interesantes. En primera instancia, se empleó SA a una dosis idéntica a la de PAM-A (25 g/ton) para tratar suspensiones de caolinita y montmorillonita al 2%. Las mediciones dadas por el equipo FBRM y aspectos cualitativos de las experiencias denotan el mal rendimiento de este biopolímero, sólo logra espesar la suspensión. En segundo lugar se usó CS, este agente sí logra flocular suspensiones de caolinita y montmorillonita a altas dosis (> 50 g/ton). Cuando se utiliza en suspensiones de goethita no se forman los agregados debido a que son de igual carga electroestática, lo cual limita el mecanismo de neutralización. Los resultados encontrados para altas dosis de CS al actuar sobre suspensiones de arcillas son semejantes a los del agente floculante tradicional. Desde la perspectiva de costo de insumos, esto es conveniente. Notar que para remover caolinita, 25 g/ton de CS son afines a ocupar la misma cantidad de PAM-A.

En investigaciones futuras sería beneficioso para la industria minera estudiar el efecto de agregar GO a la floculación realizada con PAM-A en suspensiones que contengan material particulado idéntico al que está en los relaves, con el propósito de capturar la caolinita presente. Es decir, una fase más próxima a la realidad. También, en este mismo tipo de suspensiones analizar si el CS es capaz de flocular ya que sí resultase disminuiría los costos de insumos (US \$ 2000/ton CS vs. US \$ 4000/ton PAM-A). A nivel de planta piloto sería interesante averiguar si adicionar un segundo tratamiento, posterior a la floculación del relave realizada en los espesadores, se reduciría el mineral particulado más fino o arcillas a través de estas técnicas. Además, estudiar la hidrodinámica de la floculación ya que variar la velocidad de agitación podría afectar la turbiedad del sobrenadante.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. Wang, D. Harbottle, Q. Liu, and Z. Xu, "Current state of fine mineral tailings treatment : A critical review on theory and practice," vol. 58, pp. 113–131, 2014.
- [2] G. de C. Sernageomin, "Geoquímica de Superficie de Depósitos de Relaves de Chile," 2017.
- [3] C. Valley, "Relaves Mineros y sus Efectos en Salud , Medio Ambiente y Desarrollo Económico . Ejemplo de Relave en el Valle Mining Tailings and their Effects on Health , Environment and Economic Development . Example of Mining Tailings," pp. 22–43, 2006.
- [4] B. A. Wills and T. Napier-munn, *Wills' Mineral Processing Technology, Seventh.*, no. October. 2006.
- [5] CODELCO, "Desafío : Materiales Arcillosos en Espesadores División Ministro Hales de CODELCO Especificación de Problema Desafiante," no. 1, pp. 1–11, 2014.
- [6] G. de C. Comisión Chilena del Cobre, "Consumo de agua en la minería del cobre al 2016," 2017.
- [7] T. D. R. P. A. Richards, *Unit Operations and Processes in Environmental Engineering*, Second. Thomson.
- [8] Z. Yang, H. Yan, H. Yang, H. Li, A. Li, and R. Cheng, "Flocculation performance and mechanism of graphene oxide for removal of various contaminants from water," *Water Res.*, vol. 47, no. 9, pp. 3037–3046, 2013.
- [9] R. Rojas-reyna, S. Schwarz, G. Heinrich, G. Petzold, S. Schütze, and J. Bohrisch, "Flocculation efficiency of modified water soluble chitosan versus commonly used commercial polyelectrolytes," vol. 81, pp. 317–322, 2010.
- [10] Susumu Kawamura, "Effectiveness of Natural Polyelectrolytes in Water Treatment," *Am. Water Work. Assoc.*, vol. 83, no. 10, pp. 88–91, 1991.
- [11] A. E. Aboubaraka, E. F. Aboelfetoh, and E. M. Ebeid, "Chemosphere Coagulation effectiveness of graphene oxide for the removal of turbidity from raw surface water," *Chemosphere*, vol. 181, pp. 738–746, 2017.
- [12] B. Y. Zhu *et al.*, "Graphene and Graphene Oxide : Synthesis , Properties , and Applications," pp. 3906–3924, 2010.
- [13] K. Zhang, V. Dwivedi, C. Chi, and J. Wu, "Graphene oxide / ferric hydroxide composites for efficient arsenate removal from drinking water," *J. Hazard. Mater.*, vol. 182, no. 1–3, pp. 162–168, 2010.
- [14] L. Svarovsky, *Solid-Liquid Separation*, Fourth edi. 2000.
- [15] G. de C. Comisión Chilena del Cobre, "Análisis del mercado de insumos críticos en la minería del cobre," 2016.
- [16] S. M. R. Shaikh, M. S. Nasser, I. Hussein, A. Benamor, and S. A. Onaizi, "Influence of polyelectrolytes and other polymer complexes on the flocculation and rheological behaviors of clay minerals : A comprehensive review," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 187, pp. 137–161, 2017.
- [17] C. Klein, *The Manual of Mineral Science*, 22nd ed. 2002.
- [18] A. M. Centinela, "Desarrollar un sistema u equipo de limpieza de la tasa del Chancador Primario para disminuir tiempos de mantención," 2014.
- [19] M. S. Nasser and A. E. James, "The effect of polyacrylamide charge density and

