



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

INTERACCIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL ÁCIDO OLEICO
CON IONES EN SOLUCIÓN EN EL PROCESO DE FLOTACIÓN DE ESPODUMENO

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL QUÍMICA

CONSTANZA LORENA ESCOBAR SALAS

PROFESOR GUÍA:
RAÚL QUIJADA ABARCA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
GONZALO MONTES ATENAS
TOMÁS VARGAS VALERO
JOSÉ OCARES RIQUELME

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por SQM S.A

SANTIAGO DE CHILE

2019

Interacción fisicoquímica del ácido oleico con iones en solución en el proceso de flotación de espodumeno

SQM, empresa productora más grande de litio en Chile, se encuentra desarrollando pruebas de flotación de espodumeno ($LiAl(SiO_3)_2$), utilizando agua de sitio y ácido oleico (AO) como colector. El agua de sitio se caracteriza por ser altamente salina, llegando a contener casi el doble de iones que el agua de mar. Ya que es probable que la química del agua de sitio tenga un efecto significativo en el rendimiento de flotación, se hace necesario conocer y entender los efectos sinérgicos o nocivos que manifiestan los iones con el surfactante.

El presente trabajo tiene como objetivo determinar la influencia que tienen los cationes Na^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} sobre el ácido oleico en su rol como colector del proceso de flotación de espodumeno. En específico, se estudia el efecto de los cationes en la agregación del ácido oleico mediante la determinación de la concentración micelar crítica (CMC) de este tensoactivo y los efectos de los iones en la adsorción del colector en el tiempo. Además de pruebas de potencial Z, mediante el método de potencial de flujo, para evaluar los cambios en la carga de la superficie del mineral con el pH de la pulpa y espectroscopia FTIR para determinar la interacción de los grupos funcionales del ácido oleico con el espodumeno en condiciones de distinta carga iónica.

Se encontró que la conductividad es un método efectivo para determinar la CMC del ácido oleico. Por lo demás, se evidenció una disminución en la CMC al aumentar la concentración de iones, explicada por la disminución de la doble capa eléctrica y procesos cada vez más espontáneos de micelización. La disminución en la CMC del AO es la más significativa en presencia de Mg^{2+} (64%) y menor en el caso de Na^+ (28%) entre los iones en estudio.

La concentración de ácido oleico se determinó por pruebas de carbono orgánico total y absorción UV VIS. El aumento en la concentración de iones, muestra una disminución en la velocidad de adsorción que sigue la secuencia: $V_{salmuera} < V_{MgCl_2} < V_{CaCl_2} < V_{NaCl} < V_{Agua\ destilada}$, coherente con la serie de Hofmeister, es decir, con la capacidad de hidratación de los iones en solución. La espectroscopia FTIR del AO-Mineral y agua, muestra picos asociados a la adsorción de los grupos $-CH_2$, $-CH_3$ y $-COOH$ del ácido oleico, mientras que, en salmuera, no es visible el pico del grupo carboxilo.

Como principal conclusión se tiene que los resultados relacionados a la adsorción fueron negativamente afectados por estos cationes. Esto puede deberse a una condición en la que la concentración de Ca^{2+} y/o Mg^{2+} supera la de los oleatos de calcio o magnesio que se puedan estar formando, lo que provoca la precipitación del colector y, por lo tanto, la depresión del mineral, afectando la flotación del espodumeno.

Se recomienda realizar pruebas de temperatura Krafft del surfactante, con el objetivo de determinar la solubilidad de este en distintas soluciones. Por otro lado, se propone estudiar la eficiencia de una mezcla de colectores aniónicos y catiónicos, dada la sinergia reportada en bibliografía entre ambos. Finalmente, en el caso de que se deba trabajar con el mismo colector, contemplar la posibilidad de precipitar los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} antes de que entren en contacto con el ácido oleico.

DEDICATORIA

Dedicado a mi mamá y papá, Ana Luisa y Adolfo, por todo el amor, cuidado y compañía incondicional que me han regalado siempre.

Al amor de mi vida, Matías, por cambiar mi mundo.

AGRADECIMIENTOS

A SQM, por permitirme trabajar en un tema desafiante y confiar en mis capacidades, en especial a Braulio, por su paciencia y amabilidad durante todo el desarrollo de mi memoria. A mi profesor guía Raúl Quijada, por confiar siempre en mí y entregar todas las facilidades para que desarrollara un trabajo de excelencia. Al profesor Gonzalo Montes, por abrir las puertas de su oficina y aceptar trabajar conmigo a pesar de que no me conocía. Al profesor Tomás Vargas, por facilitarme las dependencias de su laboratorio y responder mis cuestionamientos.

A la profesora Andrea Rodríguez, por ser mi compañera durante dos intensos semestres. Por enseñarme tanto y ser tan apasionada por lo que hace, por creer en mis capacidades y alentarme a creer en mi misma.

A la Señora Emma Fonseca por todo lo que me enseñó en el laboratorio, por escucharme siempre, por los cafés de las mañanas, por las risas y los llantos y por ser la que estuvo ahí, día tras día escuchándome hablar del ácido oleico, el espodumeno y el desconocido potencial Z. Gracias por tanto Señora Emma, espero que la vida sea justa.

A mis amigas del colegio: Conita, Silvana, Cami C, Cata y Vale, por seguir siendo mis amigas a pesar de lo difícil que es serlo. A toda la comunidad IQBM, por su fraternidad y todas las actividades compartidas.

Finalmente, a las personas más importantes de mi vida:

A mi papá, Adolfo Escobar, por ser mi fan, por llevarme todos los días a la U, por enseñarme lo que es la perseverancia y la dedicación, por hacerme sentir siempre amada y por instarme desde siempre a ser mejor. A mi mamá, Ana Salas, por su amor y apoyo incondicional, por ser la mejor mamá del mundo, por preocuparse por cada detalle. Espero algún día poder tener la templeanza y coraje que usted tiene. Me siento tan afortunada por tenerlos como papas, los amo y admiro profundamente.

A mi amor, Matías Moya, por todo lo vivido estos 4 años, por estar ahí en cada momento. Por tu honestidad e inteligencia. Por tu apoyo, por tu amor, por enseñarme a vivir, a disfrutar, a quererme tal cual soy. Sé que esta es una meta más entre todas las que nos quedan por cumplir. Te amo.

TABLA DE CONTENIDO

DEDICATORIA	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABLAS	ix
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Contexto.....	1
1.1.1 El litio	1
1.1.2 Proceso productivo del litio	2
1.1.3 Flotación de espodumeno.....	3
1.2 Motivación	4
2. OBJETIVOS.....	6
2.1. Objetivo General	6
2.2. Objetivos específicos	6
3. FUNDAMENTOS Y ESTADO DEL ARTE.....	7
3.1. Fundamentos de la flotación de minerales	7
3.1.1. Descripción del proceso	7
3.1.2. Físicoquímica de superficies e interfases	7
3.1.2.1. El sistema trifásico y su importancia en la flotación	7
3.2. Reactivos de flotación	9
3.2.1. Colectores	10
3.2.1.1. Colectores carboxílicos	11
3.2.2. Interacción fisicoquímica entre mineral y colector	11
3.2.2.1. Adsorción física	11
3.2.2.2. Doble Capa eléctrica	12
3.2.2.3. Carga superficial	12
3.2.2.4. Potencial Electroquímico	12
3.2.2.5. Potencial electrocinético o Potencial Z	13
3.2.2.6. Adsorción química	15
3.2.3. Criterios teóricos y rendimiento del colector	15
3.2.3.1. Concentración Micelar Crítica (CMC).....	15
3.2.3.3. Factores que influyen la CMC	18
3.2.3.3.1. Competencia entre interacciones:	18
3.2.3.3.2. Efecto de la temperatura	18
3.2.3.3.3. Efecto de los iones en solución	18
3.2.3.4. Temperatura Krafft	19
3.2.3.5. Técnicas utilizadas para la caracterización de soluciones tensioactivas.	20

3.2.3.5.1.	Método de la conductividad	21
3.3.	Comportamiento de reactivos de flotación en condiciones de alta carga iónica	23
3.3.1.	Efecto de iones en la estructura del agua	23
3.3.2.	Efecto de iones en la adsorción de surfactantes en la superficie de los minerales	24
3.3.2.1.	Antes de la adsorción	24
3.3.2.1.1.	Efecto en la solubilidad de surfactantes iónicos	24
3.3.2.1.2.	Efecto en la agregación de surfactantes	24
3.3.2.2.	Durante la adsorción	25
3.3.2.2.1.	Adsorción física de surfactantes iónicos	26
3.3.2.2.2.	Efecto de los electrolitos en la adsorción física	27
3.3.2.2.3.	Adsorción química de surfactantes iónicos	28
3.3.2.2.4.	Efecto de los electrolitos en la adsorción química	28
3.3.2.3.	Después de la adsorción	28
3.4.	Estudios existentes de la flotación de espodumeno con ácido oleico como colector	29
3.4.1.	Optimización de la flotación de espodumeno	29
4.	METODOLOGÍA	30
4.1.	Materiales	30
4.2.	Softwares	30
4.3.	Equipos	31
4.4.	Procedimientos	35
4.4.1.	Soluciones	35
4.4.2.	Concentración Micelar Crítica	36
4.4.3.	Determinación de la concentración de ácido oleico por medio de espectroscopia UV VIS. 36	
4.4.4.	Pruebas de velocidad de adsorción	37
4.4.5.	Pruebas de adsorción a distintos pH para una concentración fija de AO	37
4.4.6.	Medición del Potencial Z	38
4.4.7.	Espectroscopía FT-IR	38
5.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	39
5.1.	Caracterización de reactivos	39
5.1.1.	Ácido oleico	39
5.1.2.	Espodumeno	40
5.2.	Concentración Micelar Crítica (CMC)	41
5.3.	Pruebas de adsorción	45
5.3.1.	Pruebas de adsorción a distintos pH	45
5.3.2.	Absorción UV VIS ácido oleico	46
5.3.3.	Velocidad de adsorción dependiendo de la fuerza iónica	46

5.4.	Espectroscopia FTIR	47
5.5.	Potencial Z	48
6.	ANÁLISIS GENERAL	52
7.	CONCLUSIONES	53
8.	RECOMENDACIONES	54
9.	BIBLIOGRAFÍA	55
10.	ANEXOS	59
10.1.	Anexo 1: Error de dilución	59
10.2.	Anexo 2: Método de dilución extracción	59
10.3.	Anexo 3: Cálculo de la concentración micelar crítica por el método de la conductividad para las distintas soluciones en estudio.	61
10.4.	Anexo 3: Resultados análisis COT	66
10.5.	Anexo 5: Espectroscopia UV-Vis y gráficos de calibración para encontrar la concentración de ácido oleico.	67
10.6.	Anexo 6: Potencial Z	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de bloques proceso productivo obtención de litio a partir de espodumeno [Elaboración propia].....	2
Figura 2: Esquema representativo proceso de flotación. [Elaboración propia].....	7
Figura 3: Clasificación de colectores de flotación [23].....	10
Figura 4: Diagrama Doble capa eléctrica, potencial electroquímico y potencial Z [Elaboración propia].	13
Figura 5: Potencial Z versus pH [Elaboración propia].	14
Figura 6: Resultados de flotación bajo diferentes concentraciones de pH.[26].....	15
Figura 7: variación de la tensión superficial a medida que la concentración de tensioactivo aumenta.[27].....	16
Figura 8: Capa Stern y capa difusa de una micela [Elaboración propia].	16
Figura 9: Micela	17
Figura 10:Hemimicela	17
Figura 11: Tensión superficial vs concentración de surfactante (WITCO TRS 10-80) para diferentes salinidades. Se aprecia la variación de la CMC con la concentración de electrólito.[27]	19
Figura 12: Solubilidad y CMC versus temperatura [30].....	19
Figura 13: Variación de las propiedades físicas de los surfactantes en función de este. [31]	20
Figura 14: Relación entre la concentración micelar crítica de sulfatos alquilos y el largo de la cadena hidrocarbonada en presencia de distintas concentraciones de NaCl [13].....	25
Figura 15: Adsorción física de surfactantes iónicos en sólidos hidrofóbicos [13]	26
Figura 16: Adsorción de surfactantes en sólidos hidrofílicos [13].	27
Figura 17: Efecto de los electrolitos en la adsorción física [18].	28
Figura 18: Metodología	30
Figura 19: Izquierda: superficie de PTFE en el agua que muestra solo unas pocas cargas aniónicas. Derecha: La misma superficie en una dispersión aniónica / coloide. Una gran cantidad de partículas negativas se adjuntan. Esta nueva "capa de interfaz de partículas" crea una doble capa, ilustrada en la Figura 19 [41].	31
Figura 20: a) Al inducir un flujo a lo largo de la pared cargada, los iones en exceso se desprenden de la pared recubierta creando un potencial de flujo en los electrodos E1 y E2. El potencial puede ser calibrado como potencial zeta. b): La polaridad del potencial cambia a medida que cambia la dirección del potencial de flujo. En Stabino®, el fluido está oscilando [41].	32
Figura 21: Izquierda: Cilindro de teflón Stabino® con pistón oscilante y 2 electrodos que captan el potencial de flujo SP. Derecha: Espacio entre el cilindro y el pistón que muestra las partículas adheridas a la pared y las que están en el fluido. Las partículas inmovilizadas muestran un desplazamiento de la nube de iones, las partículas "libres" tienen una polarización de la nube casi insignificante. Como consecuencia, la señal es producida solo por las partículas adsorbidas a la pared. Pero representan la carga en la interfaz de todas las partículas[41].	32
Figura 22: Disposición de las moléculas de ácido oleico en la interfaz agua-aire, L2 es el área interfacial cubierta por cada molécula.	39
Figura 23: Diagrama de distribución de especies de ácido oleico	40
Figura 24: Análisis granulométrico espodumeno	40
Figura 25:Estructura cristalina del espodumeno. A la izquierda modelo poliédrico (Código de color: rosa, [AlO6] octaedro, lila, [LiO6] octaedro y amarillo, [SiO4] tetraedros. A la derecha átomos en la celda cristalina. [50] [51]	41
Figura 26: Determinación de la CMC del agua destilada por el método convencional	42
Figura 27: Cambio de energía estándar de Gibbs dependiente de la concentración de la sal.	43
Figura 28: Variación de la CMC dependiente de la concentración de la sal.	44

Figura 29: Variación del grado de ionización micelar dependiente de la concentración de sal en estudio.....	45
Figura 30: Adsorción del ácido oleico en espodumeno dependiendo del pH en estudio.....	46
Figura 31: Variación de la adsorción de ácido oleico $8 \cdot 10^{-4} [M]$ en espodumeno en función del tiempo y la concentración de sales. pH=8 y T° ambiente.	46
Figura 32: Espectro infrarrojo del ácido oleico, el espodumeno y el espodumeno tratado en agua destilada con una concentración $8 \cdot 10^{-4} [M]$ de AO y pH 8.	47
Figura 33: Espectro infrarrojo del espodumeno tratado en agua destilada con una concentración $8 \cdot 10^{-4} [M]$ de AO y pH 8, espodumeno tratado en la solución 3,6, 9 y salmuera con una concentración $8 \cdot 10^{-4} [M]$ de AO y pH 8.....	48
Figura 34: Variación del potencial Z del espodumeno en agua destilada en función del pH y variación del potencial Z en agua destilada en presencia de ácido oleico en función del pH	49
Figura 35: Variación del potencial Z del espodumeno en NaCl en función del pH y variación del potencial Z en NaCl en presencia de ácido oleico en función del pH	50
Figura 36: Diagrama de especies Ca	50
Figura 37: Diagramas de especies Mg.....	51
Figura 38: Cálculo CMC por método de la conductividad para NaCl 0,02 [M]	61
Figura 39: Cálculo CMC por método de la conductividad para NaCl 0,16 [M]	61
Figura 40: Cálculo CMC por método de la conductividad para NaCl 0,9 [M]	62
Figura 41: Cálculo CMC por método de la conductividad para MgCl ₂ 0,02 [M]	62
Figura 42: Cálculo CMC por método de la conductividad para MgCl ₂ 0,16 [M]	63
Figura 43: Cálculo CMC por método de la conductividad para MgCl ₂ 0,9 [M]	63
Figura 44: Cálculo CMC por método de la conductividad para CaCl ₂ 0,02 [M]	64
Figura 45: Cálculo CMC por método de la conductividad para NaCl 0,16 [M]	64
Figura 46: Cálculo CMC por método de la conductividad para CaCl ₂ 0,9 [M]	65
Figura 47: Cálculo CMC por método de la conductividad para Salmuera.....	65
Figura 48: Espectroscopia UV VIS- ácido oleico en Agua destilada. (pH=8 y T°ambiente).....	67
Figura 49: Curva de calibración concentración de ácido oleico en agua destilada. (pH=8 y T°ambiente)	67
Figura 50: Espectroscopia UV VIS- ácido oleico en MgCl ₂ 0,9 [M] . (pH=8 y T°ambiente)	68
Figura 51: Curva de calibración ácido oleico en MgCl ₂ 0,9 [M] . (pH=8 y T°ambiente)	68
Figura 52: Espectroscopía UV-VIS ácido oleico en NaCl 0,9 [M] . (pH=8 y T°ambiente).....	69
Figura 53: : Espectroscopía UV-VIS ácido oleico en NaCl 0,9 [M] . (pH=8 y T°ambiente)	69
Figura 54: Espectroscopía UV-VIS ácido oleico en CaCl ₂ 0,9 [M] . (pH=8 y T°ambiente)	70
Figura 55: Curva de calibración ácido oleico en CaCl ₂ 0,9 [M] . (pH=8 y T°ambiente).....	70
Figura 56: Espectroscopía UV-VIS ácido oleico en salmuera . (pH=8 y T°ambiente).....	71
Figura 57: Curva de calibración de ácido oleico en salmuera . (pH=8 y T°ambiente).....	71
Figura 58: Variación del potencial Z del espodumeno en CaCl ₂ en función del pH y variación del potencial Z en CaCl ₂ en presencia de ácido oleico en función del pH	72
Figura 59: Variación del potencial Z del espodumeno en MgCl ₂ en función del pH y variación del potencial Z en MgCl ₂ en presencia de ácido oleico en función del pH.....	72
Figura 60: Variación del potencial Z del espodumeno en Salmuera en función del pH y variación del potencial Z en N Salmuera en presencia de ácido oleico en función del pH.....	72

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Propiedades fisicoquímicas del litio [2].....	1
Tabla 2: Colectores utilizados en la flotación de espodumeno [8].....	3
Tabla 3: Concentración de iones en agua de sitio, agua y agua de mar. [Elaboración propia].....	4
Tabla 4: Ácidos grasos utilizados como colectores en la flotación [4].....	11
Tabla 5: Técnicas fisicoquímicas instrumentales utilizadas para caracterización de las micelas. [32] ..	21
Tabla 6: Soluciones de MgCl ₂	35
Tabla 7: Soluciones de NaCl.....	36
Tabla 8: Soluciones de CaCl ₂	36
Tabla 9: Composición salmuera.....	36
Tabla 10: Caracterización Ácido oleico	39
Tabla 11: AAS Espodumeno.....	40
Tabla 12: CMC y grado de ionización del AO.....	41
Tabla 13: Resultados análisis COT.....	66

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Contexto

1.1.1 El litio

El litio es un metal alcalino que se caracteriza por tener propiedades altamente valoradas, destacando su bajo punto de fusión, baja densidad, alta reactividad química y elevada conductividad eléctrica [1]. En la Tabla 1 se presenta un resumen de sus propiedades físicas y químicas [2].

Tabla 1: Propiedades fisicoquímicas del litio [2].

Número atómico	3
Masa atómica / $g\ mol^{-1}$	6,94
Densidad / $g\ cm^{-3}$	0,53
Calor específico / $J\ g^{-1}\ ^\circ C^{-1}$	3,58
Punto de fusión / $^\circ C$	180,50

El litio es ocupado en diversas industrias, tales como industria del aluminio, industria del vidrio y cerámica, grasas lubricantes, sistemas de aire acondicionado y control de humedad, etc. Sin embargo, la necesidad de reducir el uso de combustibles fósiles en los sistemas de transporte (que producen aproximadamente el 23% del CO₂ emitido a nivel mundial) ha impulsado el desarrollo de baterías de litio, que permiten energizar los vehículos eléctricos e híbridos [2] [3].

Según lo que reporta el Servicio Geológico de Estados Unidos (USGS), las principales fuentes de litio son los salares en cuencas cerradas (58%), rocas pegmatitas y granitos (26%), arcillas (7%), salmueras de yacimientos petroleros (3%), salmueras geotermales (3%) y zeolitas (3%) [2].

Los minerales más comunes que contienen litio son el espodumeno, lepidolita, petalita, entre otros. La química de cada uno de los minerales de litio es diferente. Algunas de las características químicas de los minerales de litio se describen a continuación:

Espodumeno: Pertenece al grupo de los silicatos y contiene aproximadamente un 8% de Li_2O , 64,5% de SiO_2 , y un 27,5% de Al_2O_3 . Se encuentra en asociación con el cuarzo, el berilio y el tantanio y en las pegmatitas de granito en forma de cristales de diferentes tamaños. El espodumeno tiene un color brillante, amarillento o azul [4].

Lepidolita: Contiene menos litio comparada con el espodumeno. La lepidolita es un mineral inestable que contiene entre un 1,5% y 5,5% de Li_2O , 28,8 de SiO_2 , 11,3% de Al_2O_3 , y un 9% de fluorita. Tiene una estructura similar a la muscovita y un color púrpura [4].

Petalita: Es un silicato de aluminio y contiene hasta un 4,8 de Li_2O , 16,7% de Al_2O_3 y 78,4% de SiO_2 . Se encuentra solo en los depósitos de tipo pegmatita en forma de agregados y rara vez tiene una estructura cristalina [4].

1.1.2 Proceso productivo del litio

De acuerdo a la factibilidad económica y técnica, el litio se extrae de dos fuentes principales: minerales de roca (Espodumeno y petalita y en un menor grado, la lepidolita) y salmueras. La producción mundial de litio en base a salmuera alcanzó un 58% del total de la producción de litio en el año 2016 y la de mineral de roca 42%, pero debido a la mayor producción australiana de espodumeno esperada, estas cifras comenzarán a revertirse, alcanzando una participación en base a mineral de un 54% para el año 2025 [1].

La obtención de carbonato de litio desde salmuera consiste en concentrar las soluciones mediante pozas de evaporación solar, pasando desde un 0,17% a 5,80% de Li, para posteriormente tratar las salmueras en una planta química. Este tratamiento está seguido por las siguientes operaciones unitarias: purificación, cristalización, carbonatación, precipitación y secado de los cristales [5].

En el caso de los minerales que contienen litio, estos son sometidos a un proceso de concentración, el cual comprende chancado, molienda y flotación. De este, se obtiene un concentrado de litio con una ley de 6,00 a 7,00% de Li_2O . El concentrado de espodumeno natural o forma alfa es transformado por calcinación a la forma beta, utilizándose esta última ya que es más reactiva.

Tras este proceso se realiza una tostación ácida, que consiste en un tratamiento en caliente con ácido sulfúrico. Posteriormente, la mezcla de sulfato de litio, mineral residual y exceso de ácido, pasan por un proceso de lixiviación, para la obtención de soluciones de sulfato de litio. Estas soluciones son consecutivamente neutralizadas, purificadas y concentradas en evaporadores de triple efecto [6]. Finalmente, tras un tratamiento con carbonato de sodio se obtiene carbonato de litio. En la Figura 1 se presenta el diagrama de bloques del proceso productivo.

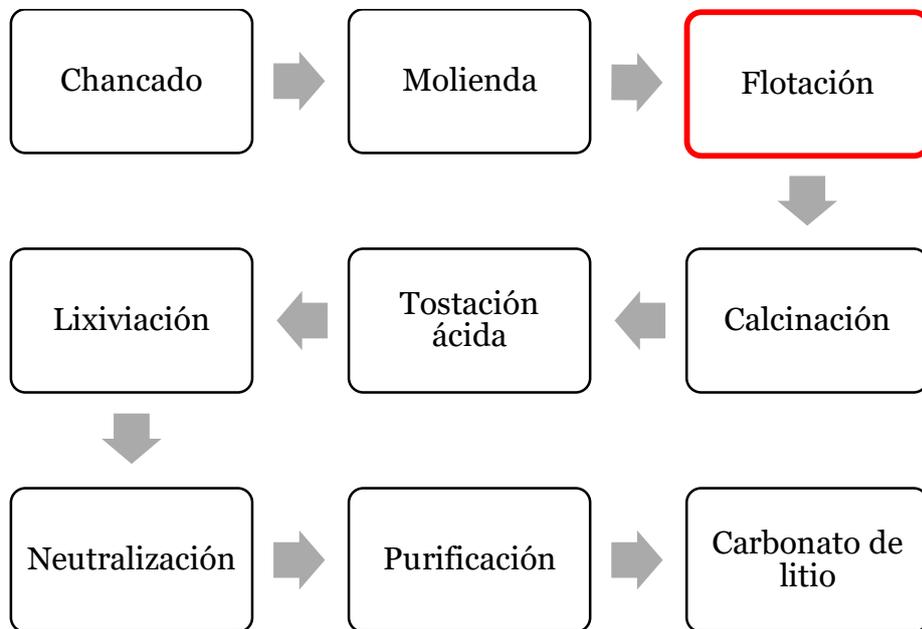


Figura 1: Diagrama de bloques proceso productivo obtención de litio a partir de espodumeno [Elaboración propia]

Los costos de producción de carbonato de litio en base a salmuera fluctúan entre los US\$ 2.500/ton y los US\$ 4.000/ton, mientras que la producción en base a minerales tiene un costo mayor, situándose entre los US\$ 4.500/ton y los US\$ 8.000/ton [1]. No obstante, los proyectos de minerales, presentan como ventaja una inversión más baja que los de salmuera y una

producción que depende en menor medida de factores externos como el clima, que afecta de forma significativa las tasas de evaporación [1].

1.1.3 Flotación de espodumeno

La flotación consiste en la adhesión selectiva de burbujas de aire a partículas minerales. En la práctica se utilizan diversos reactivos químicos para potenciar y favorecer la flotabilidad del mineral de interés, entre los que se cuentan, espumantes, colectores, modificadores, etc. [7]

La flotación, es un proceso ampliamente utilizado y eficaz para mejorar la recuperación de espodumeno de los depósitos de pegmatita [8]. La Tabla 2, muestra una lista completa de colectores que han sido probados en minerales reales y minerales puros para la flotación de espodumeno:

Tabla 2: Colectores utilizados en la flotación de espodumeno [8]

Colector	Referencia
Tall oil (5-7% de contenido de ácido de colofonia)	[9]
Ácido Oleico	[10]
Ácido Oleico	[11]
Ácido Oleico	[12]
Ácido oleico + ácido nafténico	[12]
Oleato de sodio	[13]
Oleato de sodio + Cloruro de dodecil trimetil amonio	[14]
Dodecilamina	[15]
LR15: 62% de ácido oleico, 27% de sulfonato de petróleo, 8% de queroseno, 8% de aceite de pino.	[16]
LR17: 61.6% D30LR, 27.7% sulfonato de petróleo, 8.2% queroseno, 2.5% aceite de pino.	[16]
LR19: 62% D30LR, 27% de sulfonato de petróleo, 9% de queroseno, 2% de aceite de pino	[16]

De estos colectores, el ácido oleico y otros ácidos grasos son los más utilizados a gran escala. La mayoría de estos colectores se probaron en condiciones de pulpa ligeramente alcalina (entre pH 6,5 y 8,5), con la excepción de los compuestos de ácidos grasos sulfatados, sulfonados y fosforados que se probaron en condiciones de pulpa ácida [10]. Se ha reportado que el ácido oleico es el mejor surfactante para la flotación de espodumeno y el más utilizado a escala industrial, obteniéndose recuperaciones del 75% con una concentración de 7% de Li_2O [17][18].

El ácido oleico consiste en una larga cadena hidrocarbonada y un grupo funcional carboxilo. Su forma molecular es $C_{18}H_{34}O_2(C_8H_{17}CH=CH(CH_2)_7COOH)$. Su actividad superficial se debe a la cadena no polar hidrocarbonada, mientras que el grupo carboxilo es el encargado de

promocionar la disolución del surfactante en solución acuosa. Estas propiedades hacen que el ácido oleico sea ampliamente utilizado en la flotación de espodumeno[10][11][12][19][20].

1.2 Motivación

SQM, empresa productora más grande de litio en Chile, se encuentra desarrollando pruebas de flotación de espodumeno utilizando el ácido oleico como colector y agua altamente salina (agua de sitio) como agua de procesos.

Se ha reportado que esta operación tiene recuperaciones cercanas al 80% utilizando agua convencional, sin embargo, al utilizar el agua de sitio con una concentración de iones dos veces mayor al agua de mar, la recuperación disminuye. En la Tabla 3, se puede ver la concentración de iones del agua de sitio ocupada por la empresa en comparación al agua potable y agua de mar.

Tabla 3: Concentración de iones en agua de sitio, agua y agua de mar. [Elaboración propia]

Ion	Agua de sitio [$mg \cdot L^{-1}$]	Agua potable [$mg \cdot L^{-1}$]	Agua de mar [$mg \cdot L^{-1}$]
Cl^{-}	4000-5000	1200	19345
Ca^{2+}	700-800	77	416
Mg^{2+}	3500-4500	48	1295
Na^{+}	19000-21000	32	10755

Se sabe que los iones disueltos tienen un efecto sobre la flotación de minerales utilizando ácidos grasos como colectores. [21] Se investigó el efecto de los iones de calcio en la flotación de espodumeno [22] y se demostró que en condiciones de pulpa ligeramente alcalina las especies de calcio dominantes ($Ca(OH)^{+}$ y $Ca(OH)_2$) son las responsables de obtener la flotabilidad máxima. [22]

Además, se encontró que el Ca^{+} y Fe^{3+} en la pulpa de flotación, activan el espodumeno. La activación con Ca^{+} tuvo lugar a pH 11,7, probablemente debido a la precipitación de hidróxido de calcio en las superficies de espodumeno. El Fe^{3+} mostró un efecto activador más fuerte que el Ca^{+} , que tuvo lugar en el rango de pH entre 6 y 9. Moon y Fuerstenau observaron fenómenos similares, con impurezas férricas que conducen a la activación de espodumeno a pH 4 cuando flotan con oleato de sodio.

En contraposición, las últimas investigaciones encontraron que el grado de adsorción de un colector aniónico o catiónico en una superficie mineral, depende del medio en el que el reactivo se encuentra, ya que la presencia de iones ordenadores (maker) de la estructura del agua, dificultan el contacto con la superficie, sin importar si el aditivo manifiesta la carga opuesta a la superficie que intenta contactar.

Esto ocurre ya que los iones maker aumentan la viscosidad del agua dificultando el movimiento del aditivo en el medio, dificultad que no se visualiza en los electrolitos destructores del agua.

En consecuencia, es probable que la química del agua de proceso tenga un efecto significativo en el rendimiento de flotación general del espodumeno. Por lo que existe la necesidad de conocer y entender los efectos sinérgicos o nocivos que manifiestan los electrolitos disueltos cuando entran en contacto con el mineral en estudio.

Con esto en consideración, el presente proyecto pretende estudiar la influencia que tienen los iones sodio, calcio y magnesio sobre el ácido oleico en su rol como colector del proceso de flotación de espodumeno. Se escogen estos iones por dos razones, en primer lugar, son los iones que se encuentran en mayor concentración en el agua de sitio ocupada por la empresa, y, por otra parte, son iones makers del agua.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo General

Determinar la interacción fisicoquímica del ácido oleico con los iones sodio Na^+ , calcio Ca^{2+} y magnesio Mg^{2+} en solución acuosa en el contexto de flotación de espodumeno.

2.2. Objetivos específicos

- Estudiar el efecto de los iones sodio Na^+ , calcio Ca^{2+} y magnesio Mg^{2+} en solución acuosa en la agregación del ácido oleico mediante la determinación de la concentración micelar crítica (CMC) de este surfactante.
- Estudiar el efecto de la presencia de iones sodio Na^+ , calcio Ca^{2+} y magnesio Mg^{2+} en la adsorción del ácido oleico en el mineral por medio de pruebas de potencial Z, espectroscopia FTIR y pruebas de adsorción de ácido oleico en el mineral.

3. FUNDAMENTOS Y ESTADO DEL ARTE

3.1. Fundamentos de la flotación de minerales

3.1.1. Descripción del proceso

La flotación es un proceso heterogéneo, es decir, involucra más de una fase: la fase sólida (mineral), la fase líquida (agua) y la fase gaseosa (burbujas de aire) [23] [24]. El proceso de flotación está basado en las propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas de las materias sólidas a separar.

Se dice que una partícula es hidrofóbica cuando no tiene afinidad por el agua, a diferencia de las partículas hidrofílicas, que sí la tienen, estas diferencias pueden ser naturales o inducidas por reactivos. Cuando se introduce aire en forma de burbujas en una pulpa que contiene carácter hidrofílico e hidrofóbico, estas últimas tienden a adherirse a las burbujas para minimizar su contacto con la fase líquida. Este proceso se lleva a cabo en máquinas de flotación las cuales se clasifican en mecánicas, neumáticas y por diferencial de presión.

Para que la flotación se lleve a cabo, es necesaria la coexistencia de dos zonas: la zona de colección y la zona de espuma. La pulpa entra en contacto con la fase gaseosa (burbujas) en la zona de colección, produciéndose la unión partícula burbuja. Estos agregados ascienden hasta llegar a la zona de espuma, que producto de la adhesión selectiva en la zona de colección, contiene preferentemente partículas hidrofóbicas. En la Figura 3, se puede ver un esquema representativo del proceso de flotación

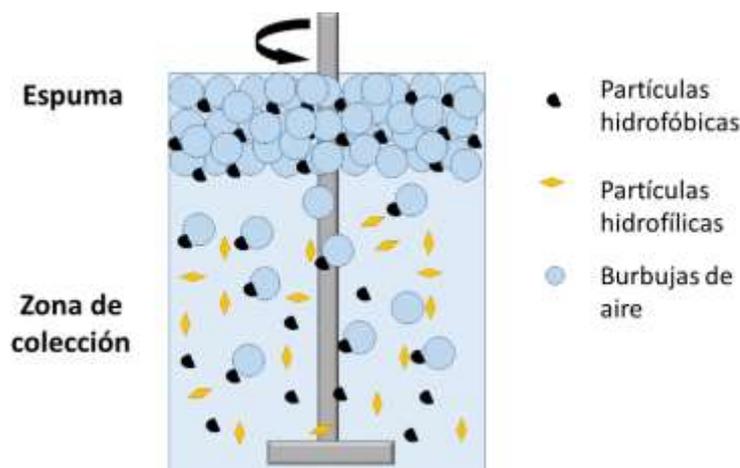


Figura 2: Esquema representativo proceso de flotación. [Elaboración propia]

3.1.2. Fisicoquímica de superficies e interfases

Para entender el proceso de flotación, es necesario estudiar con detención los fenómenos que ocurren en el agua cuando se incorporan a ella sólidos y gases. Además, al ser un proceso dependiente de los cambios de propiedades superficiales, tanto de los minerales como de las interfases de contacto, es preciso iniciar su estudio con un análisis de los fenómenos que ocurren entre el sólido y el líquido, el líquido y el gas y el sólido y el gas [23].

3.1.2.1. El sistema trifásico y su importancia en la flotación

I. Fase sólida:

La fase sólida está constituida por partículas de mineral finamente molidas, las cuales en general están en el rango de tamaño entre 5 y 180 micrones. Los cuerpos sólidos tienen generalmente una estructura cristalina, consecuencia de la composición química de las moléculas, iones y

átomos que los conforman [23]. En esta fase juegan un papel importante los siguientes factores [23]:

1. Carácter de la superficie creada en la ruptura del sólido (tipo de superficie, fuerzas residuales de enlaces, etc.)
2. Imperfecciones en la red cristalina natural (Vacancias, sustituciones, etc.)
3. Contaminaciones de los sólidos, líquidos y gases (Oxidación).

Otro punto importante a considerar es la flotabilidad natural o no de los sólidos, determinada por las propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas de estos. Los minerales apolares, generalmente son simétricos en su estructura, no intercambian electrones dentro de sus moléculas, no se disocian en iones y son generalmente químicamente inactivos, estos compuestos son también hidrofóbicos ya que no reaccionan con el agua [23]. Ejemplos de este tipo de mineral son el grafito, azufre, talco, molibdenita y otros sulfuros.

Los minerales polares son hidrofílicos y se caracterizan por su estructura asimétrica, intercambio de electrones en la formación de enlaces y una elevada actividad química. Ejemplo de estos minerales son los óxidos [23].

II. Fase líquida:

Se constituye de agua y reactivos. Se utiliza el agua debido a su abundancia y bajo precio. Por otra parte, tiene ciertas propiedades específicas que la hacen de considerable interés teórico en el proceso de flotación, en específico, el agua es polar, siendo esta la causa de la hidratación de los iones en soluciones acuosas [16].

Los iones metálicos y aniones se asocian activamente con las moléculas de agua, siendo el número de moléculas directamente proporcional a la carga eléctrica de los iones e inversamente proporcional a su diámetro. De esta forma, mientras mayor es la carga del ion y menor es su diámetro, su hidratación es mayor. Los cationes se asocian con 6 a 8 moléculas de agua y los aniones por su parte, son menos susceptibles a la hidratación. Estas propiedades del agua, explican los distintos comportamientos de los sólidos frente a la hidratación, si las materias son de carácter polar o iónico se hidratan rápidamente y se disuelven si la energía de hidratación es mayor que la fuerza del enlace cristalino, además, si la materia no posee polaridad o enlaces libres, es evidente que no hay condiciones para atraer a la molécula de agua e hidratarse. [23]

Finalmente, hay que tener en consideración la presencia de impurezas y contaminaciones que tiene toda agua natural o industrial. La dureza del agua, es decir, la contaminación causada por las sales de calcio, magnesio y sodio, no solo cambia la naturaleza de flotabilidad de ciertos minerales, sino que también causa un considerable aumento en el consumo de reactivos de flotación. [23]

III. Fase gaseosa:

La flotación industrial se efectúa en la mayoría de los casos con aire, teniendo como función ser un medio de transporte de las partículas de mineral, además de influir químicamente en el proceso. [23]

IV. Interfases:

Para entender las interacciones entre las distintas fases es necesario comprender los fenómenos fisicoquímicos de tensión superficial y adsorción.

Tensión superficial: Todo líquido o sólido en equilibrio se caracteriza por la existencia en su superficie de una cierta cantidad de energía libre cuya magnitud es definida por la tensión superficial. [23]

La energía libre se explica si se considera que, en un líquido, las moléculas se atraen o repelen entre sí, ejerciendo una fuerza neta igual a cero, sin embargo, las moléculas de la superficie, no son capaces de compensar todas las fuerzas ya que la mitad de su volumen está orientado hacia la fase gaseosa, donde no hay suficientes moléculas para absorber la presión de la película superficial. Esa magnitud de energía libre se mide por la tensión superficial. [23]

Termodinámicamente la tensión superficial es el trabajo que debe realizarse al incrementar el área de la interfase en 1 cm^2 , es decir, es el costo energético asociado a aumentar en un unidad el área de interfase. Numéricamente se representa en ecuación 1. [23]

$$\gamma = \left[\frac{dW}{dA} \right]_{T,P,n} \quad (1)$$

Donde:

$\gamma = \text{Tensión superficial} [N \cdot m^{-1}]$

$A = \text{Área de la interfase} [m^2]$

$W = \text{Trabajo reversible} [N \cdot m]$

Adsorción: Fenómeno de acumulación de materia en una superficie o interfase, lo que produce que exista una diferencia de concentración entre la interfase y lejos de esta. Si la concentración es mayor en la interfase, se habla de una adsorción positiva, en caso contrario se denomina adsorción negativa. [23]

La adsorción en una interfase puede ser descrita por la ecuación de adsorción de Gibbs descrita a continuación:

$$\Gamma_i = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\gamma}{d \ln(C_i)} \right) \quad (2)$$

Donde:

$\Gamma_i = \text{Adsorción relativa del componente } i \text{ (densidad de adsorción)}$

$C_i = \text{Concentración del componente } i [mol \cdot L^{-1}]$

$T = \text{Temperatura absoluta} [K]$

$R = \text{Constante de los gases} [J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$

Es evidente que, si la tensión superficial disminuye, la adsorción aumenta, generándose una adsorción positiva.

3.2. Reactivos de flotación

Existe gran variedad de reactivos que intervienen en el proceso de flotación, entre los que se encuentran los colectores, espumantes y modificadores, cuya selección depende de las mezclas minerales a tratar. [16]

Los colectores, tienen la función de inducir hidrofobicidad a partículas minerales que no lo poseen en forma natural. Estos se adsorben selectivamente en la superficie de las partículas formando un recubrimiento colector que incrementa fuertemente el ángulo de contacto, mejorando la flotación. Los colectores se pueden clasificar dependiendo de su carga en surfactantes no iónicos e iónicos (aniónicos y catiónicos). Los colectores no iónicos son aceites de hidrocarburos simples, mientras que los aniónicos y catiónicos, poseen una parte polar que

se adsorbe selectivamente sobre la superficie de las partículas y una parte no polar que se extiende hacia la solución generando un recubrimiento hidrofóbico. Los colectores iónicos pueden adherirse químicamente a la superficie del mineral (quimisorción) o a través de fuerzas físicas (adsorción física)[11]

Los espumantes son reactivos que tienen como funciones principales, inducir la generación de burbujas pequeñas, estabilizar la espuma de flotación y reducir el tiempo de inducción de la adhesión partícula-burbuja [25]. De esta forma las burbujas de aire permanecen dispersas en la suspensión y forman una capa de espuma estable que puede ser removida antes de que las burbujas estallen.

Entre los espumantes más comunes se tienen los alcoholes particularmente el MIBC (Metil-Isobutil-Carbinol, o 4- Metil-2- Pentanol, un alcohol alifático de cadena ramificada) o cualquier polímero soluble en agua basado en óxido de propileno (PO) tal como los glicoles de polipropileno. Los glicoles en general, son muy versátiles y pueden ofrecer una amplia gama de propiedades en la espuma, tales como una espuma fina, frágil y muy selectiva [25].

Los modificadores son reactivos químicos que cambian las propiedades fisicoquímicas de la pulpa de forma tal que mejoren los resultados de la flotación, estos se clasifican en reguladores de pH, dispersantes, depresantes y activadores. Entre los reguladores de pH más usados se tiene la cal (CaO) y el hidróxido de sodio (NaOH) [4].

3.2.1. Colectores

Como se mencionó anteriormente, los colectores se pueden clasificar en iónicos y no iónicos, dentro de los iónicos se encuentran los colectores aniónicos (sulfonatos, sulfatos y carboxilatos) y catiónicos representados por un grupo muy reducido. Esta clasificación está basada sobre el criterio formal de si un colector al disociarse en agua, en su parte principal, o sea, el radical con una buena parte del grupo polar, es un catión o un anión. [23] En la Figura 3 se muestra un diagrama resumen de la clasificación de colectores.

La mayor parte de los colectores se disocian de modo que sus radicales junto con el grupo polar constituyen un anión, dejando en la solución un catión que puede ser sodio, potasio, calcio o hidrógeno. Por otra parte, un grupo pequeño de colectores, especialmente aminas, se disocian de modo que los radicales con nitrógeno (primario, secundario, terciario y cuaternario), forman el catión, mientras que el anión es un hidroxilo. Los colectores de interés para esta memoria, corresponden a los colectores carboxilos. [23]

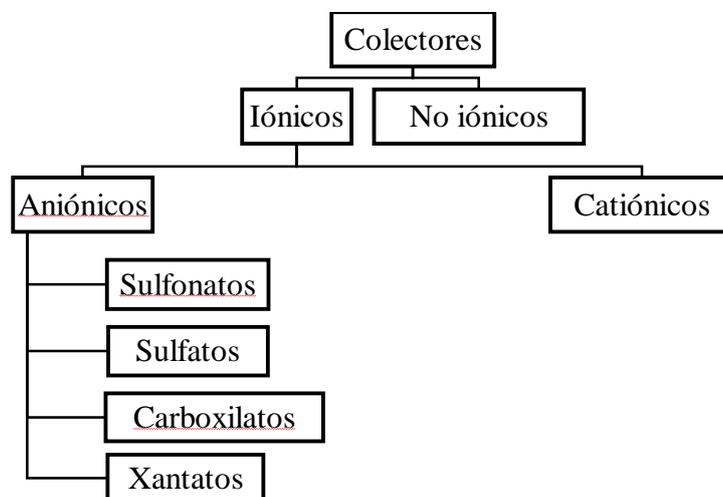


Figura 3: Clasificación de colectores de flotación [23]

3.2.1.1. Colectores carboxílicos

Esta clasificación contiene todos los ácidos grasos y sus sales, los jabones. Históricamente estos colectores han desempeñado un importante papel en la flotación de metales y sales debido a sus fuertes propiedades colectoras, no obstante, su relativa poca selectividad impide una eficiente separación de los sulfuros de sus gangas, lo que ha causado su gradual y casi absoluto reemplazo por los colectores sulfhídricos. Actualmente, estos colectores se utilizan solamente en algunos casos de flotación de minerales oxidados y no metálicos. [23]

Los colectores carboxílicos se pueden obtener por oxidación de parafinas o partir de productos naturales tales como grasa de animales y aceites vegetales. Hay ácidos saturados y no saturados, con y sin dobles enlaces en la cadena de hidrocarburos. Los no saturados son mejores colectores que los saturados. Los colectores con menor número de carbonos, en la pulpa, forman fácilmente, con los iones alcalinos, jabones muy solubles, lo que causa un alto consumo del colector, por otra parte, los ácidos grasos con mayor número de carbonos, son muy insolubles, lo que causa dificultades en su aplicación. [23]

Los ácidos grasos se disocian en un ión carboxilato aniónico y un protón:



En la Tabla 4, se muestran algunos de los ácidos más utilizados para la flotación [4]:

Tabla 4: Ácidos grasos utilizados como colectores en la flotación [4]

Ácido graso	Fórmula
Ácido cáprico	$C_9H_{19} - COOH$
Ácido laúrico	$C_{11}H_{23} - COOH$
Ácido palmítico	$C_{15}H_{31} - COOH$
Ácido esteárico	$C_{17}H_{35} - COOH$
Ácido oleico	$C_{17}H_{32} - COOH$
Ácido linoleico	$C_{17}H_{29} - COOH$

Como la mayor parte de los ácidos grasos se obtiene de productos naturales que son complejos en su composición y cómo la separación de las especies puras es un trabajo muy difícil y casi imposible, se sabe muy poco sobre el efecto específico de los distintos ácidos grasos sobre los minerales individuales.[16]

3.2.2. Interacción fisicoquímica entre mineral y colector

Las principales interacciones entre mineral y colector son:

3.2.2.1. Adsorción física

Consiste en la adsorción de iones de signo contrario por atracción electrostática y fuerzas de van der Waals. No hay electrones compartidos o transferencia de electrones entre el colector y el mineral. No hay adsorción selectiva y la desorción es rápida. Este tipo de adsorción se produce en la flotación de óxidos y silicatos [23].

Para entender la adsorción física es necesario considerar los fenómenos que se producen en la superficie de los minerales:

3.2.2.2. Doble Capa eléctrica

Como se mencionó anteriormente la hidratación de los sólidos depende del carácter de la superficie de estos. El proceso de hidratación se desarrolla de forma dispereja. Al hidratarse una red cristalina de carácter iónico, los cationes se hidratan y disuelven con mayor velocidad que los aniones, produciendo un desequilibrio eléctrico en el sistema. Esto último ya que la superficie del sólido queda cargada negativamente. Para lograr un equilibrio, la superficie cargada negativamente, frenará la disolución de iones y atraerá cationes desde la solución, formando una capa con una distribución equivalente de carga (capa Stern) [23].

Entre la capa Stern y el seno del líquido se formará una capa difusa de contra iones. Ambas capas en conjunto forman la doble capa eléctrica, que es determinante en la adsorción de los reactivos sobre la superficie de los minerales. En la Figura 4, se puede ver la representación de la doble capa eléctrica [23].

3.2.2.3. Carga superficial

Los iones que son quimioadsorbidos sobre la superficie del mineral generan la carga superficial y se denominan iones determinantes del potencial. Estos pueden ser los iones del mineral, iones hidrógeno o hidroxilos, iones colectores que forman sales insolubles o iones que forman iones complejos con los iones de la superficie del mineral. [23]

La carga superficial de un mineral se determina por la densidad de adsorción de los iones determinantes del potencial en la superficie de estos. Para una sal de valencia 1, la carga superficial está dada por:

$$\sigma_s = F \cdot (\Gamma_{M^+} - \Gamma_{A^-}) \quad (3)$$

Donde:

$F = \text{Constante de Faraday } [C \cdot \text{mol}^{-1}]$

$\Gamma_{M^+} = \text{Densidad del catión determinante del potencial}$

$\Gamma_{A^-} = \text{Densidad del anión determinante del potencial}$

En general, los iones determinantes del potencial son los iones H^+ y OH^- , y, en estos casos, el pH al cual la carga superficial es 0, se denomina Punto Cero de Carga (PCC).

3.2.2.4. Potencial Electroquímico

Es imposible medir la carga superficial de un mineral, no obstante, es posible determinar la diferencia de potencial entre la superficie y la solución, llamado potencial electroquímico. El potencial electroquímico, se puede asociar a un condensador, siendo su espesor de aproximadamente 3 angstrom, similar al tamaño de una molécula de agua. [23]

Se ha observado que existe una relación directa entre el potencial eléctrico y la cantidad y tipo de moléculas o iones adsorbidos. Por ejemplo, la adsorción de moléculas orgánicas, aumenta con la disminución del potencial y es máxima cuando el potencial es igual a 0, por otro lado, al alcanzar valores altos de potencial eléctrico, la adsorción de moléculas orgánicas, disminuye a 0. [23]

Esto último se explica ya que las partículas hidrofílicas forman un fuerte campo eléctrico que atrae moléculas e iones de alta constante dieléctrica (agua), a diferencia de un campo eléctrico débil, que atrae moléculas de baja constante dieléctrica como moléculas orgánicas. [23]

El potencial electroquímico se calcula de acuerdo a la ecuación 4:

$$\varepsilon = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(\frac{a}{a^0} \right) \quad (4)$$

Donde:

ε = Potencial electroquímico [Volt]

T = Temperatura absoluta [K]

R = Constante de los gases [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$]

n = Valencia del ion determinante del potencial

a = actividad del ión determinante del potencial en solución

a^0 = actividad del ión determinante del potencial al PCC

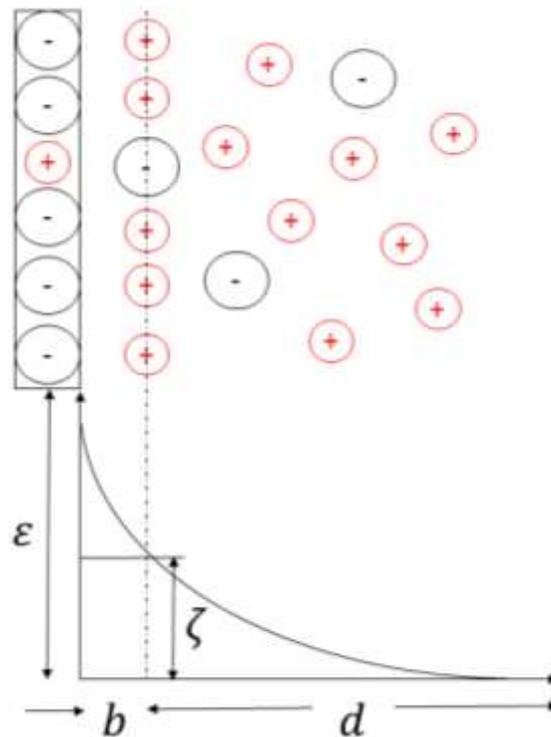


Figura 4: Diagrama Doble capa eléctrica, potencial electroquímico y potencial Z [Elaboración propia].

3.2.2.5. Potencial electrocinético o Potencial Z

Cuando el sólido empieza a moverse en el líquido los iones que forman la capa Stern quedan firmemente asociados con la superficie y la siguen, mientras que los iones de la zona difusa quedan inmóviles o se mueven en otra dirección. El potencial que surge entre las dos superficies, eléctricamente cargadas, que se mueven en direcciones opuestas, se llama potencial electrocinético o potencial Z (ζ).[16]

El potencial Z, depende de la velocidad del movimiento relativo entre el sólido y la zona de difusión. Para la medición del potencial Z, se dispone de una variedad de experimentos físicos. Los más conocidos son la electroforesis, el potencial de flujo y sensores ultrasónicos. La clave está en producir una velocidad diferencial dv entre la interfaz, de la superficie y el líquido. En la electroforesis, la dv se induce con un campo eléctrico, en el potencial de flujo con un fluido de transmisión, en ultrasonido con un campo de sonido. [16]

Utilizando el método de electroforesis, se calcula de acuerdo a la ecuación 5:

$$\zeta = \frac{4 \cdot \eta \cdot V}{D \cdot E} \quad (5)$$

Donde:

$D =$ Constante dieléctrica del líquido

$\eta =$ Viscosidad

$V =$ Velocidad de movimiento del sólido

$E =$ Intensidad del campo eléctrico

El pH al cual el potencial electrocinético es cero, se denomina punto isoelectrico (IEP). En los óxidos y silicatos, el punto Cero de Carga (PCC) y el punto isoelectrico (IEP) son iguales. En la Figura 5, se puede ver la representación del potencial electroquímico y potencia Z de un silicato u óxido en función del pH. [16]

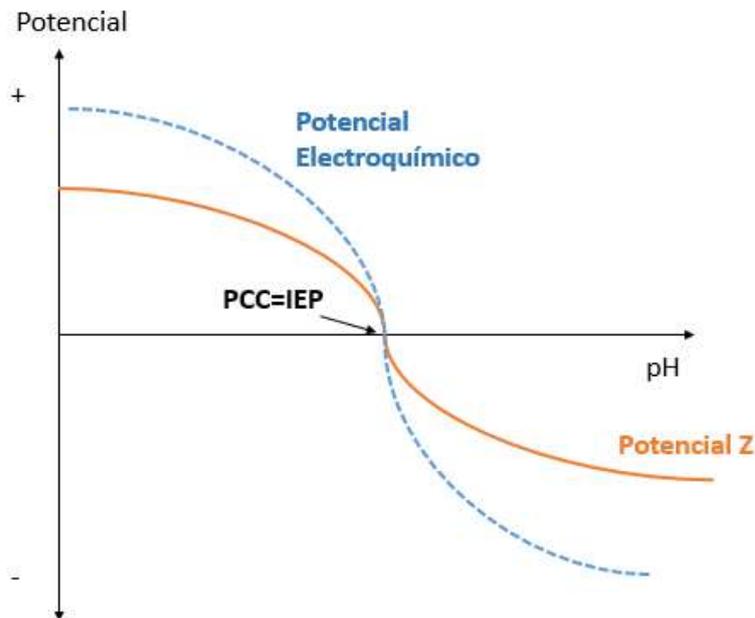


Figura 5: Potencial Z versus pH [Elaboración propia].

El colector se adsorberá por medio de fuerzas electrostáticas solo si tiene la carga opuesta al mineral, por lo tanto, los colectores aniónicos serán usados en la flotación de minerales solo si se cumple la condición de $pH < pH_{PCC}$ y en el caso de los colectores catiónicos, bajo la

condición de $pH > pH_{PCC}$. [16] La Figura 6, confirma la teoría presentada, mostrando los resultados de flotación bajo diferentes concentraciones de pH.