- molecular weight on the flocculation and sedimentation behaviour of kaolinite suspensions,” vol. 52, pp. 241–252, 2006.
- [20] J. Zhao, F. Liu, Z. Wang, X. Cao, and B. Xing, “Heteroaggregation of Graphene Oxide with Minerals in Aqueous Phase,” 2015.
- [21] J. McMurry, *Química Orgánica*, 7th ed. 2008.
- [22] P. Mpofu, J. Addai-mensah, and J. Ralston, “Investigation of the effect of polymer structure type on flocculation , rheology and dewatering behaviour of kaolinite dispersions,” vol. 71, pp. 247–268, 2003.
- [23] M. Llore, A. Soler, J. F. Ortun, M. I. Aguilar, and J. Sa, “Improvement of coagulation – flocculation process using anionic polyacrylamide as coagulant aid,” vol. 58, pp. 47–56, 2005.
- [24] R. Alves, F. Sentanin, R. C. Sabadini, A. Pawlicka, and M. M. Silva, “Green polymer electrolytes of chitosan doped with erbium tri fl ate,” vol. 482, no. December 2017, pp. 183–191, 2018.
- [25] N. Chaudhary, P. Dangi, and B. S. Khatkar, “Relationship of molecular weight distribution profile of unreduced gluten protein extracts with quality characteristics of bread,” *Food Chem.*, vol. 210, pp. 325–331, 2016.
- [26] J. P. Soares, J. E. Santos, G. O. Chierice, and E. T. G. Cavalheiro, “Thermal behavior of alginic acid and its sodium salt,” vol. 29, no. 2, pp. 53–56, 2004.
- [27] M. Iwata, “Solid – Liquid Separation by Use of Particle Immobilization in Calcium Alginate Gel,” no. November 2014, pp. 37–41, 2006.
- [28] C. K. S. Pillai, W. Paul, and C. P. Sharma, “Progress in Polymer Science Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation,” vol. 34, pp. 641–678, 2009.
- [29] Sigma-Aldrich, “Chitosan.” [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/chitosan12345901276411?lang=es®ion=CL>. [Accessed: 16-Apr-2018].
- [30] R. Divakaran and V. N. S. Pillai, “Flocculation of Kaolinite Suspensions in Water by Chitosan,” vol. 35, no. 16, pp. 3904–3908, 2001.
- [31] S. Yang *et al.*, “Journal of Colloid and Interface Science Folding / aggregation of graphene oxide and its application in Cu 2 + removal,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 351, no. 1, pp. 122–127, 2010.
- [32] H. Yan *et al.*, “Effects of the oxidation degree of graphene oxide on the adsorption of methylene blue □,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 268, pp. 191–198, 2014.
- [33] W. Peng, H. Li, Y. Liu, and S. Song, “A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites,” *J. Mol. Liq.*, vol. 230, pp. 496–504, 2017.
- [34] S. Yahaya, S. S. Jikan, N. A. Badarulzaman, and A. D. Adamu, “Chemical Composition and Particle Size Analysis of Kaolin,” vol. 3, no. 10, pp. 1001–1004, 2017.
- [35] C. Zolezzi, “EFECTO DEL GRADO DE OXIDACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO SOBRE LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES SOLUBLES Y PARTICULADOS,” 2017.
- [36] A. Blanco, E. Fuente, C. Negro, and J. Tijero, “Flocculation Monitoring : Focused Beam Reflectance Measurement as a Measurement Tool,” vol. 80, no. August, pp. 1–7, 2002.
- [37] R. T. Balch, “Measurement of Turbidity with a Spectrophotometer,” *Burreau Chem.*

- Soils, Washinton, D. C.*, vol. 3, no. 2, pp. 124–127, 1931.
- [38] D. S. Bhargava and D. W. Mariam, “Spectral Reflectance Relationships to Turbidity Generated by Different Clay Materials,” vol. 56, no. 2, pp. 225–229, 1990.
- [39] D. Harris C., *Análisis Químico Cuantitativo*, 3^o edición. Reverté, 2007.

7. ANEXOS

Anexo A: Composición relaves mineros en Chile

Tabla 5: Composición de los relaves mineros en Chile [2].

Clasificación	Porcentaje en el relave	Componentes
Minerales formadores de roca	99,06%	Dióxido de silicio (SiO ₂), alúmina (Al ₂ O ₃), trióxido de dihierro (Fe ₂ O ₃), óxido de calcio (CaO), óxido de magnesio (MgO), óxido de manganeso (MnO), óxido sódico (Na ₂ O), óxido de titanio (IV) (TiO ₂), óxido potásico (K ₂ O), óxido de fósforo (III) (P ₂ O ₅), óxido de azufre (VI) (SO ₃), compuestos perdidos por calcinación (por ejemplo, carbonatos).
Metales, no metales, metaloides	0,82%	Cobre (Cu), vanadio (V), cromo (Cr), cobalto (Co), níquel (Ni), zinc (Zn), rubidio (Rb), estroncio (Sr), circonio (Zr), niobio (Nb), itrio (Y), bario (Ba), plomo (Pb), cesio (Cs), hafnio (Hf), talio (Ta), arsénico (As), escandio (Sc), estaño (Sn), molibdeno (Mo), antimonio (Sb), torio (Th), plata (Ag), cadmio (Cd), bismuto (Bi), wolframio (W), oro (Au), uranio (U), mercurio (Hg).
Tierras raras	0,01%	Lantano (La), cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yb), lutecio (Lu).

Anexo B: Tabla comparativa de dosis óptimas para GO y PAC

Tabla 6: Comparación de desempeño de floculación de GO y PAC con sus dosis óptimas respectivas [8].

Material particulado	pH	Dosis óptima [mg/L] PAC	Porcentaje contaminante residual PAC	Dosis óptima [mg/L] GO	Porcentaje contaminante residual GO
Caolín	4	4	3,19	8	1,92
	7	8	3,73	10	2,21
	11	20	4,71	-	-
Hematita	4	-	-	6	6,64
	7	8	19,46	4	2,47
	11	8	0,46	6	12,58