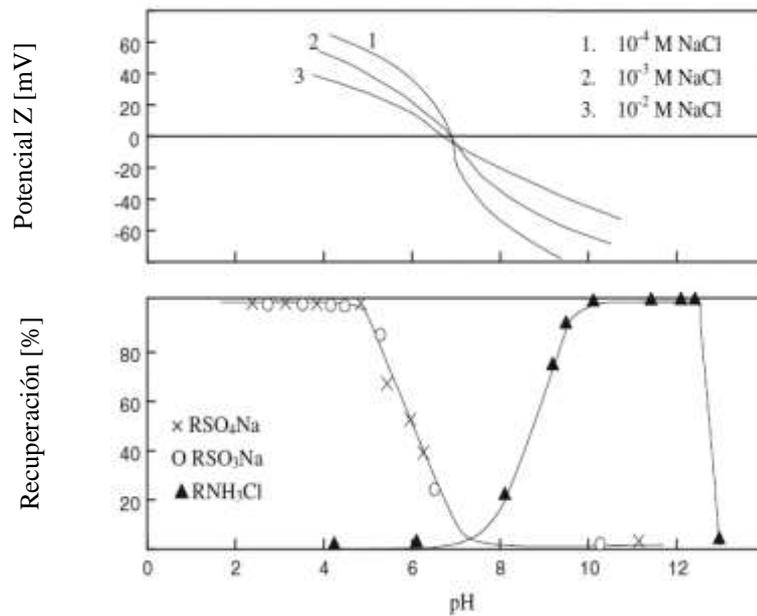


Figura 6: Resultados de flotación bajo diferentes concentraciones de pH. [26]

Por otra parte, se puede evaluar el efecto de un colector en una solución a cierto pH de acuerdo al pH_{PCC} de un mineral y el pK_a del colector. Bajo la condición de $pH \geq pK_a$, los colectores aniónicos se pueden disociar en iones. Si además, se cumple que el $pH \geq pH_{PCC}$, el potencial de la superficie del mineral es positivo. De esta forma, si $pK_a \leq pH_{PCC}$ la adsorción del colector en la superficie del mineral puede ocurrir. Al contrario, para los colectores catiónicos la adsorción del colector en la superficie del mineral solo toma lugar en la doble capa eléctrica bajo la condición de $pK_a \geq pH_{PCC}$. [16]

3.2.2.6. Adsorción química

En la adsorción química de los colectores, los compuestos pierden su individualidad química y forman nuevos compuestos superficiales. [16]

3.2.3. Criterios teóricos y rendimiento del colector

3.2.3.1. Concentración Micelar Crítica (CMC)

Si se agrega surfactante a una solución acuosa, la tensión superficial disminuye. La Figura 7, indica la variación de la tensión superficial a medida que la concentración de tensioactivo aumenta. A partir del valor de tensión superficial del agua pura ($72mN \cdot m^{-1}$), se puede ver una disminución con el aumento de concentración de surfactante, en esta zona, la que se denominará Zona I, las moléculas de surfactante se adsorben en la superficie del agua/aire y la concentración superficial crece rápidamente. [27] [28]

A partir de cierto valor, la tensión superficial decrece linealmente con el logaritmo de la concentración, de acuerdo a la isoterma de Gibbs, presentada en la ecuación 2, esto indica que la superficie está ocupada por una capa monomolecular de surfactante y la concentración superficial permanece constante. Esta región se llamará Zona II, y representa una superficie saturada, donde las moléculas de surfactante que se añaden se solubilizan en la fase acuosa. [27]

A partir de cierta concentración, la fase acuosa se satura y la tensión superficial permanece constante, Zona III. En esta región, cada molécula de surfactante que se agregue, se encuentra fuera de su límite de saturación y la solubilización ocurre en agregados de tipo coloidal llamados micelas. [27]

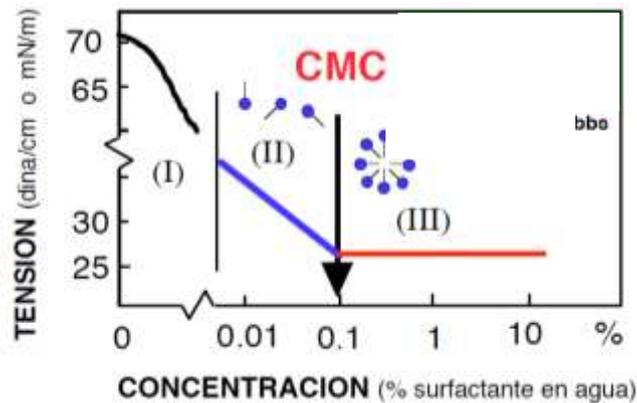


Figura 7: variación de la tensión superficial a medida que la concentración de tensioactivo aumenta.[27]

Las micelas tienen forma de esferas, cilindros, entre otras. Estas consisten en aproximadamente 30-2000 moléculas o iones. El tamaño de la micela depende de varios factores (tamaño de la molécula, número de moléculas, concentración de la solución, etc). Mediante estudios de difracción de neutrones a un ángulo pequeño se ha determinado la estructura de una micela esférica: su núcleo es hidrocarbonado, los grupos polares junto con algunos contraiones (iones de carga opuesta al de la cabeza polar del surfactante) constituyen la capa iónica de Stern con un espesor de 0,2 a 0,4 nm, y finalmente, una capa difusa. [29]

Algunas de las características que hacen atractivas las micelas, son la existencia de la capa iónica de Stern (ver Figura 8), la orientación del núcleo de la micela, el ordenamiento de la interfaz micelar debido a la carga, las interacciones con el solvente, y, la diferencia de polaridad entre el disolvente y el interior micelar.

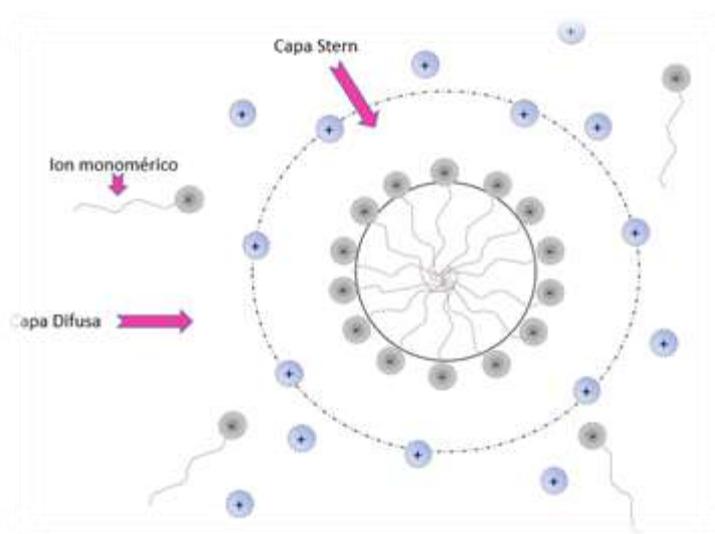


Figura 8: Capa Stern y capa difusa de una micela [Elaboración propia].

En la interfase mineral-solución, los iones se adsorben en la superficie del mineral en forma individual a bajas concentraciones, o en hemimicelas a altas concentraciones del colector. En

la Figura 9 se puede ver la representación de una micela y la Figura 10 la de una hemimicela adsorbida en un mineral.

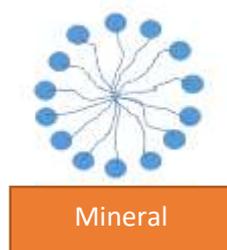


Figura 9: Micela

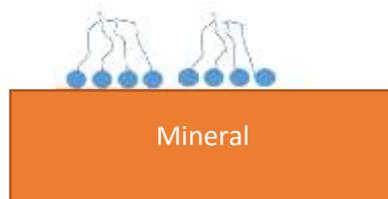


Figura 10: Hemimicela

La CMC es un importante criterio para determinar el desempeño de un surfactante. El valor de la CMC puede ser deducido de acuerdo a una fórmula semiempírica basada en la estructura de la cadena hidrocarbonada del tensioactivo. La fórmula común más usada se describe en la ecuación 6.

$$\log CMC = A - B \cdot n \quad (6)$$

Donde la CMC se mide en $mol \cdot L^{-1}$, A es una constante relacionada con el grupo polar del surfactante, B una constante relacionada con el grupo no polar del surfactante y n una constante relacionada con el tamaño de la cadena hidrocarbonada de la parte apolar [16]. En el Anexo 1. se presenta una lista de los valores de A y B de algunos colectores y espumantes utilizados en la flotación de minerales. Asimismo, se muestran los valores de la CMC de algunos colectores típicos.

3.2.3.2. Relación entre la estructura del colector y la Concentración Micelar Crítica (CMC)

De la ecuación 6, se puede ver que, si el largo de la cadena hidrocarbonada aumenta, el valor de la CMC disminuye. Igualmente, el valor de la CMC se reduce con el incremento de los grupos apolares.

En contraste, a medida que el valor de los grupos polares aumenta, el valor de CMC crece. En específico, la hidrofiliencia y la repulsión electrostática de las moléculas multipolares aumentan cuando aumenta el número de grupos polares.[28]

En relación a la posición del grupo polar dentro de la molécula, se puede ver que cuando el grupo polar se localiza al final de la molécula, la energía de asociación entre las moléculas es relativamente grande. Cuando el grupo polar se mueve hacia el centro de la molécula, la energía de asociación entre las moléculas se debilita. En otras palabras, el valor de CMC se vuelve pequeño cuando el grupo polar se mueve hacia el centro de la molécula.

En relación a las insaturaciones de la cadena hidrocarbonada, se ha demostrado que el valor de la CMC usualmente disminuye cuando el número de insaturaciones aumenta. Esto indica que los dobles enlaces pueden debilitar la hidrofobicidad de la cadena. [28]

3.2.3.3. Factores que influyen en la CMC

3.2.3.3.1. Competencia entre interacciones:

Existen interacciones que favorecen y otras que se oponen a la micelización. Si se minimizan las interacciones entre la parte lipofílica del surfactante y el agua, existe un efecto hidrófobo que favorece la asociación de las moléculas de una micela. Mientras más importante es la parte hidrófoba del surfactante, más fuerte la tendencia en formar micelas y en consecuencia más baja la concentración micelar crítica. [28]

Por otra parte, entre las interacciones que desfavorecen la micelización, están aquellas que favorecen la solvatación del grupo polar, es decir, cuanto más polar, menor la tendencia en agregarse y por ende mayor CMC. [28]

Otro efecto desfavorable a la formación de micelas, son las interacciones de tipo electrostático que resultan en una repulsión entre las partes hidrofílicas de las moléculas de surfactantes asociadas a las micelas. Si las fuerzas de repulsión son demasiado grandes, las moléculas no pueden acercarse suficientemente para que se produzca la interacción hidrófoba entre grupos lipofílicos. [28]

3.2.3.3.2. Efecto de la temperatura

Para surfactantes iónicos la CMC en solución agua-alcohol primero decrece y luego vuelve a crecer con la temperatura. Para surfactantes no iónicos se observa un fenómeno semejante, con el mínimo cerca de 50°C. [28]

Estos efectos opuestos tienen que ver con que el aumento de temperatura produce una reducción de hidratación del grupo hidrofílico, favoreciendo la micelización. Por otro lado, un aumento de la temperatura produce una desorganización creciente de las moléculas de agua que se encuentran cerca del grupo no polar, causando que el desajuste agua-grupo no polar decrezca, aumentando la compatibilidad, desfavoreciendo la formación de micelas. [28]

3.2.3.3.3. Efecto de los iones en solución

Los electrolitos tienden a disminuir la solubilidad de muchas sustancias en agua, llegando incluso a producir la precipitación en forma de fase sólida. Teniendo esto en consideración, la adición de electrolito disminuye la solvatación de la parte hidrofílica del surfactante.

Además, producen una mayor concentración de iones en la vecindad de la superficie de las micelas que resulta en un efecto de pantalla que reduce las repulsiones entre las partes hidrofílicas cargadas. Ambos efectos mencionados anteriormente, favorecen la formación de micelas y se puede decir que la presencia de electrolitos disminuye la CMC.

Para los surfactantes aniónicos se puede representar el efecto de las sales monovalentes, como el cloruro de sodio o cloruro de potasio, por la siguiente relación:

$$\log CMC = A - B \cdot \log S \quad (7)$$

Donde S es la salinidad, y A y B dos parámetros que dependen del surfactante y del tipo de electrolito. La Figura 11 muestra la variación de la tensión superficial con la concentración de

surfactante para varias salinidades de la fase acuosa. Este efecto es más importante para los iones bivalentes que para los monovalentes.

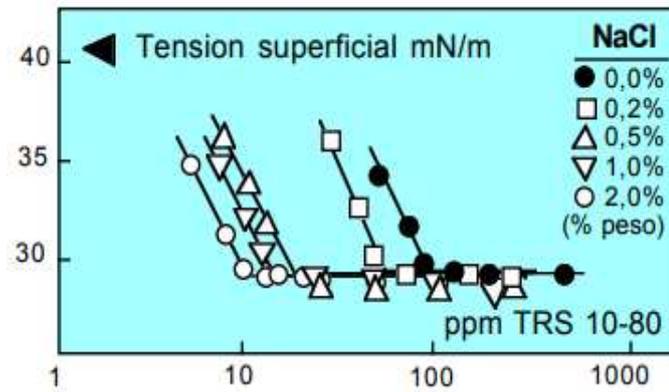


Figura 11: Tensión superficial vs concentración de surfactante (WITCO TRS 10-80) para diferentes salinidades. Se aprecia la variación de la CMC con la concentración de electrolito.[27]

3.2.3.4. Temperatura Krafft

Al aumentar la temperatura, las solubilidades de los surfactantes iónicos tienden crecer relativamente lento. Sin embargo, a partir de una cierta temperatura, llamada temperatura Krafft, se observa que la solubilidad aumenta rápidamente y puede llegar a una miscibilidad en todo el rango de composición unos pocos grados después.[30]

Esto indica que el modo de solubilización del surfactante cambia a la temperatura Krafft, es decir, de solubilización monomolecular, pasa a ser una solubilización micelar. Por lo tanto, la temperatura Krafft corresponde a la intersección de dos líneas dependientes de la temperatura: la solubilidad frente a la temperatura y la CMC versus temperatura. Ver Figura 12.[30]

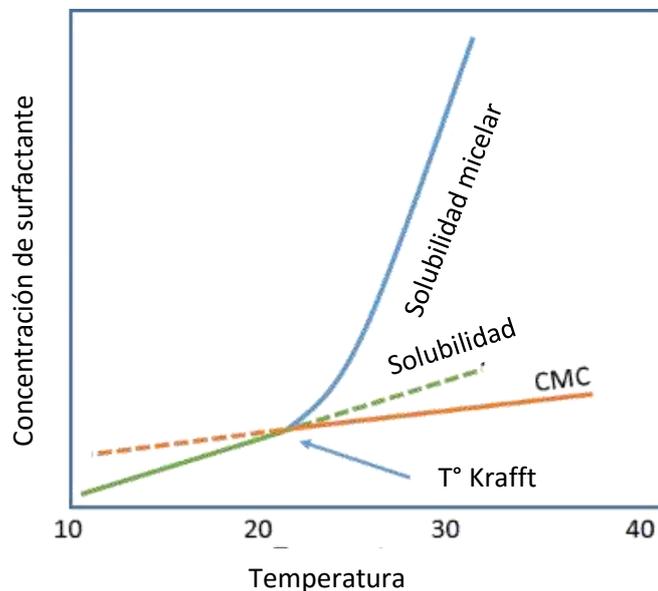


Figura 12: Solubilidad y CMC versus temperatura [30]

Para los surfactantes iónicos, la solubilidad y la CMC aumentan con la temperatura, pero a diferentes velocidades. En el punto en que se cruzan y se pueden formar micelas, la "solubilidad" (es decir, la capacidad de obtener surfactante en el agua) aumenta considerablemente porque las micelas pueden crecer libremente, absorbiendo cualquier surfactante adicional que se agregue [30].

Ya que la temperatura Krafft corresponde al punto de cruce de la curva de solubilidad y de la curva de CMC en función de la temperatura, depende de cualquier efecto susceptible de afectar al CMC. Así se observa que la temperatura de Krafft aumenta con la longitud del grupo lipofílico del surfactante. En cuanto al efecto de los electrólitos, es más difícil interpretar, ya que afectan tanto la CMC como la curva de solubilidad. Según el efecto que domina se produce un aumento de solubilidad (salting-in) que puede incluso llegar a una solubilización micelar, o una disminución de solubilidad (salting-out) que resulta en la precipitación de una parte del surfactante [30].

3.2.3.5. Técnicas utilizadas para la caracterización de soluciones tensioactivas.

La mayoría de las propiedades físicas de las soluciones de surfactante (conductividad, tensión superficial, densidad, etc.) cambian drásticamente al alcanzar la CMC. Frecuentemente la CMC se obtiene por la intersección de dos curvas que representan una propiedad física determinada de la solución: una curva representa la propiedad física a concentraciones inferiores a la CMC y la otra representa la propiedad física a concentraciones superiores. [31]

No existe un valor único de la CMC, el valor de esta es un intervalo de concentraciones. Algunos métodos son más sensibles que otros para detectar la presencia de micelas, por lo que la CMC depende de la propiedad medida y de la sensibilidad del método utilizado.

En la Figura 13, se puede ver la variación de algunas propiedades de los surfactantes en función de la concentración de este y en la Tabla 5, un resumen de distintas técnicas fisicoquímicas instrumentales utilizadas para caracterización de las micelas.

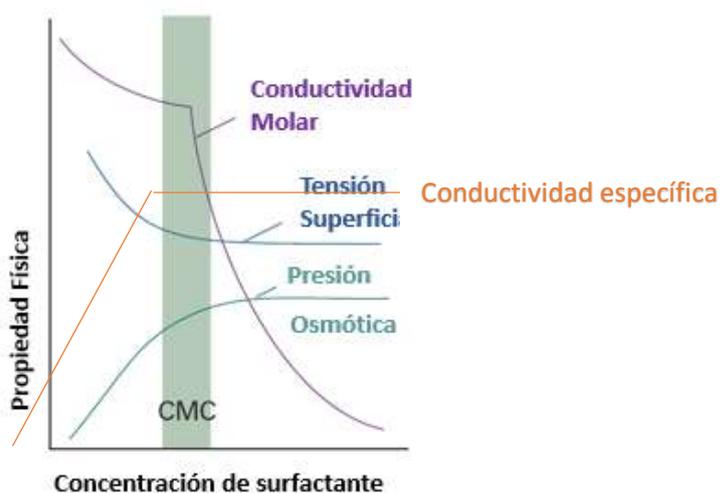


Figura 13: Variación de las propiedades físicas de los surfactantes en función de este. [31]

Tabla 5: Técnicas fisicoquímicas instrumentales utilizadas para caracterización de las micelas. [32]

Técnica	Medición	Información obtenida
Métodos fisicoquímicos		
Conductimetría	Conductividad específica	CMC, solo para surfactantes iónicos
Tensiometría	Tensión superficial	CMC, eficacia y eficiencia, área por molécula de surfactante.
Viscosimetría	Viscosidad	Cambio en la forma de las micelas.

3.2.3.5.1. Método de la conductividad

El cambio en la conductividad eléctrica de soluciones acuosas con surfactantes iónicos se debe al diferente grado de ionización (los monómeros de surfactantes se comportan como electrolitos fuertes) del tensioactivo. [33]

Si se asume que los electrolitos obedecen la ley de Kohlrausch's, la conductividad específica, κ , del surfactante puede ser fácilmente calculada en términos de las conductividades iónicas molares de los iones bajo y sobre la CMC [33]:

Bajo la CMC: No hay micelas y la conductividad específica de las soluciones acuosas de ácido oleico (AO) se compone de aportes independientes de los aniones $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COO^-$ y los cationes H^+ [33]:

$$\kappa = (\lambda_{H^+} + \lambda_{CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COO^-}) \cdot [AO]_t = m_1 \cdot [AO]_t \quad (7)$$

Donde:

$$m_1 = \text{Pendiente de la gráfica de conductividad específica } \kappa \text{ versus concentración de AO.}$$

Sobre la CMC: La conductividad de los surfactantes iónicos como el ácido oleico usualmente decrece. Esto se explica por la inclusión de iones de carga opuesta (contraiones) a los aniones de cadena larga de las micelas.[33]

El porcentaje de contraiones en relación con el número de iones de cadena larga en la micela (N_{ag}), se denomina fracción de carga micelar neutralizada, β , y $\alpha = 1 - \beta$, es el grado de ionización micelar. [33] Por lo tanto, la concentración de iones libres ($[H^+]_l$), en el caso del ácido oleico) es dada por:

$$[H^+]_l = CMC + \alpha \cdot [AO]_m \quad (8)$$

Donde:

$$[AO]_m = [AO]_t - CMC \quad (9)$$

Consiguientemente, la conductividad específica de una solución de ácido oleico sobre la CMC se puede dividir en tres términos: la conductividad de los iones individuales (aniones $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COO^-$ y cationes H^+) a la concentración micelar crítica, la conductividad de los aniones de cadena larga de las micelas y la conductividad de los iones en exceso. [32]

La conductividad específica de una solución micelar de ácido oleico puede ser escrita como:

$$\kappa = (\lambda_{H^+} + \lambda_{CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COO^-}) \cdot CMC + \lambda_{H^+} \cdot \alpha \cdot [AO]_m + \lambda_{mic} \cdot [Micelas] \quad (10)$$

Teniendo en consideración que:

$$[Micelas] = \frac{[AO]_t - CMC}{N_{ag}} \quad (11)$$

Asumiendo que la contribución de la micela a la conductividad es la misma que la de un número equivalente de iones monoméricos, se tiene que:

$$\lambda_{mic} = \alpha \cdot N_{ag} \cdot \lambda_{AO} \quad (12)$$

Y reemplazando la ecuación 11 y 12 en la 10, se tiene que:

$$\kappa = (\lambda_{H^+} + \lambda_{AO}) \cdot CMC \cdot (1 - \alpha) + (\lambda_{H^+} + \lambda_{AO}) \cdot \alpha \cdot [AO]_T = \kappa_0 + m_2 \cdot [AO]_t \quad (13)$$

Donde

$$m_2 = m_1 \cdot \alpha \quad (14)$$

En resumen, experimentalmente, el cálculo de la CMC experimentalmente se detalla a continuación:

Método convencional: Como la CMC es una fase de transición entre dos regímenes diferentes de una solución de surfactante, el gráfico de κ , versus surfactante, x , es una curva que consiste en dos segmentos lineales (bajo y sobre la CMC) con diferentes pendientes, el punto de intersección de las dos curvas entrega el valor de la CMC. Por otro lado, la división entre la pendiente antes de la CMC (m_2) y después de la CMC (m_1) corresponde al valor del grado de ionización. [33]

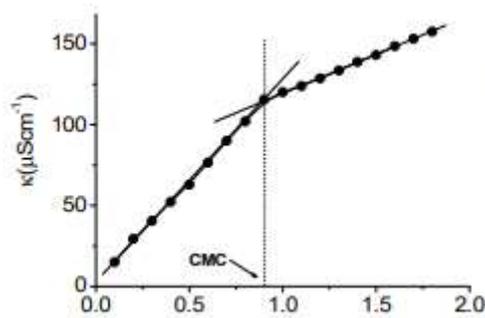


Gráfico 1: Método convencional para el cálculo de la CMC en función de la conductividad [34].

3.3. Comportamiento de reactivos de flotación en condiciones de alta carga iónica

3.3.1. Efecto de iones en la estructura del agua

La estructuración del agua, se muestra en su rigidez (densidad de energía cohesiva) y en su ordenamiento (gran entropía de vaporización), no obstante, su característica más destacada es su red tridimensional compuesta de enlaces de hidrogeno. Los efectos de los iones sobre esta red en soluciones acuosas diluidas han sido estudiados desde la visión dinámica, termodinámica, por espectroscopia, y aspectos de simulación computacional [35].

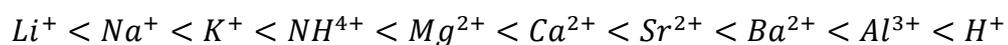
Se conoce que la estructura del agua se asocia a iones que generalmente se catalogan como kosmotropos o makers (constructores de estructura) o caótropos o breakers (destructores de estructura), esto en función de sus capacidades para inducir la estructuración del agua.[36]

El tipo de estructura que presenta el ion tiene una fuerte incidencia en la viscosidad. En general, se conoce que la viscosidad de una suspensión aumenta con la presencia de iones makers debido a que estas fortalecen los enlaces de agua y disminuye con la presencia de breakers debido a que los enlaces de hidrógeno son más débiles.[36]

Por otro lado, los iones cambian las fuerzas de interacción entre las partículas minerales y entre las partículas y los reactivos, por lo cual es importante considerar que la disposición particular de iones en la interfaz está fuertemente influenciada por la hidratación de iones. En general, la fuerza de enlace de los iones depende de su valencia (Z), radio iónico (R) y de las características del adsorbente. [7]

La teoría de Gouy-Chapman predice que los iones de igual carga son adsorbidos con igual fuerza sobre las superficies sólidas cargadas. Sin embargo, el radio hidratado o bien la polarización del ion determina la fuerza de adsorción, siendo más fuertemente retenidos los de menor radio hidratado debido a que la hidratación promueve un incremento del tamaño del ion y por lo tanto una reducción de la movilidad, por lo que la hidratación es directamente proporcional a la carga del ion e inversamente proporcional al radio iónico. [24]

Los iones divalentes son adsorbidos más fuertemente que los monovalentes. La serie liotrópica o de Hofmeister establece un orden prioritario de adsorción para los iones mono y divalentes, y es la siguiente [24]:



3.3.2. Efecto de iones en la adsorción de surfactantes en la superficie de los minerales

3.3.2.1. Antes de la adsorción

Muchos surfactantes tienen una buena solubilidad en agua, dado la interacción mediante puentes de hidrógeno entre los grupos polares de los surfactantes y las moléculas de agua. Esta solubilidad puede ser fácilmente afectada por la temperatura y la salinidad del agua, cambiando la concentración micelar crítica. [19]

3.3.2.1.1. Efecto en la solubilidad de surfactantes iónicos

Iones metálicos multivalentes como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} y Al^{3+} , pueden reducir significativamente la solubilidad de los surfactante iónicos en solución, dada la atracción electrostática que puede darse entre ellos y la parte iónica del surfactante, limitando la aplicación de los tensioactivos en la flotación de minerales.

En específico, cuando se usan ácidos grasos como colectores de fluorita, los iones de calcio presente en la solución acuosa, interaccionan con los ácidos grasos por medio de atracciones electrostáticas, formando complejos de ácidos grasos y calcita. Se ha reportado que la flotación de la fluorita no se ve afectada significativamente cuando los complejos precipitan en la superficie del mineral, pero sí reduce su eficiencia cuando los complejos se forman en el seno de la solución, debido a la disminución de la concentración del colector. [19]

3.3.2.1.2. Efecto en la agregación de surfactantes

En general, la formación de micelas o agregados de surfactantes tiene un trade off entre la atracción hidrofóbica de las cadenas hidrocarbonadas del tensioactivo, que favorece la formación de micelas o agregados, y la repulsión electrostática entre la cabeza iónica del surfactante, que se opone a la formación de micelas. La presencia de iones puede estabilizar las micelas, reduciendo la repulsión electrostática de las cabezas iónicas del surfactante, mejorando la micelización.

Investigadores estudiaron la relación entre la concentración micelar crítica de sulfatos alquilo y el largo de la cadena hidrocarbonada en presencia de distintas concentraciones de NaCl. Como se muestra en la Figura 14, se puede ver una notable disminución en la concentración micelar crítica con el incremento de la concentración de cloruro de sodio. Además, se puede ver que la disminución en la CMC aumenta aún más, a medida que la cadena hidrocarbonada es más larga.

Otros investigadores han reportado que el efecto de los electrolitos en la CMC, depende de la valencia de los iones. Iones divalentes son más efectivos que iones monovalentes en el apantallamiento de las interacciones electrostáticas. Esto ya que una carga mayor protege más eficazmente, los iones divalentes se atraen más fuertemente a un agregado y, además, los iones divalentes pueden causar la inversión de carga [19].

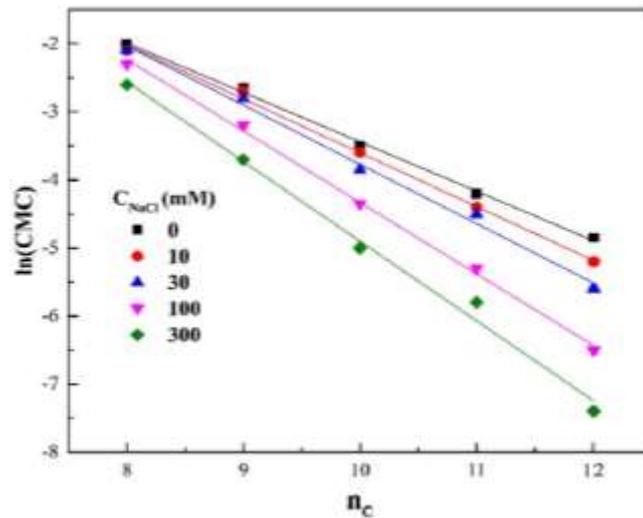


Figura 14: Relación entre la concentración micelar crítica de sulfatos alquilo y el largo de la cadena hidrocarbonada en presencia de distintas concentraciones de NaCl [13]

3.3.2.2. Durante la adsorción

La energía libre de adsorción ΔG_m^0 , representa la energía libre del transporte de las moléculas de surfactante del seno de la solución a la superficie sólida. Se puede escribir de acuerdo a la ecuación 2.

$$\Delta G_m^0 = \Delta G_{elec}^0 + \Delta G_{Quim}^0 + \Delta G_{C-C}^0 + \Delta G_{C-S}^0 + \Delta G_H^0 + \Delta G_{H_2O}^0 + \dots \quad (18)$$

Donde ΔG_{elec}^0 , es la interacción electrostática entre el surfactante y el adsorbente cuando están eléctricamente cargados, ΔG_{Quim}^0 es la interacción química, cuando el enlace covalente es formado durante la adsorción del surfactante, ΔG_{C-C}^0 es la interacción lateral entre las cadenas hidrocarbonadas de las moléculas del surfactante, ΔG_{C-S}^0 , es la interacción hidrofóbica entre la cadena hidrocarbonada del surfactante y los sitios hidrofóbicos del substrato, ΔG_H^0 corresponde a la formación de enlaces de hidrógeno y $\Delta G_{H_2O}^0$ es la solvatación o desolvatación debida a la hidratación de las especies adsorbidas o las especies desplazadas de la superficie solida durante la adsorción.

El proceso de adsorción siempre involucra más de una interacción y puede ser clasificado como adsorción física y adsorción química dependiendo de las interacciones involucradas [19]. Matemáticamente, la energía libre de adsorción (ΔG_m^0), puede ser característico del proceso de micelización en una solución acuosa. Los valores se pueden calcular como:

$$\Delta G_m^0 = 2,3 \cdot R \cdot T \cdot (\log CMC - \log \omega) \quad (19)$$

donde R y T son la constante de gas y la temperatura absoluta, respectivamente, ω es la concentración molar de agua, 55,3 a 25°C.

3.3.2.2.1. Adsorción física de surfactantes iónicos

Para la adsorción física de surfactantes iónicos en sólidos hidrofóbicos, la fuerza motriz corresponde a la interacción entre la cola del surfactante y los sólidos. El proceso de adsorción puede ser clasificado en 4 regiones, estas son esquematizadas en la Figura 15.

En primer lugar, las moléculas de surfactante, se adsorben como monómeros por medio de atracciones hidrofóbicas de las cadenas hidrocarbonadas con la superficie del sólido (Figura 15.a). Luego, la tasa de adsorción incrementa, debido a la formación de hemimicelas en la superficie del mineral al alcanzar la concentración hemimicelar crítica (HMC), por sobre la HMC, las hemimicelas comienzan a compactarse gradualmente con un gran incremento en la concentración del surfactante hasta la saturación de este en la superficie del sólido (Figura 15.b).

Por sobre la FMC, la densidad de adsorción no incrementa notoriamente con un incremento en la concentración de surfactante. Las moléculas de surfactante forman agregados en la solución acuosa y no se adsorben en la superficie del mineral como se muestra en la Figura 15.c. Finalmente, por sobre la CMC, las moléculas de surfactante forma micelas en solución y los niveles de adsorción en el mineral se detienen [19].

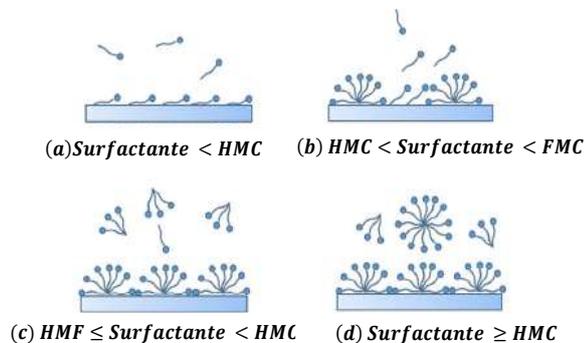


Figura 15: Adsorción física de surfactantes iónicos en sólidos hidrofóbicos [13]

Para la adsorción física de surfactantes iónicos en sólidos hidrofílicos, la fuerza motriz es la atracción electrostática entre la cabeza del surfactante y el sólido. Como se muestra en la Figura 17, la adsorción de los tensioactivos iónicos en este tipo de superficies, se puede dividir en 4 regiones.

En la región I, las moléculas de surfactante son electroquímicamente adsorbidas en el sólido hidrofílico, con la cabeza iónica en contacto con la superficie, y la cadena hidrocarbonada hacia la solución.

En la región II, la densidad de adsorción incrementa drásticamente dada la formación de hemimicelas por la interacción lateral entre las cadenas hidrocarbonadas y los monómeros adsorbidos.

En la región III, los monómeros de surfactantes, son adsorbidos a través de interacciones laterales con las cadenas de alquilo de los tensioactivos adsorbidos y la de los tensioactivos venideros, y los grupos de cabeza están orientados hacia la fase líquida.

La región IV se caracteriza por la nivelación de la isoterma de adsorción, la cual es alcanzada por sobre la concentración micelar crítica [19].

En las dos primeras regiones, la hidrofobicidad del mineral se ve mejorada y el potencial zeta alterado con la densidad de adsorción, como resultado la eficiencia de flotación de minerales hidrofílicos se ve mejorada por la adsorción de surfactantes a bajas concentraciones.

En la región III y IV, la adsorción de "cabeza hacia afuera" aparece y aumenta rápidamente, lo que resulta en la disminución de la hidrofobicidad de la superficie y la inversa del signo del potencial zeta. Como consecuencia, la eficacia de flotación de los minerales hidrófilos se reduce mediante la adsorción de tensioactivos a una alta concentración [19].

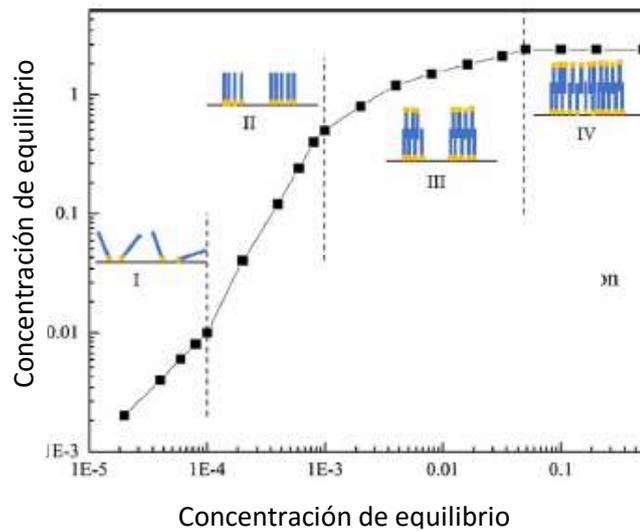


Figura 16: Adsorción de surfactantes en sólidos hidrófilos [13].

3.3.2.2.2. Efecto de los electrolitos en la adsorción física

Los efectos de los electrolitos sobre la adsorción física de los tensioactivos iónicos sobre sólidos hidrófilos varían con la concentración de tensioactivos en solución acuosa. Investigadores informaron que los efectos de los electrolitos en la Región I y la Región II fueron diferentes de los de la Región III y la Región IV [37].

Como se muestra en la Figura 17, en las dos primeras regiones, la concentración de tensioactivo en la solución acuosa es baja y los monómeros tensioactivos se adsorben en los sólidos a través de la adsorción frontal. La densidad de adsorción disminuye con un aumento en la concentración de electrolito debido al apantallamiento de la atracción electrostática de la cabeza / sólido. Sin embargo, en la parte superior de la Región III, donde la adsorción de cabeza fuera aparece y aumenta rápidamente, la presencia de electrolitos aumenta la densidad de adsorción debido al aumento de la repulsión electrostática mutua entre los tensioactivos adsorbidos.

En la Región IV, la diferencia en la densidad de adsorción en presencia de diferentes fuerzas iónicas es menor porque la CMC de los tensioactivos iónicos en la solución disminuye al aumentar la concentración de electrolitos y la densidad de adsorción apenas puede aumentar por encima de la CMC.

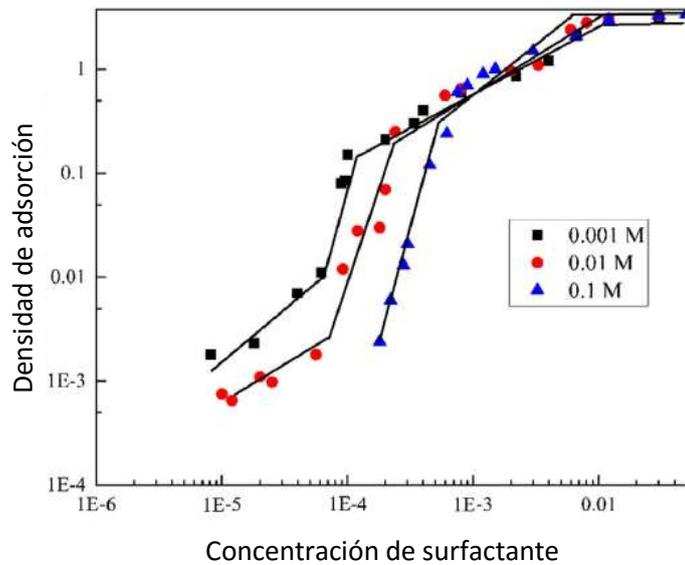


Figura 17: Efecto de los electrolitos en la adsorción física [18].

3.3.2.2.3. Adsorción química de surfactantes iónicos

La adsorción química ocurre cuando los surfactantes iónicos se adsorben en las superficies hidrofílicas de los sólidos, a través de reacciones químicas entre los grupos de las cabezas de los surfactantes y los sólidos, el cual está caracterizado por una tasa de baja adsorción y una monocapa.

El ejemplo típico de adsorción química es la adsorción de xantatos sobre minerales de sulfuro en flotación por espuma [38]. Estudios informaron que el xantato de etilo (EX) se adsorbió en las superficies minerales sulfuradas al unirse a los átomos metálicos mediante reacciones electroquímicas, lo que se indicó por un aumento en la intensidad de la señal infrarroja (IR) de las especies de xantatos en superficies minerales. Además, en la flotación de sales minerales, las sales de ácidos grasos también se adsorben químicamente en las superficies minerales [39].

3.3.2.2.4. Efecto de los electrolitos en la adsorción química

Se sabe que los electrolitos pueden influir en la adsorción química de los tensioactivos iónicos en los sólidos. Pueden aumentar la adsorción de surfactante aumentando los sitios de adsorción o disminuyendo la adsorción de surfactante mediante adsorción competitiva. Específicamente, los efectos de los electrolitos sobre la adsorción química de los surfactantes iónicos están relacionados con los tipos de iones y minerales [19].

3.3.2.3. Después de la adsorción

Después de la adsorción los iones modifican la estructura y morfología de los colectores adsorbidos en los sólidos. Las formas de los agregados de surfactantes adsorbidos pueden cambiar por la presencia de electrolitos, en específico, investigadores encontraron que las micelas adsorbidas de CPB en sílica, se alargan al estar en presencia de electrolitos. La transición similar de los agregados de surfactantes esféricos a cilíndricos por la adición de electrolitos, también fue observada por otros investigadores [40].

3.4. Estudios existentes de la flotación de espodumeno con ácido oleico como colector

3.4.1. Optimización de la flotación de espodumeno

La bibliografía muestra una variedad de trabajos que estudian las condiciones óptimas de la flotación de espodumeno utilizando el ácido oleico como colector. Los parámetros incluyen la dosificación del colector, la velocidad del rotor de la celda de flotación, el pH de la alimentación, el periodo de acondicionamiento, la temperatura, el contenido de sólidos y los pasos necesarios de procesamiento requeridos para obtener un producto óptimo. [9]

Los resultados muestran que las condiciones óptimas se alcanzan cuando la pulpa tiene un pH de 7,5 a 9,8, un 18% de sólidos, una temperatura de 15 [°C] y un período de acondicionamiento de 10 minutos; una velocidad del rotor de la celda de 1040 [rpm]; y una concentración de ácido oleico de 1,4 [$kg \cdot t^{-1}$]. El concentrado debe pasar por dos etapas más de limpieza de celdas para optimizar el grado de espodumeno producido. [9]

4. METODOLOGÍA

La metodología implementada consiste en estudiar la influencia del colector, antes de la adsorción por pruebas de concentración micelar crítica (CMC), y durante la adsorción mediante pruebas de adsorción a distintos pH y tiempos, medición del potencial Z y pruebas de espectroscopia FTIR. El siguiente diagrama resume la metodología efectuada:

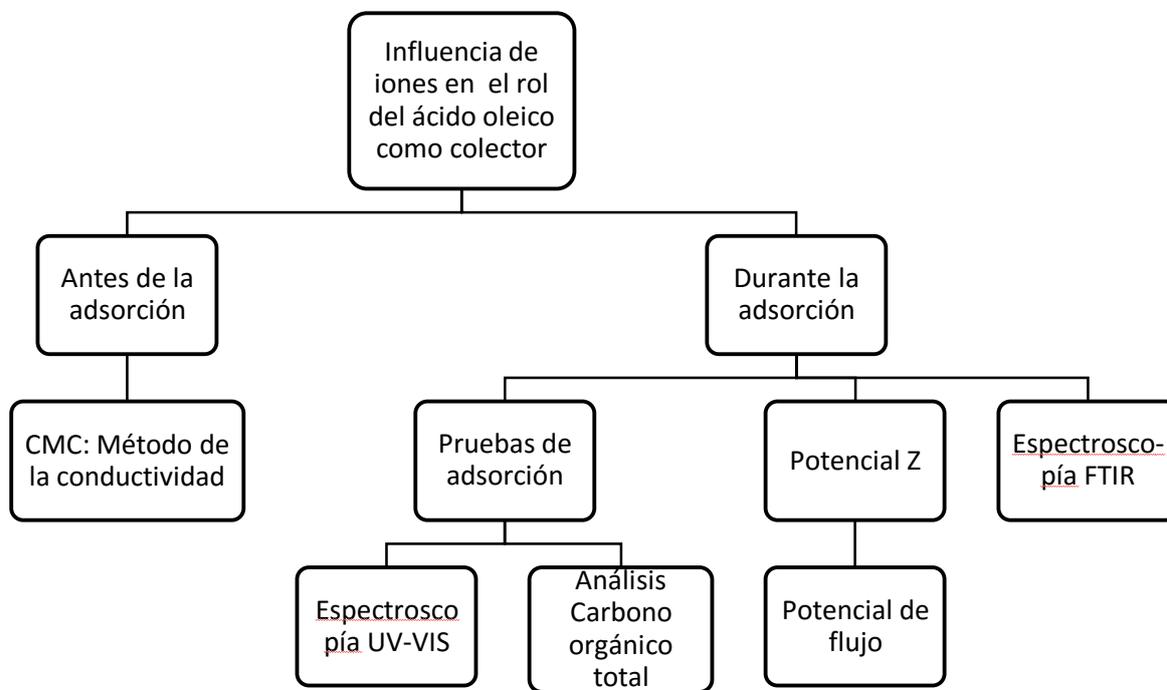


Figura 18: Metodología

4.1. Materiales

- i. Ácido Oleico (AO) suministrado por SQM.
- ii. Espodumeno suministrado por SQM.
- iii. Soluciones de HCl y NaOH al 0,1 y 10% respectivamente para regular el pH
- iv. Para preparar las soluciones:
 - a. Agua desionizada
 - b. $CaCl_2$ (Merck)
 - c. $MgCl_2$ (Merck)
 - d. $NaCl$ (Merck)

4.2. Softwares

- i. Hydra
- ii. Medusa
- iii. QtiPlot

4.3. Equipos

- i. Balanza PRECISA XB220A
- ii. Agitador
- iii. pH metro JENCO Electronics Modelo 1671
- iv. Conductímetro HANNA HI5522
- v. Centrífuga Sorvall RC-5B. Refrigerated Superspeed Centrifuge Du Pont Instruments.
- vi. Potencial de flujo: Particle metrix modelo Stabino.

Para la medición del potencial Z, se dispone de una variedad de experimentos físicos. Los más conocidos son la electroforesis, el potencial de flujo y la configuración ultrasónica. La clave está en la producción de una velocidad diferencial Dv entre la interfaz y el líquido, sin importar su aspecto, plana o como una partícula.

En la técnica de potencial de flujo las reacciones de excitación medidas son flujos de transmisión. La señal medida luego se calcula como "potencial zeta" usando un modelo o calibración. [41]

a. Principio de medición Stabino®

Si una celda de politetrafluoroetileno (**PTFE**) se llena con agua, la cantidad de cargas aniónicas en la pared es marginable (Figura 19 izquierda). Al introducir un coloide aniónico o catiónico, la pared se recubre inmediatamente con una gran cantidad de partículas negativas o positivas, respectivamente. (Figura 18 derecha). [41]

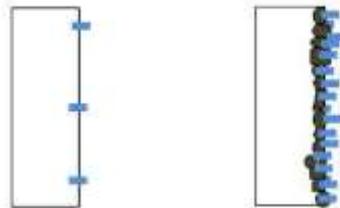


Figura 19: Izquierda: superficie de PTFE en el agua que muestra solo unas pocas cargas aniónicas. Derecha: La misma superficie en una dispersión aniónica / coloide. Una gran cantidad de partículas negativas se adjuntan. Esta nueva "capa de interfaz de partículas" crea una doble capa, ilustrada en la Figura 19 [41].

Es importante destacar que, al adherirse a la pared, las partículas se inmovilizan. Por lo tanto, un flujo inducido a lo largo de la pared, puede mover las cargas excesivas móviles (catiónicas en el ejemplo). Un fluido oscilante como en Stabino® crea un " potencial de flujo" oscilante [41]. Ver Figura 20.

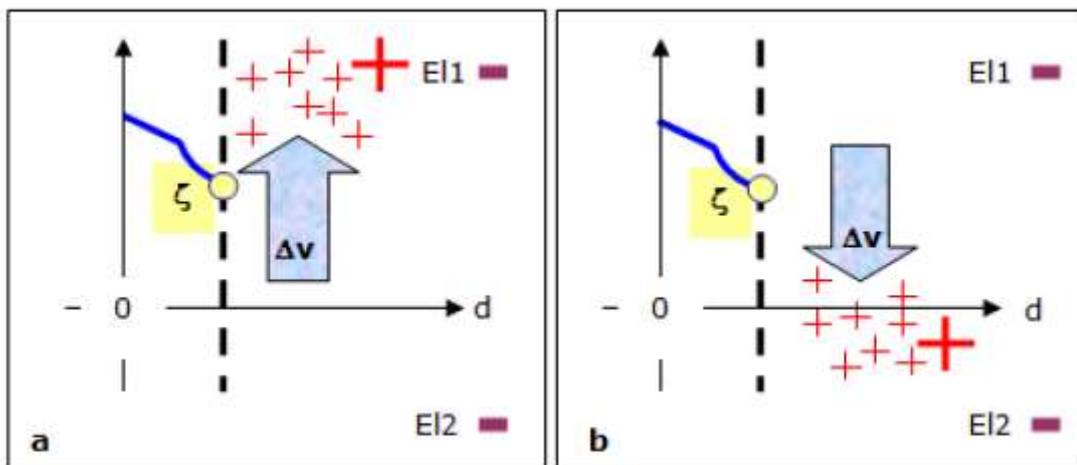


Figura 20: a) Al inducir un flujo a lo largo de la pared cargada, los iones en exceso se desprenden de la pared recubierta creando un potencial de flujo en los electrodos EI1 y EI2. El potencial puede ser calibrado como potencial zeta. b): La polaridad del potencial cambia a medida que cambia la dirección del potencial de flujo. En Stabino®, el fluido está oscilando [41].

Stabino® sirve tanto para macromoléculas como para grandes partículas, en particular ofrece un amplio rango de análisis: 0,3 μm – 300 μm . Dependiendo de la muestra, la concentración permitida puede estar entre 0,001 y 40% v / v, lo que representa un rango de concentración inminentemente alto[41].

El elemento central en Stabino® es la celda de medición hecha de teflón y el pistón oscilante en el medio que produce un fluido oscilante en el espacio entre el cilindro y el pistón. Ver Figura 21. Cuanto más estrecha sea la separación, a una frecuencia constante del motor, mayor es la velocidad del fluido y mayor es el potencial medido [41].

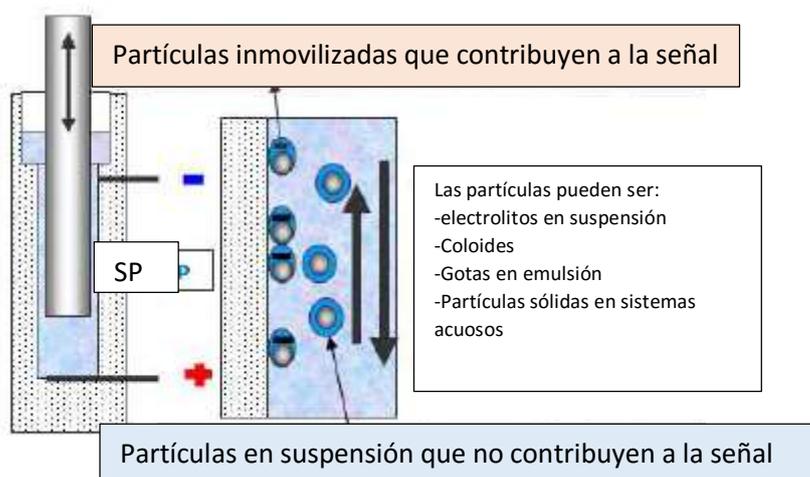


Figura 21: Izquierda: Cilindro de teflón Stabino® con pistón oscilante y 2 electrodos que captan el potencial de flujo SP. Derecha: Espacio entre el cilindro y el pistón que muestra las partículas adheridas a la pared y las que están en el fluido. Las partículas inmobilizadas muestran un desplazamiento de la nube de iones, las partículas "libres" tienen una polarización de la nube casi insignificante. Como consecuencia, la señal es producida solo por las partículas adsorbidas a la pared. Pero representan la carga en la interfaz de todas las partículas[41].

La separación se puede ajustar a la señal óptima para el ruido, la conductividad y la viscosidad. En el de diseño Stabino®, el motor de accionamiento se mantiene a una carga constante. Por lo tanto, la frecuencia de oscilación es constante. Dependiendo del procedimiento de calibración, la señal de medición se muestra como potencial de flujo o potencial zeta. Como la medición es eléctrica, la señal es instantánea, una de las mayores ventajas del método. Cuanto más pequeñas

son las partículas, más fácilmente se adhieren a la pared dando lugar a una excelente sensibilidad [41].

vii. Espectrofotómetro UV-VIS: JENWAY 67 Series Modelo 6705.

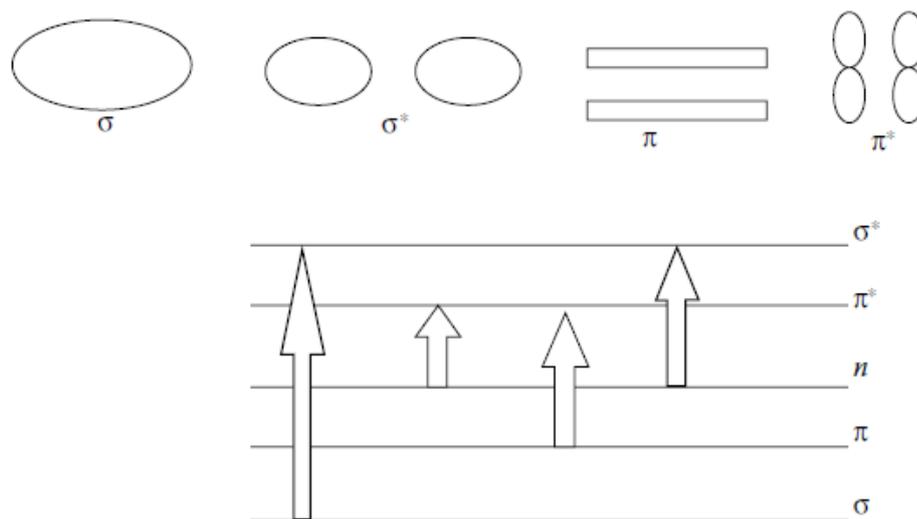
La espectroscopía de absorción molecular se basa en la medida de la absorción de luz por la molécula. La radiación electromagnética utilizada en esta técnica se encuentra en el rango ultravioleta y visible, entre 190 nm y 800 nm, ya que en estos intervalos de energía ocurren transiciones electrónicas de los electrones pertenecientes a los orbitales moleculares. Estas transiciones otorgan información sobre los enlaces, por lo que permiten la determinación de grupos funcionales, transiciones electrónicas metal – ligando y ligando – ligando. Además, indican la presencia de sistemas conjugados y aromáticos dentro del analito. De esta manera, el análisis de absorción de luz UV/visible permite la identificación una gran cantidad de especies orgánicas e inorgánicas [42].

Las bandas de absorción en las regiones Ultravioleta y Visible que presentan los compuestos orgánicos se asocian con transiciones electrónicas en la capa de valencia. [43]

Los electrones involucrados en dichas transiciones corresponden a aquellos más débilmente atraídos por el conjunto de núcleos atómicos que componen la molécula y cuyos estados pueden ser descritos a través de orbitales moleculares que se expresan como combinaciones lineales de orbitales atómicos de la capa de valencia. Las transiciones electrónicas a orbitales moleculares más externos dan lugar a las denominadas transiciones Rydberg presentes en el Ultravioleta de Vacío. [43]

El análisis en esta memoria se reducirá a las transiciones electrónicas en la capa de valencia. A estos efectos resulta conveniente recordar la clasificación convencional de los orbitales moleculares en la capa de valencia de los compuestos orgánicos. [43]

- Orbitales σ y σ^* . Son orbitales moleculares localizados a lo largo del eje de unión de los átomos. Los orbitales σ generan una densidad electrónica elevada en la región internuclear teniendo un carácter fuertemente enlazante. Orbitales σ^* , como todos los orbitales antienlazantes, presentan un plano nodal perpendicular al eje del enlace en la región internuclear y tienen un acentuado carácter antienlazante.
- Orbitales π y π^* . Estos orbitales se emplean en la descripción de los enlaces múltiples. Las regiones de mayor densidad electrónica correspondiente a los mismos son aquellas colaterales al eje del enlace. El carácter enlazante o antienlazante de estos orbitales es menos acentuado que el de los orbitales σ .
- Orbitales n. Estos orbitales moleculares tienen un acentuado carácter local y describen pares electrónicos libres asociados con heteroátomos (O, S, N, Hal). Energéticamente tienen carácter no-enlazante.



Esquema 1: Transiciones electrónicas posibles dentro de la capa de valencia. [44]

Según el Esquema 1 las transiciones electrónicas posibles dentro de la capa de valencia son:

- 1.- Transiciones $\sigma\sigma^*$. Se presentan en todos los compuestos orgánicos. Son en general de gran energía (UV de vacío) e intensidad.
- 2.- Transiciones $\sigma\pi^*$ y $\pi\sigma^*$. Son posibles solo en compuestos insaturados. Son transiciones de baja intensidad (regiones de definición de los orbitales involucrados diferentes) en el UV lejano. Carecen de interés práctico.
- 3.- Transiciones $n\sigma^*$. Se presentan en compuestos con heteroátomos (O, N, S, Hal), generalmente en la región cercana a los 200 nm. La intensidad es variable dependiendo de la naturaleza del orbital n.
- 4.- Transiciones $\pi\pi^*$. Presentes solo en compuestos insaturados. En ausencia de conjugación estas transiciones se presentan en UV de vacío. Dan lugar a bandas intensas que pueden aparecer en UV cercano si está presente insaturación conjugada.
- 5.- Transiciones $n\pi^*$. Presentes en compuestos insaturados con heteroátomos (grupos carbonilo, nitro, azo, tiocarbonilo). Dan lugar a bandas débiles usualmente en la región UV cercana (baja energía de transición). [45]

Otra ventaja de este tipo de espectroscopía es que permite un análisis cuantitativo de los analitos mediante la ley de Beer. La medida de las longitudes de onda de la luz absorbida depende de la determinación precisa de la intensidad de la luz incidente y de salida de la cubeta donde se encuentra la disolución de la muestra. Sin embargo, en las interfaces tienen lugar fenómenos reflexión, absorción y dispersión de radiación, por lo que la atenuación del haz de luz resultante no permite medir la absorbancia directamente; para compensar estos efectos, la potencia del haz transmitido por la disolución del analito se compara con la potencia del haz transmitido por una cubeta idéntica que solo contiene disolvente. [46]

El espectrofotómetro utilizado es un JENWAY 67 Series Modelo 6705. [42]

viii. Espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier

La espectrofotometría infrarroja está basada en la espectroscopia molecular cuyo principio básico se basa en la absorción de energía de la luz a longitudes de ondas específicas, las cuales son conocidas como frecuencias de resonancia (vibración). Cuando la radiación IR pasa a través de una muestra, la radiación absorbe un poco de radiación y otra pasa, es decir, se transmite. La señal resultante en el detector es un espectro que representa una huella digital de la muestra. Las diferentes estructuras químicas, producen diferentes huellas digitales espectrales [47].

Esta técnica es ampliamente usada en la flotación y caracterización de compuestos orgánicos e inorgánicos bajo diferentes condiciones experimentales, permitiendo además obtener información sobre las especies químicas adsorbidas sobre la superficie del mineral. De acuerdo a lo anterior, este análisis se realizó con la intención de evaluar la adsorción del ácido oleico en el espodumeno utilizando como medio agua con distintas concentraciones de iones. [47]

Algunas características particulares del FTIR se mencionan a continuación [46]:

- ✓ Información adquirida: Identificación de componentes presentes en la muestra.
- ✓ Límite de detección: 0,01-1,0 % másico
- ✓ Profundidad de información: 100-2500 nm
- ✓ Área analizada: Seno a 10 μm x 10 μm .
- ✓ Desventajas: Limitada sensibilidad superficial, típicamente no es cuantitativo y requiere de vacío.

El espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier utilizado fue el equipo Thermo Científic® modelo Nicolet Is10 FT-IR.

4.4. Procedimientos

4.4.1. Soluciones

Los experimentos realizados contemplaron la preparación de 10 soluciones distintas en las que se varió el porcentaje de sodio, calcio y magnesio. Las soluciones se prepararon a pH 8 (pH en el que se obtienen los mejores resultados del ácido oleico como colector del proceso de flotación de espodumeno).

El detalle de las concentraciones de cada una de estas se presenta en la Tabla 6, 7, 8 y 9. La preparación específica de cada una de las soluciones y los cálculos de los errores asociados a las diluciones realizadas se especifican en el Anexo 1.

Tabla 6: Soluciones de MgCl_2

Solución	pH	MgCl_2 [M]	Error [$\pm M$]
1	8	0,010-0,030	0,0001
2		0,140-0,170	0,0008
3		0,800-1,000	0,0018

Tabla 7: Soluciones de NaCl

Solución	pH	$NaCl$ [M]	Error [$\pm M$]
4	8	0,010-0,030	0,0001
5		0,140-0,170	0,0003
6		0,800-1,000	0,0001

Tabla 8: Soluciones de $CaCl_2$

Solución	pH	$CaCl_2$ [M]	Error [$\pm M$]
7	8	0,010-0,030	0,0001
8		0,140-0,170	0,0009
9		0,800-1,000	0,0054

Tabla 9: Composición salmuera

Solución	pH	$MgCl_2$ [M]	Error [$\pm M$]	$NaCl$ [M]	Error [$\pm M$]	$CaCl_2$ [M]	Error [$\pm M$]
10	8	0,140-0,160	0,0008	0,800-0,900	0,0001	0,017-0,019	0,0001

4.4.2. Concentración Micelar Crítica

El estudio del efecto de iones sodio Na^+ , calcio Ca^{2+} y magnesio Mg^{2+} en la agregación del ácido oleico, contempló el cálculo de la CMC mediante el método de la conductividad.

La conductividad se midió con el Conductímetro HANNA HI5522 y las distintas concentraciones de ácido oleico se prepararon por medio de un procedimiento de dilución extracción (detallado en el Anexo 2).

Finalmente, el cálculo de la CMC, se realizó por el ajuste de la conductividad específica κ , y el surfactante, x , por el método convencional, detallado en el apartado 3.2.3 Criterios teóricos y rendimiento del colector.

4.4.3. Determinación de la concentración de ácido oleico por medio de espectroscopia UV VIS.

Para medir la concentración de ácido oleico, se realizaron mediciones del espectro uv vis de las soluciones 3, 6, 9 y salmuera. El procedimiento realizado es el siguiente:

- Se prepara una suspensión añadiendo 2 g de mineral a 40 mL de agua desionizada
- Se ajusta el pH hasta un valor de 8 (pH en el cual se ven los mejores resultados en el reactivo colector)
- Se filtra la solución.
- Se acondiciona la solución durante 10 min para una concentración de $8 \cdot 10^{-5}$ [M] de AO. Se repiten los pasos anteriores para distintas concentraciones de AO ($8 \cdot 10^{-4}$ [M], $8 \cdot 10^{-3}$ [M], $4 \cdot 10^{-2}$ [M] y $8 \cdot 10^{-2}$ [M]).

- E. Se grafica el espectro absorbancia versus longitud de onda de todas las soluciones y se selecciona el valor de la longitud de onda de medición (se desea la más alta sensibilidad por lo que se elige la longitud de onda con el pico máximo)
- F. Se repiten las mediciones de la absorbancia a la longitud de onda seleccionada.
- G. Se construye una curva de calibración para cada solución en estudio.

4.4.4. Pruebas de velocidad de adsorción

- A. Se prepara una suspensión añadiendo 2 g de mineral a 40 mL de agua desionizada
- B. Se ajusta la suspensión a pH 8.
- C. Se acondiciona la suspensión durante 100 minutos con AO. (1000-2000 [$g \cdot t^{-1}$]).
- D. Se repiten los pasos A, B y C para 4 nuevas soluciones, pero se acondicionan durante 600, 1000, 1400 y 3000 minutos, respectivamente. Los tiempos de acondicionamiento variaron de acuerdo a la disponibilidad de los equipos de laboratorio.
- E. Las suspensiones se centrifuga a 8000 rpm por 20 minutos.
- F. Se mide la absorbancia del sobrenadante y luego, en la curva de calibración se calcula la concentración remanente de AO.
- G. La cantidad de ácido oleico adsorbido se calcula de acuerdo a la ecuación 20

$$\Gamma = V \cdot \frac{C_0 - C}{m \cdot A} \quad (20)$$

Donde:

$V =$ Volumen de la solución [L]

$C =$ Concentración inicial de AO [M]

$C =$ Concentración del sobrenadante de AO [M]

$m =$ masa de espodumeno [g]

$A =$ Área superficial específica del AO [$m^2 \cdot g^{-1}$]

- H. Se repiten los pasos anteriores para las soluciones 3, 6, 9 y salmuera.

4.4.5. Pruebas de adsorción a distintos pH para una concentración fija de AO

- A. Se prepara una suspensión añadiendo 2 g de mineral a 40 mL de agua desionizada
- B. Se ajusta el pH
- C. Se agita la solución durante 10 min.
- D. Se acondiciona la solución durante 10 min con AO. (1000-2000 [$g \cdot t^{-1}$])
- E. La pulpa se centrifuga a 8000 rpm por 20 minutos.
- F. Se mide la concentración de ácido oleico por medio de un análisis de carbono orgánico total a través de espectrofotometría UV-vis. Se utilizó el método HACH 10129 (LR), que corresponde a un método directo y es aplicable a concentraciones entre 0,3 – 20,0 mg/L C. Las mediciones de carbono orgánico se externalizaron a la empresa Hidrolatina S.A.
- G. La cantidad de ácido oleico adsorbido se calcula de acuerdo a la ecuación 21:

$$\Gamma = V \cdot \frac{C_0 - C}{1000 \cdot M \cdot m} \quad (21)$$

Donde:

$V = \text{Volumen de la solución [L]}$

$C = \text{Concentración inicial de carbono [mg} \cdot \text{L}^{-1}\text{]}$

$C = \text{Concentración del sobrenadante de carbono [mg} \cdot \text{L}^{-1}\text{]}$

$m = \text{masa de espodumeno [g]}$

$M = \text{Peso Molecular del carbono en la molécula de ácido oleico [g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$

4.4.6. Medición del Potencial Z

Se realizaron pruebas de potencial Z a distintos pH (2,4,6,8, 10 y 12). La metodología utilizada es la siguiente:

- A. Se prepara una suspensión añadiendo 0,2 g de mineral a 40 mL de agua destilada.
- B. Se ajusta el pH con NaOH o HCl dependiendo del pH objetivo.
- C. Se agrega el ácido oleico (1000-2000 [$g \cdot t^{-1}$])
- D. La suspensión es dispersada utilizando un agitador magnético durante 1 hora a temperatura ambiente.
- E. Luego de la agitación, la suspensión se deja sedimentar durante 1 hora a temperatura ambiente.
- F. Se extrae el sobrenadante con una micropipeta para las mediciones de potencial Z.
- G. Las mediciones de potencial Z se realizan en un equipo de medición Particle metrix modelo Stabino
- H. Se repite el procedimiento para las concentraciones 1, 2 ,3 y 4.

4.4.7. Espectroscopía FT-IR

Para la espectroscopía FT-IR las muestras se prepararon de acuerdo a los siguientes pasos:

- A. Se prepara una suspensión añadiendo 2 g de mineral a 40 mL de agua destilada.
- B. Se ajusta el pH hasta un valor de 8 (pH en el cual se ven los mejores resultados en el reactivo colector)
- C. Se agita la solución durante 10 min.
- D. En el caso de ser una prueba con colector, se acondiciona la solución durante 10 min con AO (1000-2000 [$g \cdot t^{-1}$]). En el caso de que sea una prueba que solo contenga mineral y agua en distintas condiciones, omitir este paso y continuar con el punto E.
- E. Finalmente, las muestras se filtran y secan a temperatura ambiente.
- F. Se repite el procedimiento para las concentraciones 1, 2 ,3 y 4.
- G. Las muestras sólidas se llevan al espectrómetro FT-IR Nicolet iS10.

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1. Caracterización de reactivos

5.1.1. Ácido oleico

El ácido oleico es un ácido graso con una cola alifática de 18 carbonos. Su fórmula química es $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$. La caracterización se presenta en la Tabla 10. La CMC se calcula por el método de la tensión superficial en agua destilada. L^2 es el área interfacial cubierta por cada molécula. En la Figura 22, se representa la disposición de las moléculas de ácido oleico en la interfaz agua-aire

Tabla 10: Caracterización Ácido oleico

Nombre común	En agua			
	CMC [M]	L^2 [Å ²]	Peso molecular [g · mol ⁻¹]	Densidad [kg · m ⁻³]
Ácido oleico	$5,6 \cdot 10^{-5}$	67,00	282,47	895,00

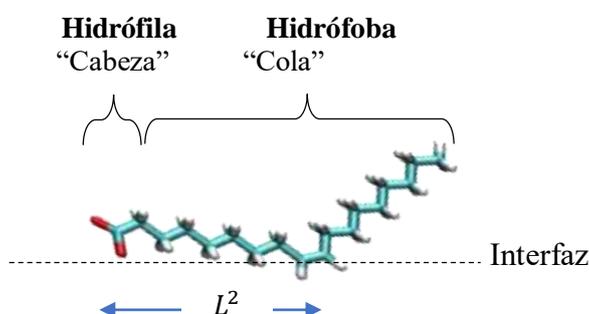


Figura 22: Disposición de las moléculas de ácido oleico en la interfaz agua-aire, L^2 es el área interfacial cubierta por cada molécula.

El ácido oleico se disocia para formar iones a pH alcalinos ($RCOO^-$) y moléculas neutras a pH ácidos ($RCOOH$). En un pH intermedio, los iones y las moléculas neutras se pueden asociar para formar complejos iónicos-moleculares ($RCOOH \cdot RCOO^-$). A medida que la concentración de ácido oleico aumenta, la precipitación o micelización del colector puede ocurrir, como fue mostrado en la Figura 8. Además, las especies del ácido oleico pueden asociarse como dímeros ($(RCOO^-)_2^{2-}$).

En la Figura 23, se presenta el diagrama de distribución de especies de ácido oleico a una concentración entre $6 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-4}$ [M], en función de los equilibrios de solución de ácido oleico. [48]

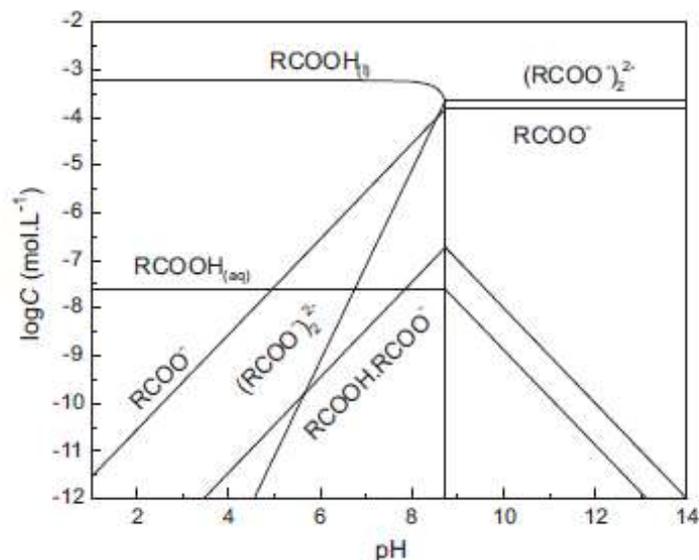


Figura 23: Diagrama de distribución de especies de ácido oleico

Del gráfico 23, se puede observar que el pH de precipitación del ácido oleico a la concentración en estudio es inferior a 8,8, las concentraciones de la entidad monom del ion oleico y dímero permanecen casi constantes por encima del pH de precipitación y disminuyen considerablemente por debajo de él, la concentración de los complejos moleculares iónicos exhibe un máximo a un valor de pH de 8,8.

5.1.2. Espodumeno

Para obtener las concentraciones de los elementos en el mineral, se realizó un análisis de absorción atómica (AAS), el procedimiento consta de digestión acida en microondas, fusión con peróxido y lectura por AAS, los resultados se muestran en la Tabla 11:

Tabla 11: AAS Espodumeno

%Li	%Fe	%K	%Ca	%Mg	%Na	%Al	%SO ₄
0,50-1,00	0,40-0,50	1,50-2,00	0,10-0,15	0,15-0,20	2,00-3,00	1,00-2,00	< 0,050

Por otra parte, se llevó a cabo un análisis granulométrico de la muestra, ver Figura 24:

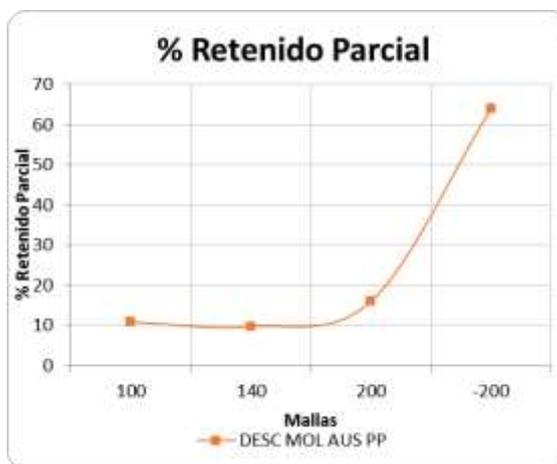


Figura 24: Análisis granulométrico espodumeno

Donde Malla 100 corresponde a rango -#70 +#100, malla -200 corresponde a rango -#200 +#325.

Los análisis de isoterma BET señalan que el espodumeno posee un área superficial de 0,57 [m² · g⁻¹]. Este valor concuerda con el reportado en bibliografía para el espodumeno con una granulometría similar en estudio [49]. En la Figura 25 se puede ver la estructura cristalina del espodumeno.

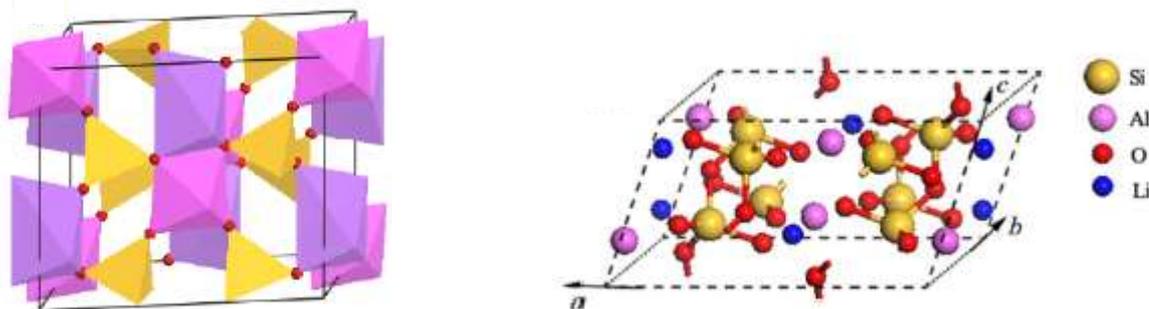


Figura 25: Estructura cristalina del espodumeno. A la izquierda modelo poliédrico (Código de color: rosa, [AlO6] octaedro, lila, [LiO6] octaedro y amarillo, [SiO4] tetraedros. A la derecha átomos en la celda cristalina. [50] [51]

5.2. Concentración Micelar Crítica (CMC)

La Tabla 12, muestra los resultados de la concentración micelar crítica y el grado de ionización micelar del ácido oleico en las distintas soluciones acuosas preparadas a pH 8 y una temperatura de 25 [°C]. La CMC se obtuvo mediante la gráfica de conductividad versus concentración, utilizando el método convencional. La Figura 26 muestra el ejemplo del ajuste para el caso del agua destilada. Los gráficos de las soluciones restantes se presentan en el Anexo 3.

Tabla 12: CMC y grado de ionización del AO

Solución (pH 8, 25°C)	CMC [μM] (método convencional)	$\alpha = \frac{m1}{m2}$	Disminución CMC con respecto al agua destilada
Solución 1: Agua destilada	207,32 ± 7,94	0,19 ± 0,01	-
Solución 2: NaCl 0,02 [M]	149,07 ± 14,54	0,54 ± 0,05	28,09%
Solución 3: NaCl 0,16[M]	126,01 ± 16,18	0,12 ± 0,02	39,22%
Solución 4: NaCl 0,9 [M]	105,16 ± 15,50	0,06 ± 0,01	49,28%
Solución 5: MgCl ₂ 0,02 [M]	112,89 ± 9,79	0,29 ± 0,02	45,54%
Solución 6: MgCl ₂ 0,16[M]	80,99 ± 12,69	0,001 ± 0,000	60,93%

Solución 7: MgCl ₂ 0,9 [M]	74,20 ± 10,41	0,09 ± 0,01	64,21%
Solución 8: CaCl ₂ 0,02[M]	98,56 ± 11,49	0,04 ± 0,02	52,46%
Solución 9: CaCl ₂ 0,16M]	97,84 ± 8,49	0,07 ± 0,01	52,82%
Solución 11: CaCl ₂ 0,9 [M]	77,94 ± 6,65	0,002 ± 0,002	62,41%
Solución 12: Salmuera	74,36 ± 11,05	0,06 ± 0,001	64,13%

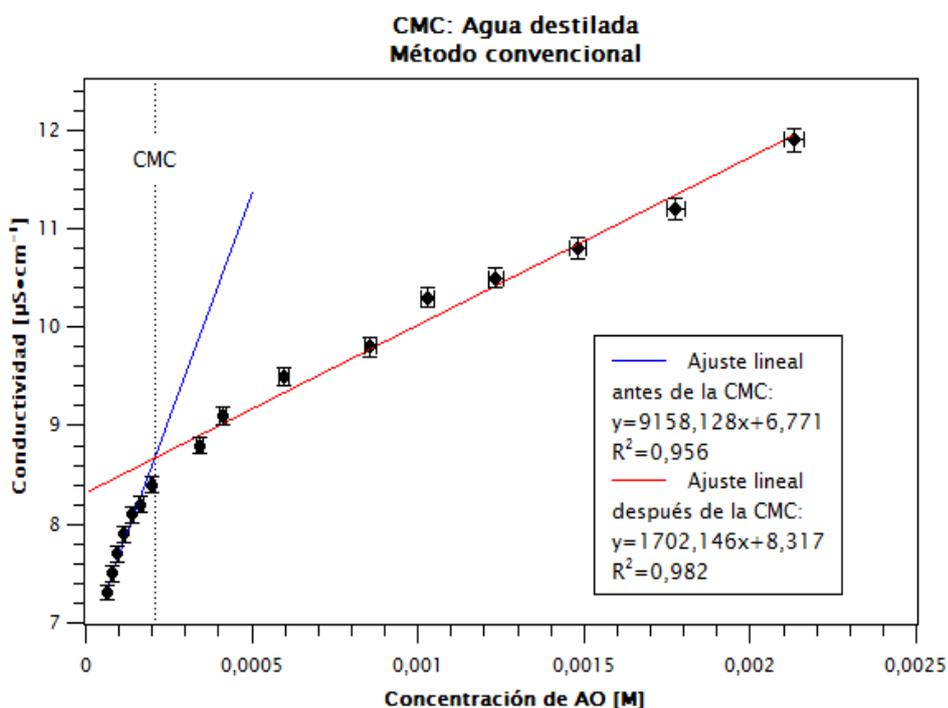


Figura 26: Determinación de la CMC del agua destilada por el método convencional

En primer lugar, es importante mencionar que el estudio de la conductividad de las soluciones se comporta de acuerdo a lo esperado por bibliografía, es decir, es visible un cambio de pendiente antes y después de la CMC del ácido oleico. Por lo tanto, el método de la conductividad es una técnica válida para determinar la CMC en el surfactante aniónico en estudio.

El error del método es de aproximadamente un 10%. Se midió 3 veces la conductividad de cada concentración, por lo que el error se calcula como la desviación estándar de las mediciones.

El cálculo de la CMC del ácido oleico en agua destilada de acuerdo al método de la conductividad arroja un valor de 207,32 [μM] con un error experimental de $\pm 7,94$ [μM]. El valor se encuentra dentro de los rangos alcanzados en la literatura.[16][52]

De la Tabla 11, se puede ver que a medida que la concentración de cationes aumenta, la CMC del ácido oleico disminuye. Esto se debe a que el aumento de iones en solución, acrecienta las interacciones electroestáticas, reduciendo el espesor de la doble capa eléctrica que rodea a las

micelas. La reducción del espesor de la doble capa, disminuye las fuerzas de repulsión entre grupos hidrofílicos vecinos y como consecuencia, permite la micelización de ácido oleico a concentraciones más bajas.

Termodinámicamente, la temperatura en agua y soluciones preparadas son idénticas, no así las condiciones entrópicas. Estas últimas se ven favorecidas en agua con iones, ya que la formación de micelas se ve facilitada por la condensación de cationes, disminuyendo el costo entrópico. Para visualizar esto se calcula el cambio de energía de Gibbs (ΔG_m^0) de acuerdo a la ecuación 18 y se grafica en la Figura 27.

De la Figura 27, se desprende que, para todas las soluciones, la micelización es espontánea al darse valores negativos de ΔG_m^0 . Además, al aumentar la concentración de iones en solución acuosa, los valores de ΔG_m^0 son más negativos, lo que implica la formación de micelas más estables, corroborándose la hipótesis del gasto entrópico.

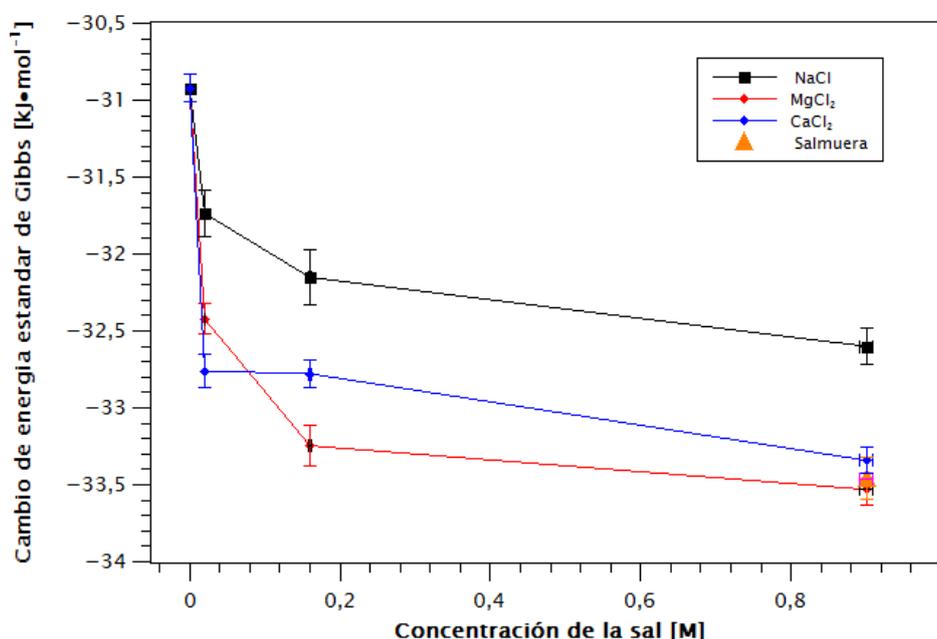


Figura 27: Cambio de energía estándar de Gibbs dependiente de la concentración de la sal.

De Tabla 12, es posible visualizar que en presencia de distintas concentraciones de sales, la reducción de la CMC sigue la secuencia: $CMC_{MgCl_2} < CMC_{CaCl_2} < CMC_{NaCl}$, como se muestra en la Figura 28. La secuencia encontrada se relaciona directamente con la serie de Hofmeister, es decir, con la capacidad de hidratación de los iones en solución. Mientras mayor es la hidratación del catión, entonces menor es la concentración micelar crítica del ácido oleico.

Si Z es el radio de valencia y R el radio de Van der Waals, se puede ver que los cationes que tienen mayor valor Z/R tienden a disminuir en mayor medida los valores de la CMC, ya que poseen una gran capacidad para eliminar los grupos hidrófobos del surfactante de la fase acuosa. (Ver sección 3.3.1. Efecto de iones en la estructura del agua). Dado que el valor de Z/R es máximo (9,62) para iones Mg^{2+} y el más bajo (4,35) para Na^+ , la disminución en CMC es de un 64,21% en presencia de $MgCl_2$ y un 49,28% para $NaCl$.

En el caso de la salmuera, la CMC del ácido oleico tiene un valor de $74,36 \pm 21,05 [M]$, con una disminución de un 64,13% en relación al agua destilada y un aumento de un 0,08% en relación a la solución 7 ($MgCl_2$ 0,9 [M]). Estos valores confirman la correlación que existe con la

capacidad de hidratación (serie de Hofmeister) y naturaleza eléctrica de los iones en solución. La salmuera posee más iones en solución, pero aun así estos no compensan el efecto que tienen los cationes de magnesio por sobre el calcio y el sodio en la CMC.

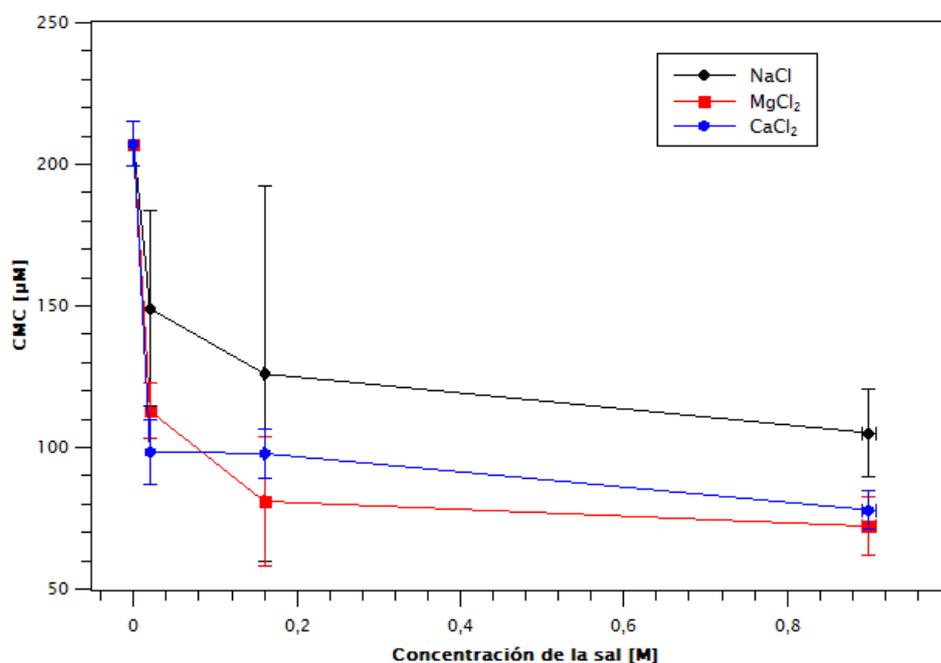


Figura 28: Variación de la CMC dependiente de la concentración de la sal.

Los valores del grado de ionización micelar (α) del ácido oleico, deducido de acuerdo a la ecuación 14, disminuyen y aumentan dependiendo del tipo y concentración de la sal en solución. En la Figura 29, se puede ver la variación del α , dependiente de la concentración de las sales en estudio.

La influencia del sodio y el magnesio en el grado de ionización micelar del ácido oleico es igual: a bajas concentraciones del catión el valor del α es alto, mientras que a altas concentraciones del catión, el valor del α disminuye.

A bajas concentraciones de $MgCl_2$ y $NaCl$, comienza el crecimiento de la micela, y por ende, el apantallamiento de la carga aumenta. A medida que la micela crece, disminuye la densidad de carga y por ende los contra iones se liberan. Cuando la concentración de cationes aumenta, comienza la unión de un gran número de iones a la superficie micelar, aumentando la fracción de carga micelar neutralizada y disminuyendo el valor de α .

El comportamiento del grado de ionización del ácido oleico en soluciones cargadas de calcio, no sigue una lógica que pueda ser explicada por el fenómeno de micelización.

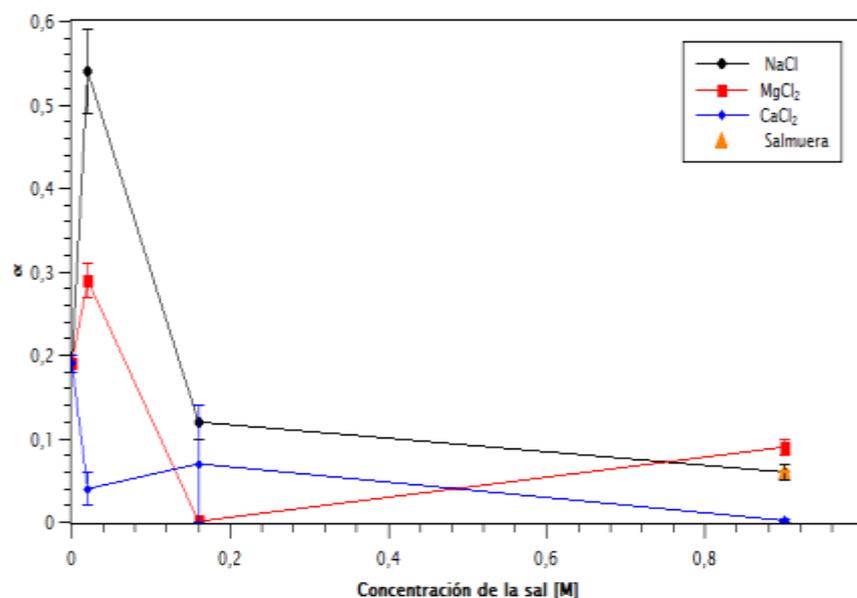


Figura 29: Variación del grado de ionización micelar dependiente de la concentración de sal en estudio.

5.3. Pruebas de adsorción

5.3.1. Pruebas de adsorción a distintos pH

Los resultados de adsorción de ácido oleico en espodumeno a distintos pH, tanto en agua destilada como en salmuera se presentan en la Figura 30. La adsorción se obtuvo de la ecuación 21 y el análisis COT de las muestras. En el Anexo 4 se presentan los resultados del análisis de carbono orgánico total.

Se puede ver que en agua destilada la adsorción sigue el comportamiento esperado, donde la cantidad de ácido oleico adsorbido en espodumeno aumenta con el aumento del valor de pH, alcanza el máximo a un valor de pH de 8–9 y luego decrece.

De la caracterización del ácido oleico del apartado 5.1.1 Ácido Oleico, se puede ver que la formación de complejos iónicos-moleculares de ácido oleico tiene una gran importancia en la adsorción de este surfactante en el mineral. En específico, porque la concentración máxima de estos complejos se da a pH entre 8-9, coincidente con la adsorción máxima del colector.

En relación a la salmuera, a distintos pH, la adsorción de AO se mantiene constante. Además, es importante mencionar que la adsorción disminuye en promedio 60,89% a un pH alcalino en comparación a la adsorción de ácido oleico en agua destilada al mismo pH. O sea, que la variación de pH no es tan influyente como lo es la variación de contaminantes

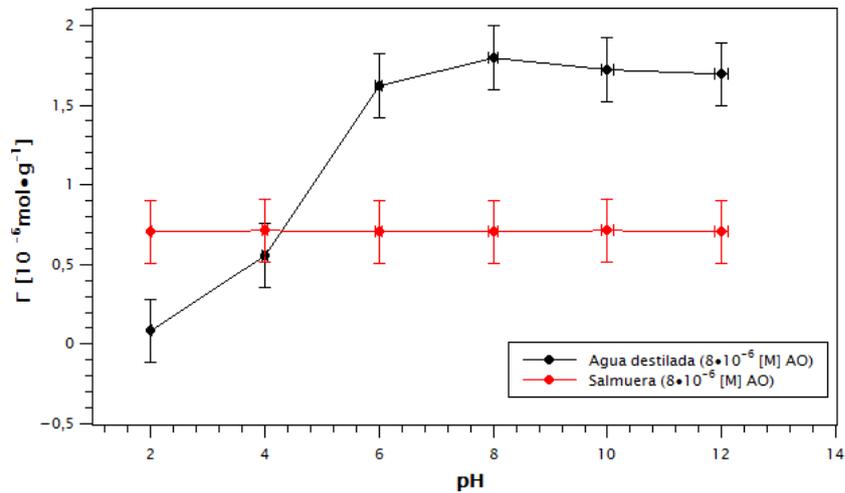


Figura 30: Adsorción del ácido oleico en espodumeno dependiendo del pH en estudio.

5.3.2. Absorción UV VIS ácido oleico

Los espectros y curvas de calibración utilizados para calcular las cantidades de ácido oleico adsorbidas se presentan en el Anexo 5. Se observan dos absorciones principales a 222 y 229 [nm], es decir, caen en el rango de la región ultravioleta entre 190 a 380 [nm].

5.3.3. Velocidad de adsorción dependiendo de la fuerza iónica

La Figura 31, muestra que los electrolitos afectan la velocidad de adsorción del ácido oleico en la superficie del espodumeno, La velocidad de adsorción disminuye de acuerdo a la siguiente serie:

$$V_{salmuera} < V_{MgCl_2} < V_{CaCl_2} < V_{NaCl} < V_{Agua\ destilada}$$

En el caso del agua destilada la adsorción alcanza un máximo aproximado de $22 \cdot 10^{-6} [mol \cdot m^{-2}]$ en 3000 [s], la salmuera en el otro extremo alcanza un valor máximo de $14 \cdot 10^{-6} [mol \cdot m^{-2}]$ en 3000 [s]. La secuencia encontrada se relaciona directamente con la serie de Hofmeister al igual que los resultados encontrados en la reducción de la CMC.

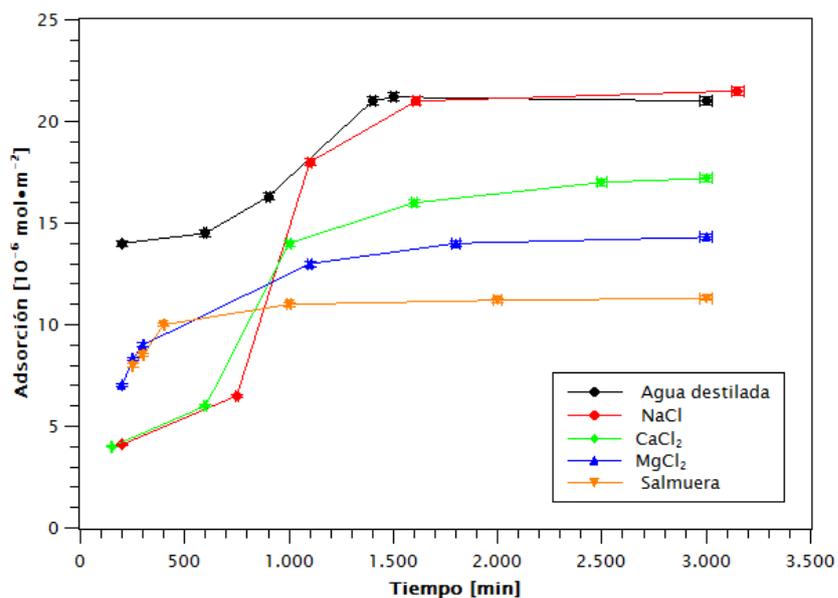


Figura 31: Variación de la adsorción de ácido oleico $8 \cdot 10^{-4} [M]$ en espodumeno en función del tiempo y la concentración de sales. pH=8 y T° ambiente.

5.4. Espectroscopia FTIR

En la Figura 32, se presenta el espectro infrarrojo del ácido oleico, el espodumeno y el espodumeno tratado en agua destilada con una concentración $8 \cdot 10^{-4}$ [M] de AO y pH 8.

El espectro del AO, se divide en 4 zonas, la zona I tiene picos asociados a los números de onda 2929 y 2854, correspondientes a frecuencias asimétricas y simétricas de los grupos $-CH_2$ y $-CH_3$. La zona II, está libre de picos. La zona III, tiene una banda aguda en 1711, provocada por las frecuencias de estiramiento asimétricas del grupo carbonilo $-C = O$ del AO. La banda en 1286 cm^{-1} , está asociada a la elongación $C - O$ y la banda en 1412 cm^{-1} es característica de la deformación angular del enlace $C - O - H$. Finalmente, en la zona IV, la banda en 934 cm^{-1} resulta de una deformación angular fuera del plano del enlace O-H, y es característica del ácido oleico dimérico.

En el caso del espodumeno, después de la reacción con el ácido oleico, además de los picos espectrales originales del propio espodumeno, se observaron nuevos picos en la zona I y III, específicamente en 2922, 2854, 1679 y 1369 cm^{-1} , estas señales corresponden a las vibraciones de estiramiento del $-CH_2$ y $-CH_3$, vibraciones del $-C = O$ y deformación angular del enlace $C - O - H$ respectivamente. Estos cambios en el espectro indican la adsorción del AO en la superficie del espodumeno.

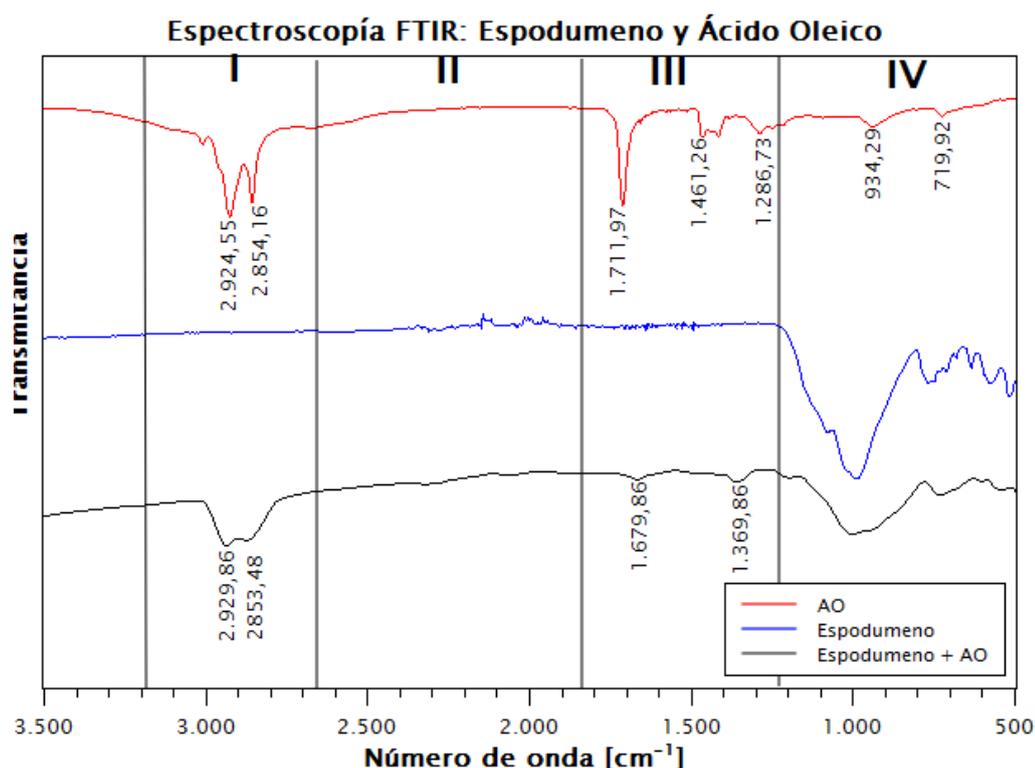


Figura 32: Espectro infrarrojo del ácido oleico, el espodumeno y el espodumeno tratado en agua destilada con una concentración $8 \cdot 10^{-4}$ [M] de AO y pH 8.

Para complementar los resultados de adsorción de ácido oleico en distintos medios acuosos, se analiza el espectro de las soluciones 3 ($MgCl_2$), 6 ($NaCl$), 9 ($CaCl_2$), y salmuera (Ver Figura 33).

En la zona I, los picos 2922 y 2854 se pueden distinguir fácilmente todos los espectros (las vibraciones de estiramiento del $-CH_2$ y $-CH_3$ del ácido oleico), la zona II, se mantiene, la zona III por su parte, es la que sufre mayores alteraciones. En concreto, los picos asociados al grupo carboxilo (1679 y 1369 cm^{-1}) indicados con una flecha, van disminuyendo en intensidad a

medida que aumenta la fuerza iónica. El resultado es aún más notorio en salmuera, donde ninguno de los picos se visualiza.

Esto indica que estos sitios pueden estar siendo ocupados por otras especies o el colector interacciona con los iones en solución formando complejos de oleatos de calcio o magnesio. Además, estos resultados concuerdan con la caída en la velocidad de adsorción del ácido oleico cuando la concentración de iones aumenta. Por lo tanto, se puede ver que existe una adsorción competitiva entre el colector y los iones en solución por los sitios activos de la superficie del espodumeno.

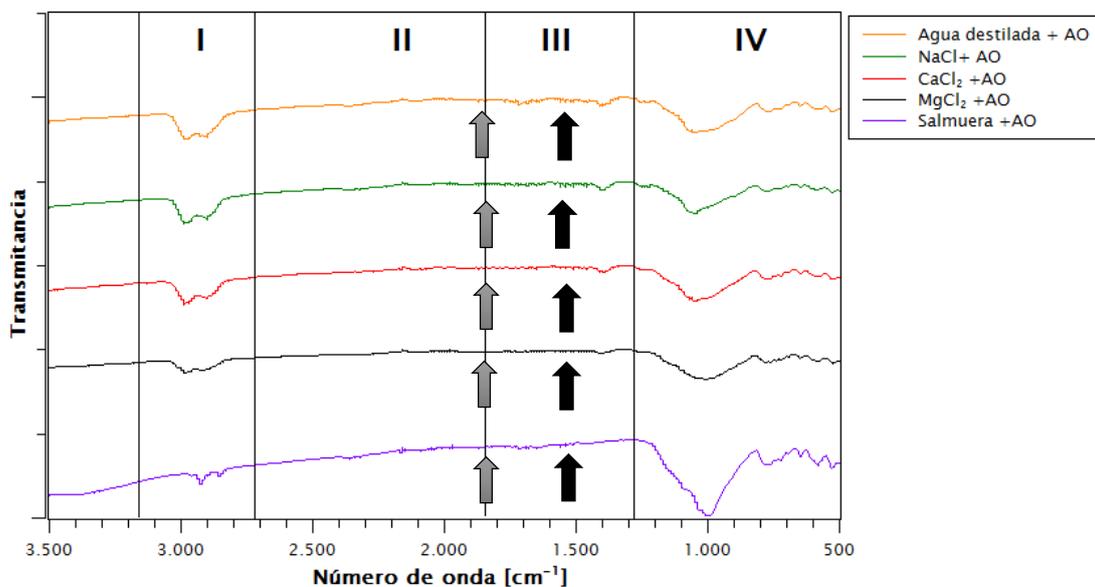


Figura 33: Espectro infrarrojo del espodumeno tratado en agua destilada con una concentración $8 \cdot 10^{-4}$ [M] de AO y pH 8, espodumeno tratado en la solución 3,6, 9 y salmuera con una concentración $8 \cdot 10^{-4}$ [M] de AO y pH 8.

5.5. Potencial Z

La medición de la potencial zeta es un método eficiente para interpretar la modificación del rendimiento causada por la presencia de reactivos en el proceso de flotación. En la Figura 34, se puede ver que el punto isoeléctrico del espodumeno en agua destilada se da a pH 2,2, consistente con otros valores reportados en la literatura.

En presencia de ácido oleico a pH 8, el potencial Z de espodumeno se desplazan negativamente en comparación con el potencial Z a pH 8 en agua destilada, lo que indica la adsorción química del colector aniónico. Este resultado también confirma los resultados de adsorción versus pH, donde a un pH de 8 la adsorción del ácido oleico es máxima.

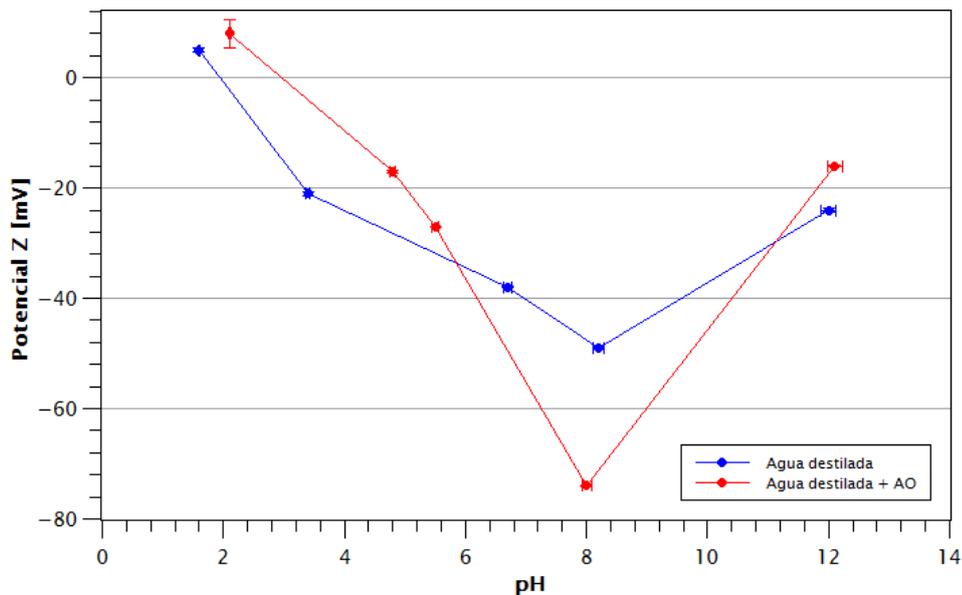


Figura 34: Variación del potencial Z del espodumeno en agua destilada en función del pH y variación del potencial Z en agua destilada en presencia de ácido oleico en función del pH

Con el objetivo de analizar el efecto de la presencia de los iones sodio, magnesio y calcio en la adsorción del ácido oleico en espodumeno, se analizó el potencial zeta del mineral en presencia de diferentes concentraciones de estos cationes. Ver Figura 35 y Anexo 10.6 Potencial Z.

En primer lugar, se puede ver que en todos los casos la presencia de alta concentración de cationes, disminuye el valor absoluto del potencial Z.

En el caso de la solución con NaCl, se puede ver que el potencial Z con ácido oleico se desplaza negativamente en comparación con el potencial Z en la solución sin colector. Esto indica que si existe adsorción del tensioactivo a diferencia de lo ocurre con el potencial Z de las otras soluciones. En Mg^{2+} , Ca^{2+} y salmuera, el potencial Z con ácido oleico se mantiene casi sin alteraciones en comparación al potencial z en solución sin colector.

Bajo estos resultados, se debe considerar la amplia gama de productos solubles e insolubles que un catión como Ca^{2+} y Mg^{2+} pudieran generar y sus efectos en la función potencial zeta vs pH.

Las Figuras 36 y 37, muestran los diagramas de especies de Ca^{2+} y Mg^{2+} respectivamente, generados a partir del software Medusa. A pH 8,5 comienza la aparición de precipitados de $Mg(OH)_2(s)$, sin embargo, se espera que debido a la baja concentración, estos núcleos no afecten significativamente el potencial Z, los cuales se depositarán de manera aleatoria sobre el espodumeno cambiando sus características superficiales.

En el Anexo 10.6 se presentan las Figuras 58, 59 y 60 que representan el efecto de agregar el colector AO a una solución acondicionada con cationes Ca^{2+} , Mg^{2+} y salmuera, respectivamente. La disminución del potencial Z en la solución de Mg^{2+} sin AO, se asocia a la formación y deposición de hidróxidos de Mg. Bajo las mismas condiciones anteriores, pero en presencia de Ca y salmuera, el resultado es similar. Que la magnitud del potencial Z disminuya de forma drástica significa que la precipitación de hidróxidos existe.

Cuando se agrega AO, el potencial Z en presencia de Mg^{2+} y 1000-2000 $[g \cdot t^{-1}]$ de ácido oleico se mantiene constante comparado con el potencial Z de sal solamente ($MgCl_2$, $CaCl_2$ y salmuera). La no variación del potencial Z, refleja que el ácido oleico no

se adsorbe ni física ni químicamente en la superficie del espodumeno. Se repite el mismo comportamiento para el Ca^{2+} y salmuera

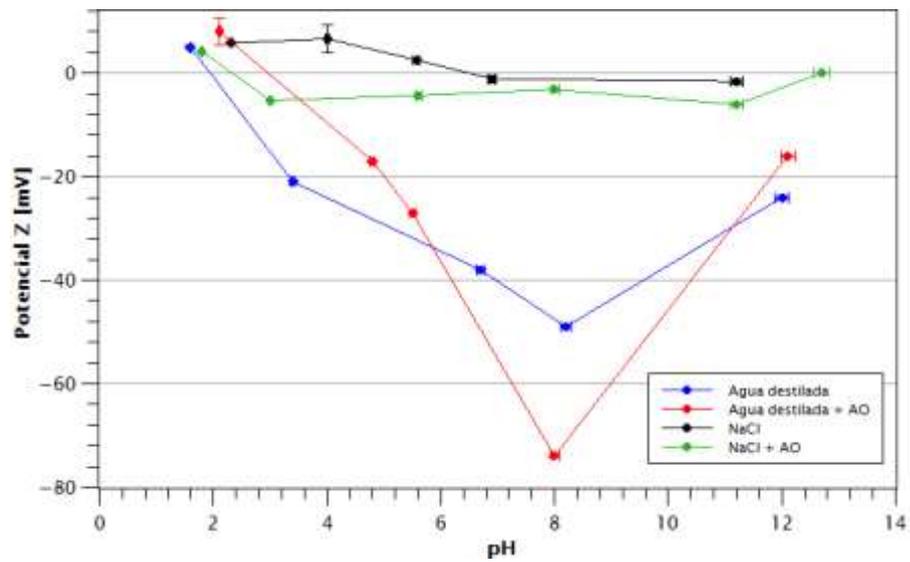


Figura 35: Variación del potencial Z del espodumeno en NaCl en función del pH y variación del potencial Z en NaCl en presencia de ácido oleico en función del pH

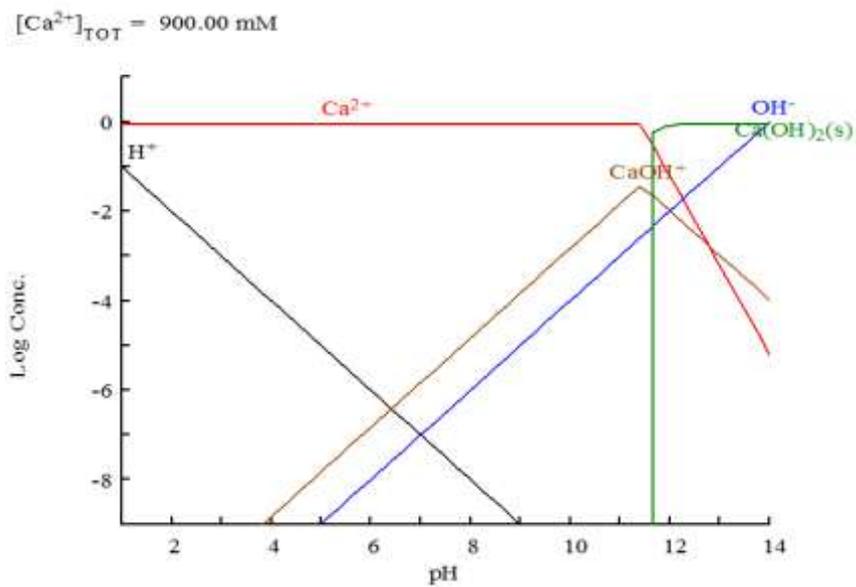


Figura 36: Diagrama de especies Ca

$[\text{Mg}^{2+}]_{\text{TOT}} = 900.00 \text{ mM}$

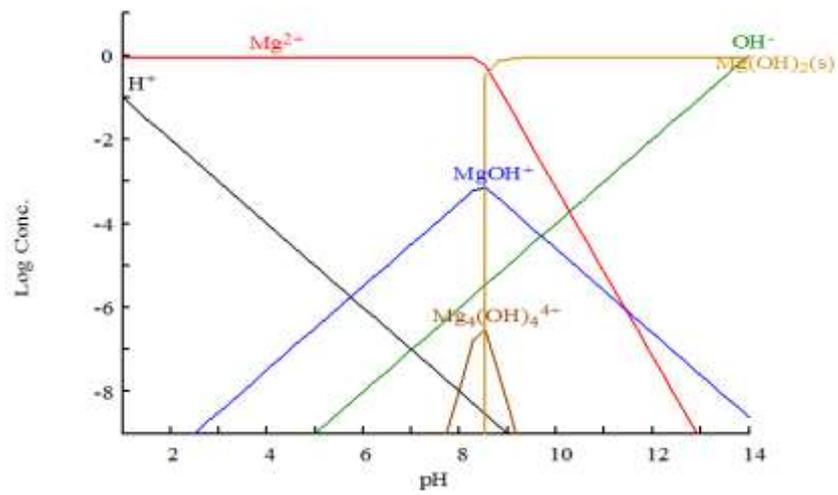


Figura 37: Diagramas de especies Mg

6. ANÁLISIS GENERAL

Los resultados de la agregación del ácido oleico antes de la adsorción revelan que las presencias de cationes en solución disminuyen la concentración micelar crítica, permitiendo que se formen micelas a una concentración menor de ácido oleico. De acuerdo a lo estudiado a lo largo de los fundamentos y estado del arte, cuanto más bajo es el valor de CMC de un colector, más fuerte es su capacidad hidrofóbica y, por consiguiente, la capacidad de recolección de minerales es más fuerte.

Sin embargo, al trabajar con salmuera con concentraciones elevadas de calcio y magnesio, la fuerza iónica proporciona más co-iones a competir con los monómeros tensioactivos para los sitios superficiales cargados, reduciendo así la velocidad de adsorción. Además, los cationes en estudio poseen la característica de generar estructuras de agua rígidas que dificultan la interacción partícula-colector (Mg^{2+} , Ca^{2+} y Na son estructuradores del agua).

La espectroscopía FTIR de las distintas soluciones en estudio confirman esta discusión, disminuyendo los picos asociados a la adsorción de grupo carboxilo del ácido oleico. De acuerdo al diagrama de especiación del ácido oleico (Ver Figura 23) y los resultados de adsorción en el tiempo, los complejos moleculares iónicos del ácido oleico son los responsables de la adsorción máxima de colector en el mineral a pH 8.

El potencial Z, indica que el ácido oleico no se adsorbe en condiciones de agua concentrada en iones. Asimismo, se puede ver una disminución drástica del potencial Z en presencia de Ca, Mg, y salmuera, por lo que se puede decir que la presencia de precipitados existe y que los cationes en solución disminuyen la adsorción, ya que forman complejos con el colector.

Consecuentemente, ¿Cuál es el efecto de los cationes Na^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} en el comportamiento del ácido oleico como reactivo de flotación?, ¿Efectos sinérgicos o nocivos? Las densidades de adsorción fueron afectadas seriamente por estos cationes. Esto puede deberse a una condición en la que la concentración de Ca^{2+} y/o Mg^{2+} supera la de los oleatos de calcio o magnesio que se puedan estar formando, lo que provoca la precipitación del colector y, por lo tanto, la depresión del mineral. La partición preferencial del ácido oleico en forma de un precipitado en masa en oposición a la precipitación superficial parece afectar la adsorción y en consecuencia la flotación.

7. CONCLUSIONES

En relación a la agregación del ácido oleico antes de la adsorción, se concluye que el método de la conductividad es una técnica válida para determinar la concentración micelar crítica del surfactante aniónico en estudio. El error del método es de aproximadamente un 10%.

Además, se logra determinar la influencia del Na^+ , Ca^{2+} , Mg^+ y salmuera en la concentración micelar crítica y grado de ionización del ácido oleico (pH 8 y temperatura ambiente). Se encontró que la disminución en la CMC del AO es la más significativa en presencia de Mg^{2+} (64%) y menor en el caso de Na^{2+} (28%) entre los iones en estudio. El grado de disociación del AO disminuye bruscamente a concentraciones bajas de iones.

Los parámetros termodinámicos indican procesos espontáneos de micelización. En una solución salina, la molécula de ácido oleico debe verse como una molécula aniónica. Luego, tras la adición de iones, el efecto electrostático y la hidratación de iones son responsables del proceso de micelización.

Se comprobó que la absorción UV VIS permite cuantificar la adsorción de ácido oleico en distintas soluciones. Se observan dos absorciones principales a 222 y 229 [nm], es decir, en el rango de la región ultravioleta (190 a 380 [nm]).

El aumento en la concentración de iones, muestra una disminución en la velocidad de adsorción que sigue la secuencia: $V_{salmuera} < V_{MgCl_2} < V_{CaCl_2} < V_{NaCl} < V_{Agua\ destilada}$. En el caso del agua destilada la adsorción alcanza un máximo aproximado de $22 \cdot 10^{-6} [mol \cdot m^{-2}]$ en 3000 [s], la salmuera en el otro extremo alcanza un valor máximo de $14 \cdot 10^{-6} [mol \cdot m^{-2}]$ en 3000 [s].

La espectroscopía FTIR del AO-Mineral y agua, muestra picos asociados a la adsorción de los grupos $-CH_2$, $-CH_3$ y $-COOH$ del ácido oleico, mientras que, en agua de sitio y soluciones cargadas con iones, no es visible el pico del grupo carboxilo.

El potencial Z del espodumeno indica que existe una adsorción química del AO en el mineral, este se vuelve cada vez más negativo a pH mayor al punto cero de carga. El punto cero de carga determinado por el método de potencial de flujo es 2,2 consistente con otros valores reportados en literatura. En presencia de iones, la magnitud del potencial Z disminuye drásticamente (90% aproximadamente) evidenciando la presencia de precipitados en la superficie del colector.

Finalmente, se puede decir que la precipitación de los oleatos de calcio o magnesio que se puedan estar formando, en oposición a la precipitación superficial del ácido oleico afecta la adsorción del colector en el mineral y, en consecuencia, la flotación del mineral.

8. RECOMENDACIONES

Dado que los resultados de las pruebas de concentración micelar crítica no coinciden con los resultados obtenidos en las pruebas de adsorción, se recomienda probar otra técnica para la determinación de la CMC, como la tensión superficial, por ejemplo y realizar pruebas de temperatura Krafft del ácido oleico. El análisis de la temperatura Krafft permitirá visualizar el efecto de los cationes en la solubilidad del tensoactivo, es decir, si se produce un aumento de solubilidad (salting-in) que puede incluso llegar a una solubilización micelar, o una disminución de solubilidad (salting-out) que resulta en la precipitación de una parte del surfactante.

Debido a que el factor de tamaño de partícula puede afectar las propiedades químicas de los cristales de la superficie del espodumeno, se recomienda llevar a cabo pruebas de flotación de ácido oleico en espodumeno con fracciones de tamaño de partícula distintas. El tamaño de partícula y el grado de liberación mineral son factores importantes en la separación por flotación. La molienda de los minerales para liberarlos es un desafío, donde su solubilidad aumenta al reducir sus tamaños (los iones de los minerales en la pulpa experimentan diversas reacciones, formando diferentes complejos).

Para evitar los efectos adversos de los iones y seguir trabajando con las condiciones actuales, se puede implementar un método que permita la eliminación de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} antes de que tengan contacto con el mineral. Por ejemplo, precipitación con el uso de soda Ash (Na_2CO_3). Otra posibilidad es precipitar los complejos de magnesio y calcio con pH sobre 8,5 y luego de eso utilizar el agua para flotar.

Además, se recomienda estudiar la eficiencia de otros colectores, o mezcla de colectores aniónicos y catiónicos. En comparación con los colectores individuales, la mezcla de ellos es atractiva para la flotación porque demuestran una fuerte interacción sinérgica, por ejemplo, tiene una CMC mucho más pequeña que los componentes individuales. [53]

9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] F. Donoso, V. Garay, and J. Cantallopis, “Mercado Internacional Del Litio Y Su Potencial En Chile,” 2017. [Online]. Available: [https://www.cochilco.cl/Mercado de Metales/Mercado internacional del litio y su potencial en Chile.pdf#search=demanda de litio](https://www.cochilco.cl/Mercado%20de%20Metales/Mercado%20internacional%20del%20litio%20y%20su%20potencial%20en%20Chile.pdf#search=demanda%20de%20litio). [Accessed: 23-Aug-2018].
- [2] “Litio (Li) Propiedades químicas y efectos sobre la salud y el medio ambiente.” [Online]. Available: <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/li.htm>. [Accessed: 23-Jan-2019].
- [3] C. A. Aravena Valenzuela, “Estudio y caracterización de ánodos de litio metálico”. Universidad de Chile, 2015. Available: <http://repositorio.uchile.cl/handle/2250/132023>
- [4] D. Wang, Flotation reagents: Applied surface chemistry on minerals flotation and energy resources beneficiation: Volume 1: Functional principle, vol. 1. 2016.
- [5] L. Barbosa, G. Valente, M. Del, C. Ruiz, and J. González, “Estudio preliminar de la extracción de litio de espodumeno mediante cloración,” in X Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales, 2010, p. 7.
- [6] “Extracción del Litio desde el Mineral - Ministerio de Minería.” [Online]. Available: <http://www.minmineria.gob.cl/extraccion-del-litio-desde-el-mineral/>. [Accessed: 23-Mar-2019].
- [7] B. Wang and Y. Peng, “The effect of saline water on mineral flotation – A critical review,” *Miner. Eng.*, vol. 66–68, pp. 13–24, Nov. 2014.
- [8] C. Gibson, “A review: the beneficiation of lithium minerals from hard rock deposits,” in SME Annual Meeting, 2017, p. 6.
- [9] I. . Redeker, “Flotation of feldspar, spodumene, quartz and mica from pegmatites in North Carolina, USA.,” *Min. Eng.*, pp. 395–398, 1981.
- [10] E. W. Norman, J., and Gieseke, “Beneficiation of Spodumene Rock by Froth Flotation.,” *Trans. Amer Inst Min. Met. Engrs, Min. Pract.*, vol. 1, pp. 347–355, 1940.
- [11] F. Yu, Y. Wang, L. Zhang, and G. Zhu, “Role of oleic acid ionic-molecular complexes in the flotation of spodumene,” *Miner. Eng.*, vol. 71, pp. 7–12, 2015.
- [12] M. Amarante, M.M., Botelho de Sousa, A., and Machado Leite, “Processing a spodumene ore to obtain lithium concentrates for addition to glass and ceramic bodies,” *Miner. Eng.*, vol. 12, no. 4, pp. 433–436, 1999.
- [13] K. S. Moon and D. W. Fuerstenau, “Surface crystal chemistry in selective flotation of spodumene (LiAl[SiO₃]₂) from other aluminosilicates,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 72, no. 1–4, pp. 11–24, 2003.
- [14] J. Tian, L. Xu, Y. Yang, J. Liu, X. Zeng, and W. Deng, “Selective flotation separation of ilmenite from titanite using mixed anionic/cationic collectors,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 166, pp. 102–107, 2017.
- [15] J. He, G., Xiang, H., Jiang, W., Kang, Q., and Chen, “First principles theory on electronic structure and floatability of spodumene.,” *Rare Met.*, vol. 33, no. 6, pp. 742–748, 2014.
- [16] S. M. Bulatovic, “Beneficiation of Lithium Ores,” *Handb. Flotat. Reagents Chem. Theory Pract.*, pp. 41–56, 2015.
- [17] M. Menéndez, A. Vidal, J. Toraño, and M. Gent, “Optimisation of spodumene flotation,”

- Eur. J. Miner. Process. Environ. Prot., vol. 4, no. 2, pp. 130–135, 2004.
- [18] Y. Wang et al., “Improving spodumene flotation using a mixed cationic and anionic collector,” *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, vol. 54, no. 2, pp. 567–577, 2018.
- [19] Z. Chang, X. Chen, and Y. Peng, “The adsorption behavior of surfactants on mineral surfaces in the presence of electrolytes – A critical review,” *Miner. Eng.*, vol. 121, no. December 2017, pp. 66–76, 2018.
- [20] “Oleic Acid - an overview | ScienceDirect Topics.” [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/topics/agricultural-and-biological-sciences/oleic-acid>. [Accessed: 23-Mar-2019].
- [21] B. Nanthakumar, D. Grimm, and M. Pawlik, “Anionic flotation of high-iron phosphate ores-Control of process water chemistry and depression of iron minerals by starch and guar gum,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 92, no. 1–2, pp. 49–57, 2009.
- [22] F. S. Yu, Y. H. Wang, J. M. Wang, Z. F. Xie, and L. Zhang, “First-principle investigation on mechanism of Ca ion activating flotation of spodumene,” *Rare Met.*, vol. 33, no. 3, pp. 358–362, 2014.
- [23] A. Sutulov., *Flotacion de Minerales*. Concepción, Chile: Universidad de Concepción, Instituto de Investigaciones Tecnológicas, 1963.
- [24] U. M., “Efecto del agua de mar en la recuperación de cobre-molibdeno por procesos de flotación,” Universidad de Concepción, 2017.
- [25] Jan Leja, *Surface Chemistry of Froth Flotation*, 2nd ed. New York : Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2004.
- [26] D. Wang and F. Principle, *Flotation Reagents : Applied Surface Chemistry on Minerals Flotation and Energy Resources Beneficiation*, vol. 1. .
- [27] J.-L. Salager, S. En, and S. Acuosa, “laboratorio de formulacion, interfases reologia y procesos universidad de los andes facultad de ingenieria escuela de ingenieria quimica surfactantes en solucion acuosa cuaderno firp s201-a cuaderno firp s201-a en español.”
- [28] J.-L. Salager, “laboratorio de formulacion, interfases reologia y procesos universidad de los andes facultad de ingenieria escuela de ingenieria quimica surfactantes tipos y usos cuaderno firp s300-a cuaderno firp s300-a en español.”
- [29] J. L. Salager, “Surfactantes en solución acuosa,” *Surfactantes en solución acuosa*, vol. 2, pp. 1–25, 1993.
- [30] “Cloud and Krafft points | Practical Surfactants Science | Prof Steven Abbott.” [Online]. Available: <https://www.stevenabbott.co.uk/practical-surfactants/cloud-krafft.php>. [Accessed: 23-Mar-2019].
- [31] P. Atkin and J. Paula, *Physical chemistry*. 2006.
- [32] T. Chakraborty, I. Chakraborty, and S. Ghosh, “The methods of determination of critical micellar concentrations of the amphiphilic systems in aqueous medium,” *Arab. J. Chem.*, vol. 4, pp. 265–270, 2011.
- [33] L. Montenegro, A. Domínguez, A. Fernández, N. González, E. Iglesias, “Determination of Critical Micelle Concentration of Some Surfactants by Three Techniques,” *J. Chem. Educ.*, vol. 74, no. 10, pp. 1227–1231, 1997.
- [34] N. Pejic, B. Dimitrijevic, A. Malenovic, J. Goronja, D. Stanisavljev, and A. Janosevic-

- Lezaic, "Determination of critical micelle concentration of cetyltrimethylammonium bromide: Different procedures for analysis of experimental data," *Hem. Ind. Ind.*, vol. 70, no. 4, pp. 485–492, 2015.
- [35] M. Yizhak, "Effect of ions on the structure of water," *Pure Appl. Chem.*, vol. 82, pp. 1889–1899, 2010.
- [36] P. Cristian Pablo Romero Shirai, P. Toledo Ramirez, R. Bórquez Yañez Comisión Externa, and F. Betancourt Cerda, "Floculación y viscosidad de suspensiones de sílice coloidal en presencia de sales de agua de mar," 2018.
- [37] M. F. Benedetti, C. J. Milne, and D. G. Kinniburgh, "Metal ion binding to humic substances: application of the non-ideal competitive adsorption model," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 2, pp. 446–457, 1995.
- [38] J. O. Leppinen, "FTIR and flotation investigation of the adsorption of ethyl xanthate on activated and non-activated sulfide minerals," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 30, no. 3–4, pp. 245–263, 1990.
- [39] E. S. P. B. V and R. J. Pugh, "The role of the solution chemistry of ~decyl~ine and oleic acid collectors in the flotation of fluorim," vol. 18, pp. 19–41, 1986.
- [40] P. Somasundaran and S. Krishnakumar, "Adsorption of surfactants and polymers at the solid-liquid interface," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 123–124, no. 96, pp. 491–513, 1997.
- [41] P. M. Gmbh, "Stabino ®," vol. 49, no. 0.
- [42] "Spectrophotometer 67 Series Models 6700, 6705 & 6715 Instruction Manual." United Kingdom.
- [43] R. Delgado, "Modelo para estudios de ingeniería de perfil para proyectos de mini hidráulica," Universidad de Chile, 2014.
- [44] Warren Carl, "Espectroscopia UV-Visible," 2007. [Online]. Available: <http://www.yolanda-rios.net/materiales/UVTeoria.pdf>. [Accessed: 24-Mar-2019].
- [45] G. Altuna, C. Carhuancho, and R. Reyes, "Para aplicaciones en la espectroscopia tunable frequency diode laser system for."
- [46] "FTIR Instruments & Modules Catálogo and Spectroscopy & Elemental Analysis Instruments & Equipment | Thermo Fisher Scientific." [Online]. Available: <https://www.thermofisher.com/search/browse/results?customGroup=FTIR+Instruments+%26+Modules>. [Accessed: 19-Mar-2019].
- [47] "Nicolet FTIR Instruments - CL." [Online]. Available: <https://www.thermofisher.com/cl/es/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/molecular-spectroscopy/fourier-transform-infrared-ftir-spectroscopy/ftir-instruments.html>. [Accessed: 19-Mar-2019].
- [48] P. Somasundaran and D. Wang, *Solution chemistry: minerals and reagents*. Elsevier, 2006.
- [49] "Particle size analysis and specific surface area analysis of different... | Download Table." [Online]. Available: https://www.researchgate.net/figure/Particle-size-analysis-and-specific-surface-area-analysis-of-different-size-fractions_tbl1_311259115. [Accessed: 19-Mar-2019].

- [50] D. Yonghua, M. Lishi, L. Ping, and C. Yong, "First-principles calculations of electronic structures and optical, phononic, and thermodynamic properties of monoclinic α -spodumene," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 8, pp. 6312–6321, 2017.
- [51] L. Xu, T. Peng, J. Tian, Z. Lu, Y. Hu, and W. Sun, "Anisotropic surface physicochemical properties of spodumene and albite crystals: Implications for flotation separation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 426, pp. 1005–1022, 2017.
- [52] H. Chen, C. Wang, J. Ye, H. Zhou, L. Lu, and Z. Yang, "molecules Synthesis and Properties of a Lacquer Wax-Based Quarternary Ammonium Gemini Surfactant," *Molecules*, vol. 19, pp. 3596–3606, 2014.
- [53] J. Tian, L. Xu, W. Deng, H. Jiang, Z. Gao, and Y. Hu, "Adsorption mechanism of new mixed anionic/cationic collectors in a spodumene-feldspar flotation system," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 164, pp. 99–107, 2017.

10. ANEXOS

10.1. Anexo 1: Error de dilución

La cantidad de ácido oleico adsorbido se calcula de acuerdo a la ecuación 20

$$\Gamma = V \cdot \frac{C_0 - C}{m \cdot A} \quad (20)$$

Donde:

V = Volumen de la solución [L]

C = Concentración inicial de AO [M]

C = Concentración del sobrenadante de AO [M]

m = masa de espodumeno [g]

A = Área superficial específica del AO [$m^2 \cdot g^{-1}$]

10.2. Anexo 2: Método de dilución extracción

El método consiste en dos pasos:

En primer lugar, v mL de solvente son añadidos a V mL de solución con una concentración C_0 . Por lo tanto, la concentración de la solución resultante será:

$$C_1 = C_0 \cdot \left(1 - \frac{v}{v + V}\right)$$

El segundo paso es la extracción de v ml de la nueva solución. La subsecuente repetición de los dos pasos previamente mencionados producirá soluciones con concentraciones que siguen una progresión geométrica:

$$C_n = C_0 \cdot V_F^n$$

Donde:

$$V_F = \left(1 - \frac{v}{v + V}\right)$$

Usando la propagación de errores para estimar el error en la concentración después de n diluciones-extracciones, se tiene que:

$$\Delta C_n = C_0 \cdot n \cdot V_F^{n-1} \cdot \Delta V_F$$

Donde ΔV_F es:

$$\Delta V_F = \frac{(V^2 \cdot \Delta v^2 + v^2 \cdot \Delta V^2)^{\frac{1}{2}}}{(V + v)^2}$$

El error relativo puede ser obtenido por la división de la ecuación C_n y ΔC_n :

$$\frac{\Delta C_n}{C_n} = n \cdot \frac{\Delta V_F}{V_F}$$

Que muestra que a medida que el valor de n aumenta, el error relativo también. Por otra parte, para un valor dado de ΔV_F , el error en la concentración en el paso n , depende del factor $f(n)$, explicitado a continuación:

$$f(n) = n \cdot V_F^{n-1}$$

Este factor muestra un máximo en:

$$n_{max} = \frac{1}{\ln V_F}$$

De la ecuación (n_{max}), cuanto más cercano sea V_F a 1, mayor será el valor de n y, por lo tanto, se obtendrán valores inaceptablemente grandes para $f(n)$.

En consecuencia, se requiere un compromiso entre el número mínimo de puntos experimentales necesarios para los cálculos y los gráficos (que será igual al número de pasos de dilución-extracción necesarios para obtener una dilución final particular) y el error absoluto máximo aceptable en la concentración. Una dilución conveniente en cada paso es del 10-20%.

10.3. Anexo 3: Cálculo de la concentración micelar crítica por el método de la conductividad para las distintas soluciones en estudio.

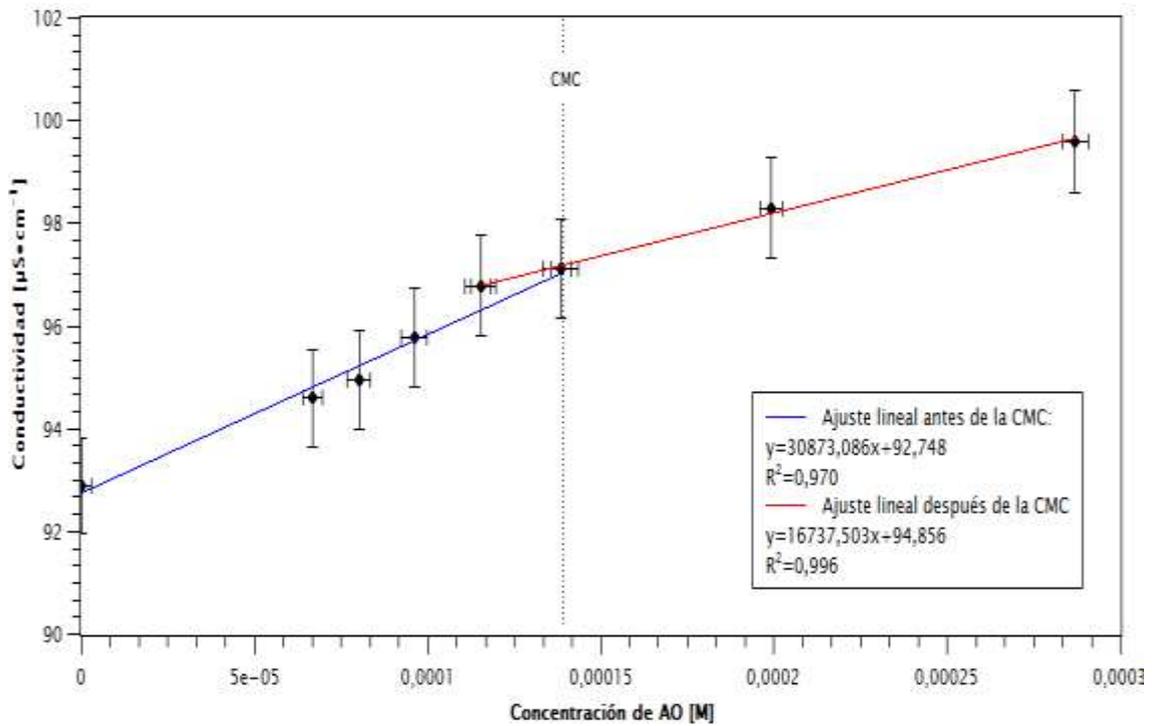


Figura 38: Cálculo CMC por método de la conductividad para NaCl $0,02 \text{ M}$

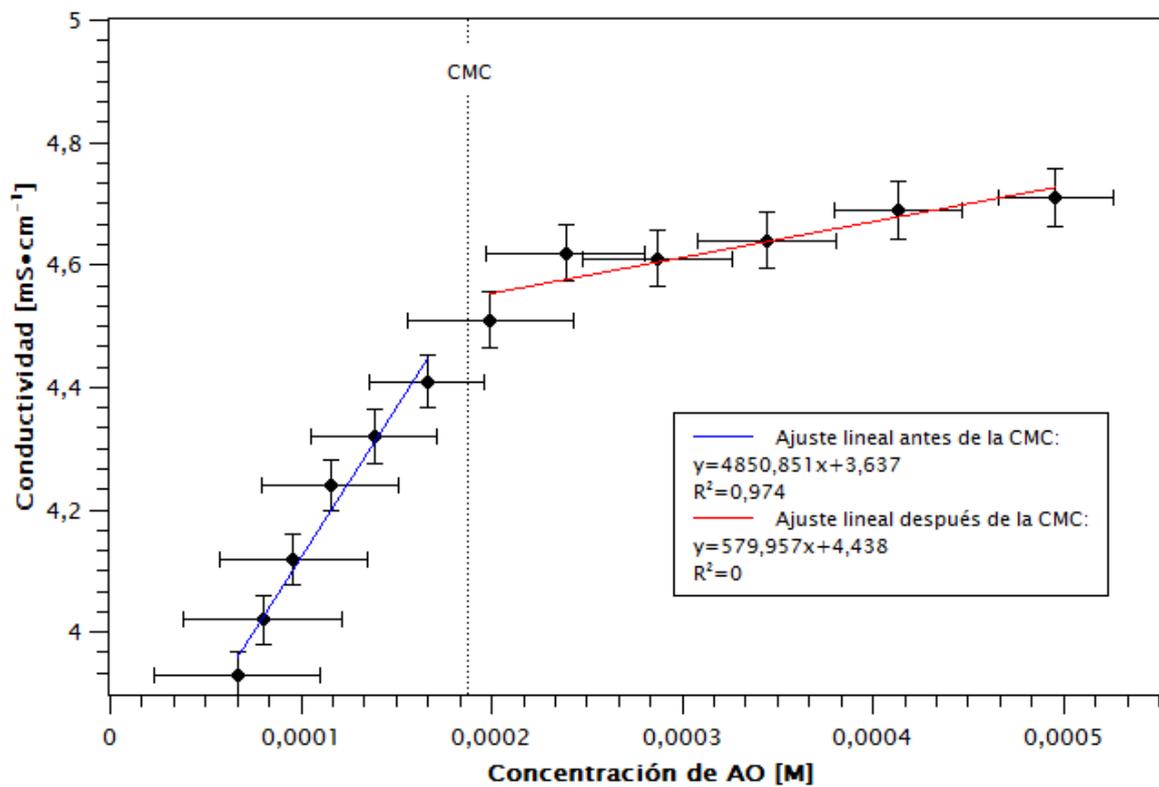


Figura 39: Cálculo CMC por método de la conductividad para NaCl $0,16 \text{ M}$

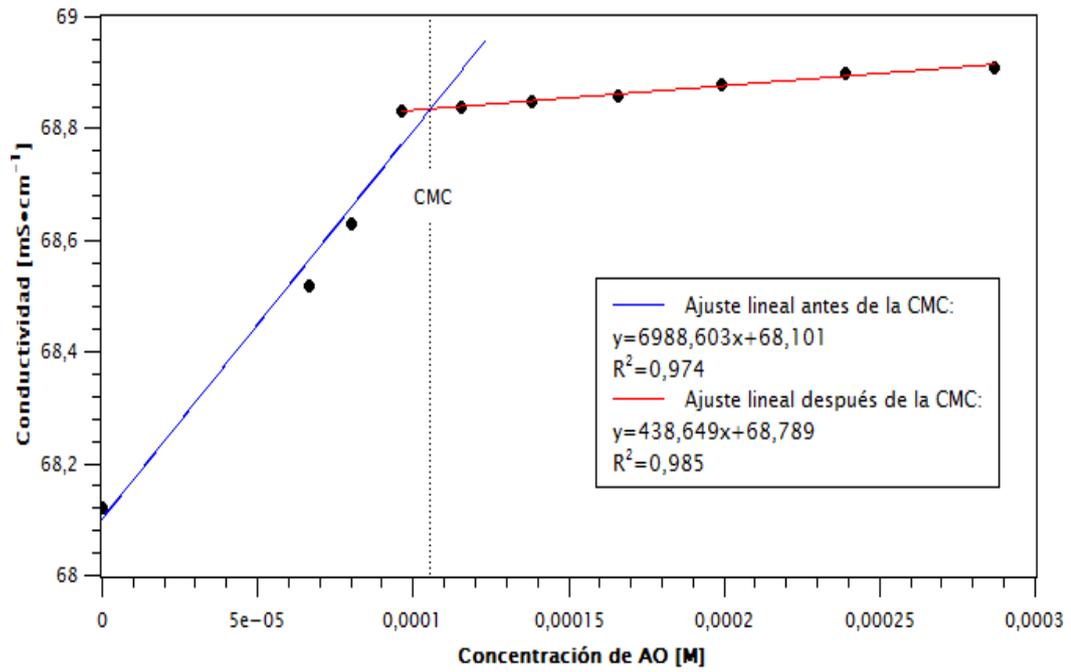


Figura 40: Cálculo CMC por método de la conductividad para NaCl 0,9 [M]

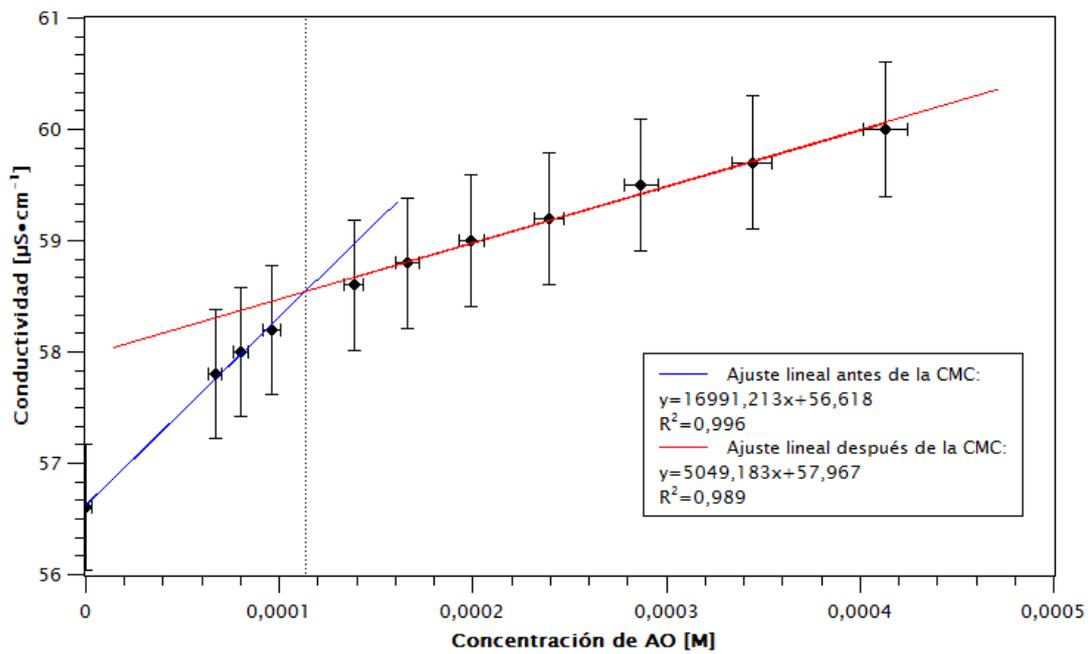


Figura 41: Cálculo CMC por método de la conductividad para MgCl₂ 0,02 [M]

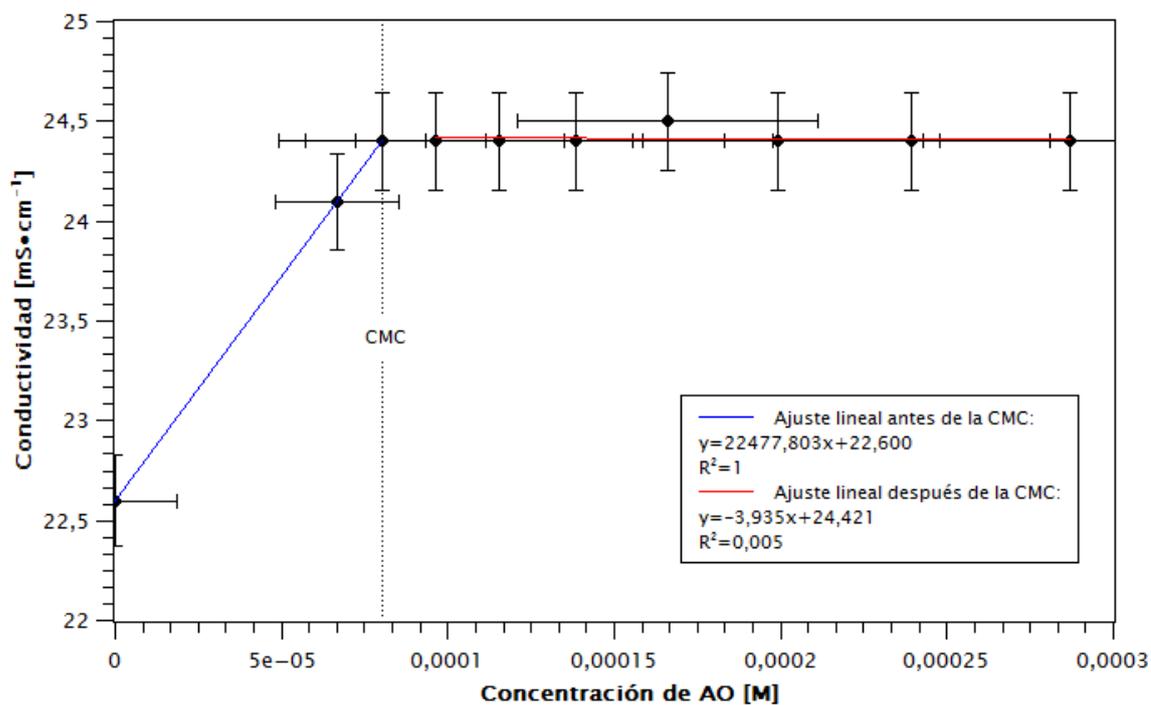


Figura 42: Cálculo CMC por método de la conductividad para MgCl₂ 0,16 [M]

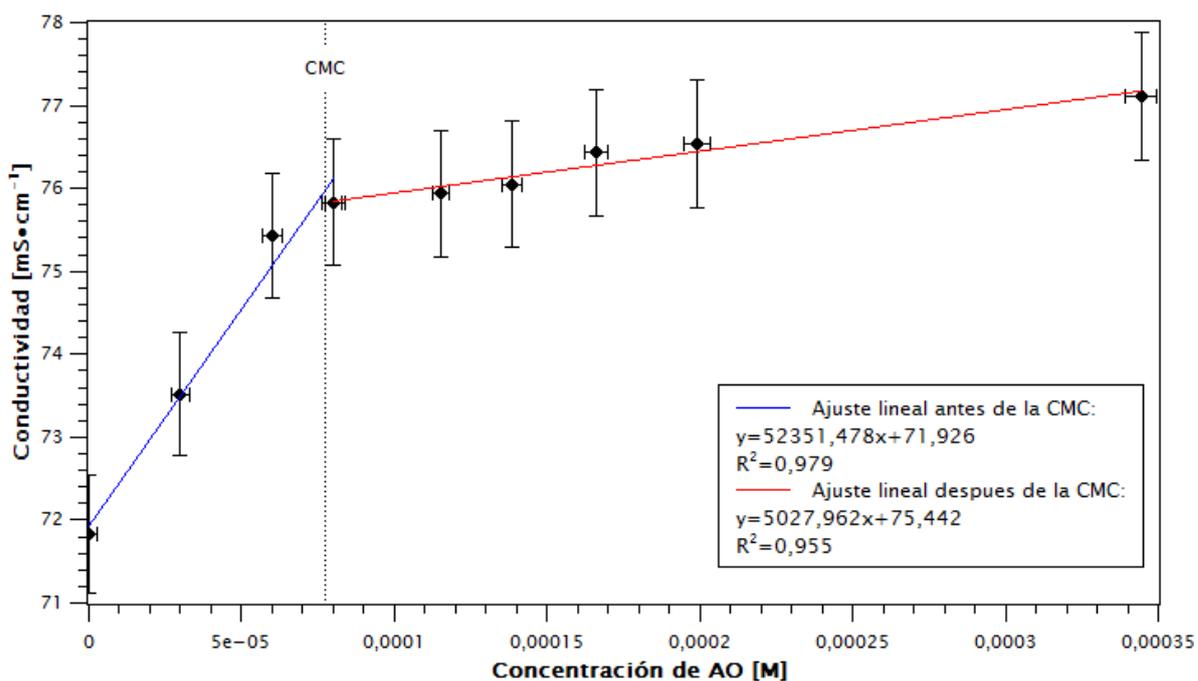


Figura 43: Cálculo CMC por método de la conductividad para MgCl₂ 0,9 [M]

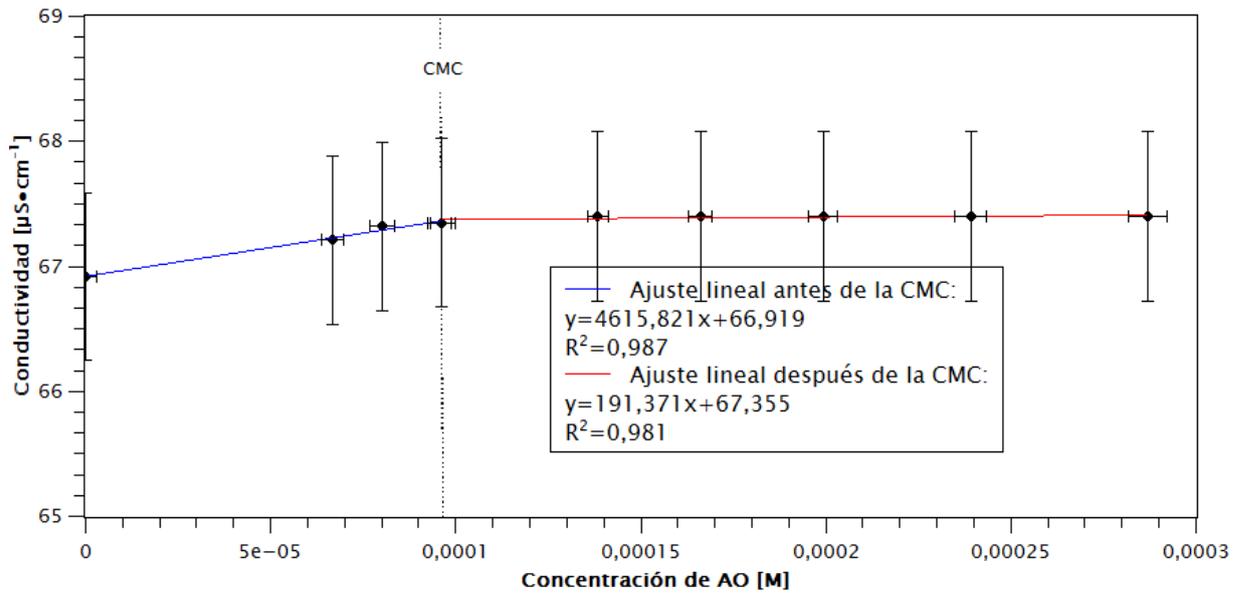


Figura 44: Cálculo CMC por método de la conductividad para CaCl_2 0,02 [M]

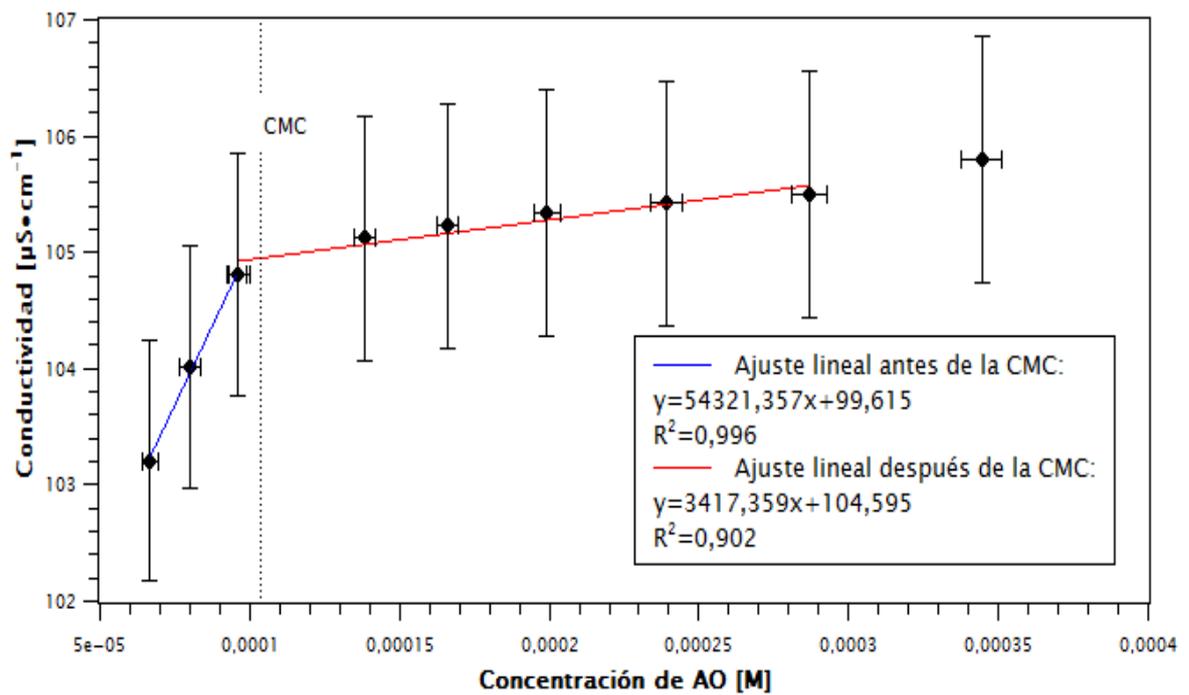


Figura 45: Cálculo CMC por método de la conductividad para NaCl 0,16 [M]

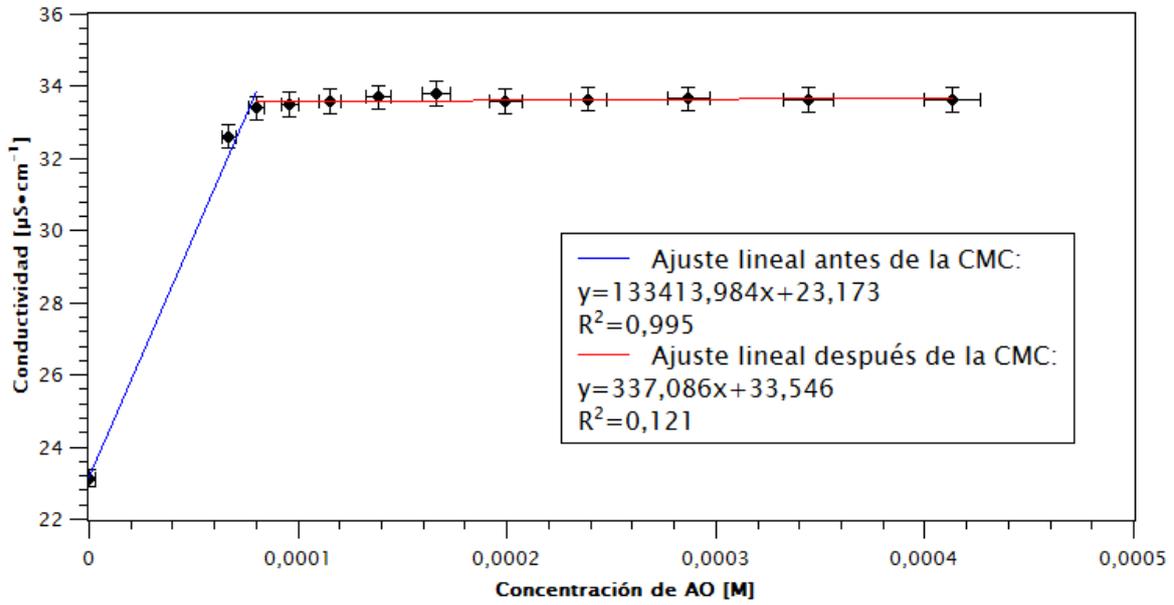


Figura 46: Cálculo CMC por método de la conductividad para CaCl_2 0,9 [M]

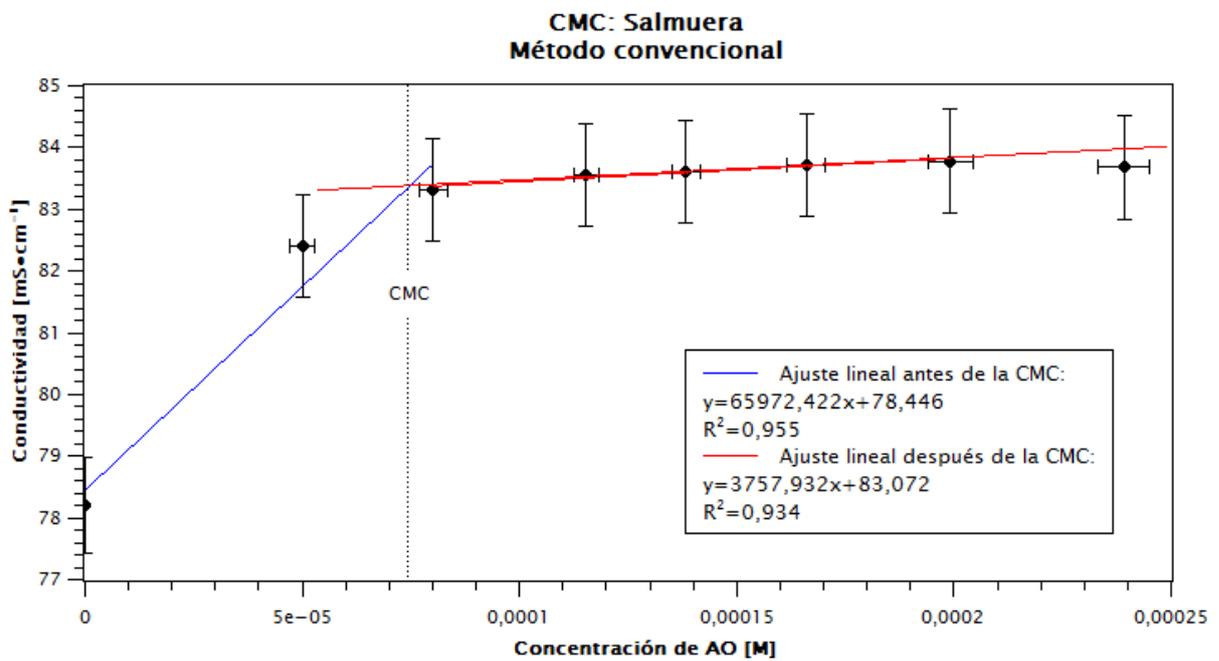


Figura 47: Cálculo CMC por método de la conductividad para Salmuera

10.4. Anexo 3: Resultados análisis COT

Tabla 13: Resultados análisis COT

Salmuera				Agua destilada		
pH	TOC [mg/L]	C0-C		pH	TOC[mg/L]	C0-C
2	12,4	7,6		2	1,7	18,3
4	12,3	7,7		4	1,4	18,6
6	12,4	7,6		6	0,6	19,4
8	12,4	7,6		8	2,5	17,5
10	12,5	7,5		10	12	8
12	12,4	7,6		12	19,1	0,9
Salmuera				Agua destilada		
pH	Adsorción			pH	Adsorción	
2	7,03704E-07			2	1,6944E-06	
4	7,12963E-07			4	1,7222E-06	
6	7,03704E-07			6	1,7963E-06	
8	7,03704E-07			8	1,6204E-06	
10	6,94444E-07			10	7,4074E-07	
12	7,03704E-07			12	8,3333E-08	

10.5. Anexo 5: Espectroscopia UV-Vis y gráficos de calibración para encontrar la concentración de ácido oleico.

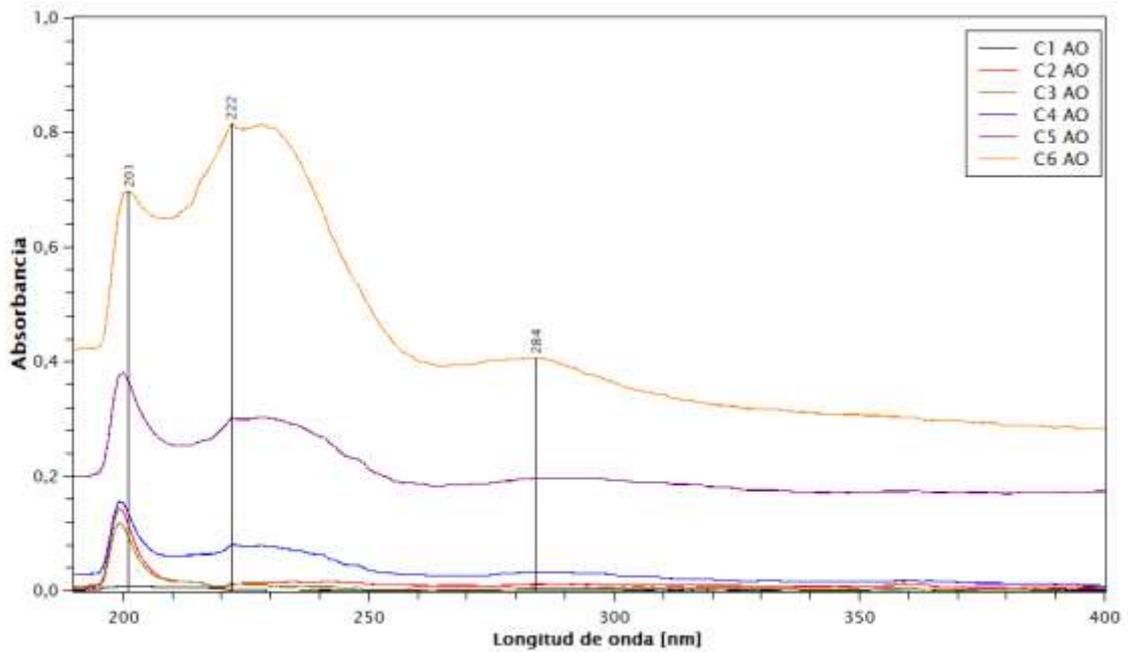
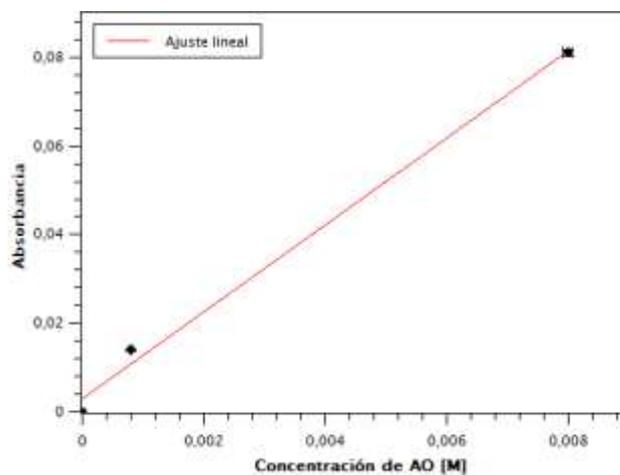


Figura 48: Espectroscopia UV VIS- ácido oleico en Agua destilada. (pH=8 y T°ambiente)



Conjunto de datos	Ajuste lineal: Agua destilada
Función	$A \cdot x + B$
B	$2,917e-03 \pm 3,257e-03$
A	$9,800e+00 \pm 7,018e-01$
Chi ² /doF	$1,912e-05$
R ²	$9,948e-01$
R ² ajustado	$9,897e-01$

Figura 49: Curva de calibración concentración de ácido oleico en agua destilada. (pH=8 y T°ambiente)

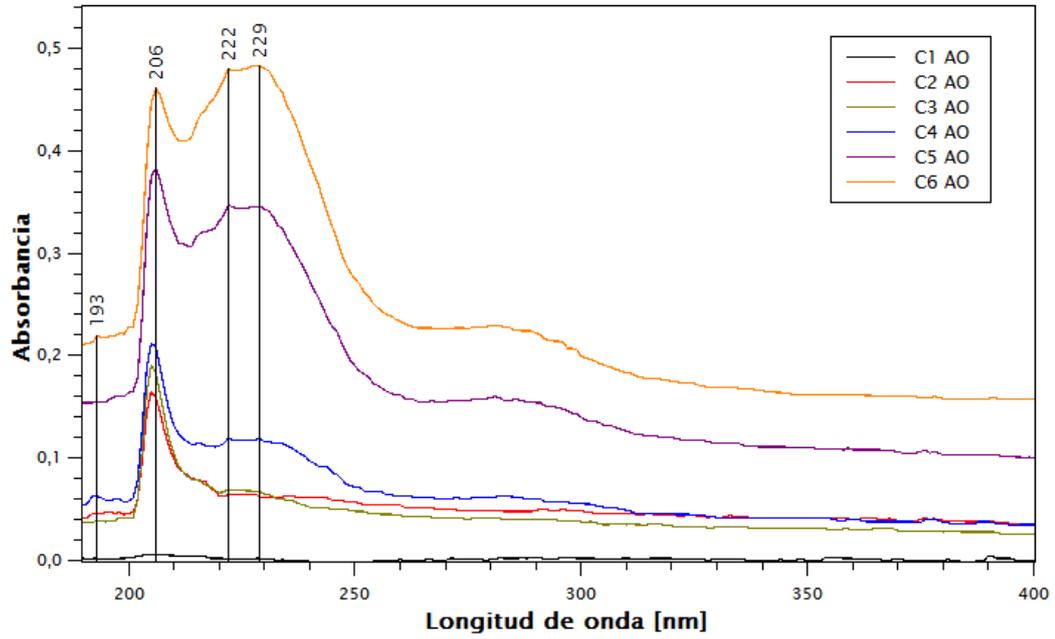
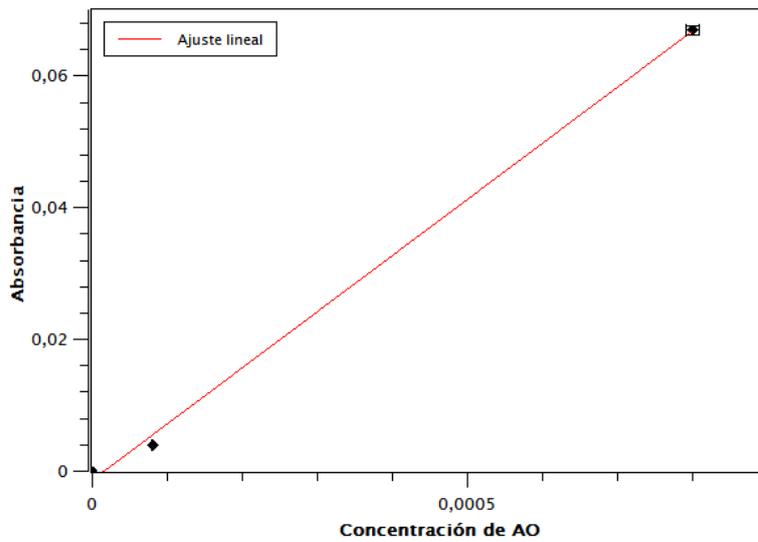


Figura 50: Espectroscopia UV VIS- ácido oleico en $MgCl_2$ 0,9 [M] . (pH=8 y T°ambiente)



Conjunto de datos	Ajuste lineal: MgCl2
Función	$A \cdot x + B$
B	$-1,335e-03 \pm 1,491e-03$
A	$8,523e+01 \pm 3,212e+00$
Chi ² /doF	4,005e-06
R ²	9,986e-01
R ² ajustado	9,972e-01

Figura 51: Curva de calibración ácido oleico en $MgCl_2$ 0,9 [M] . (pH=8 y T°ambiente)

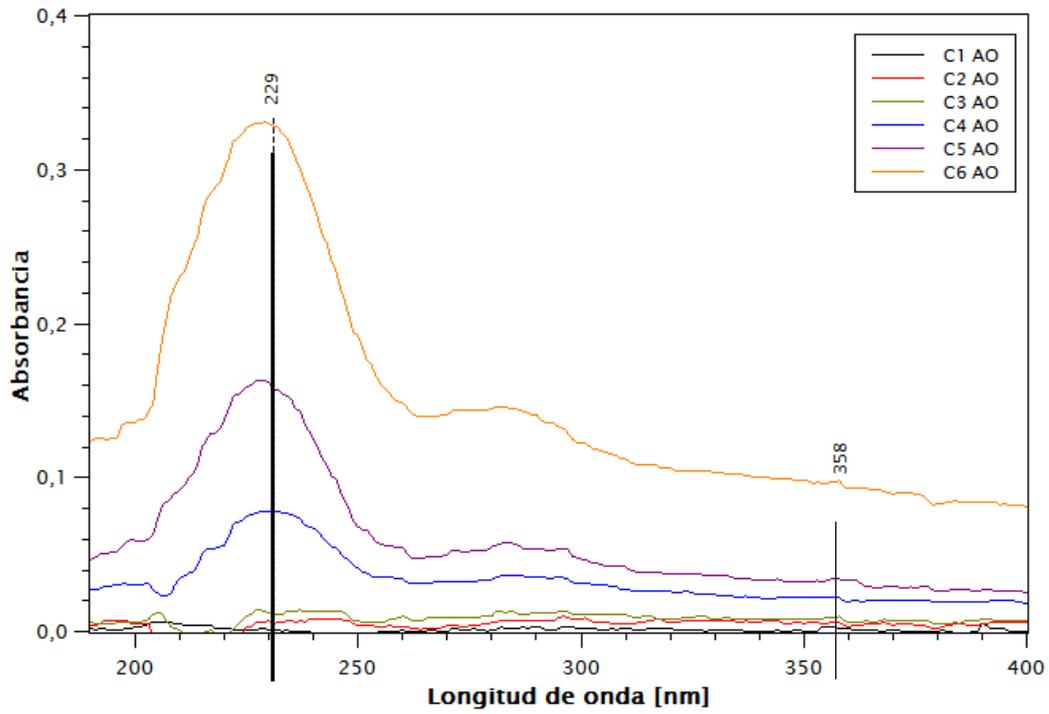
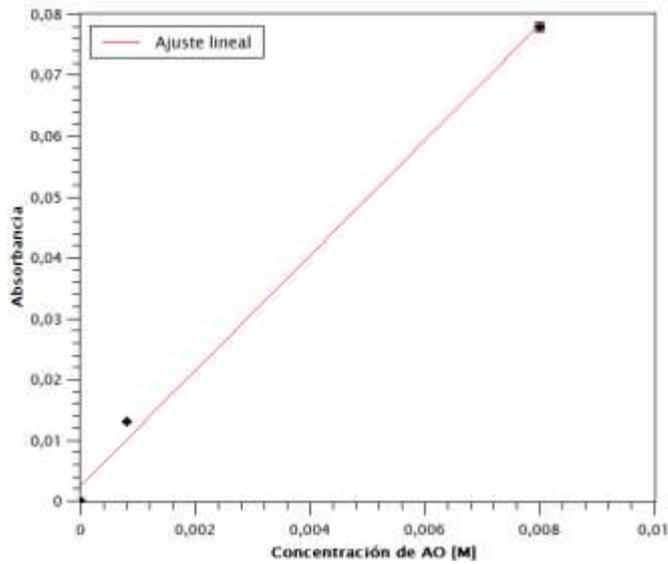


Figura 52: Espectroscopía UV-VIS ácido oleico en NaCl 0,9 [M] . (pH=8 y T°ambiente)



Conjunto de datos	Ajuste lineal: NaCl
Función	$A \cdot x + B$
B	$2,571e-03 \pm 2,871e-03$
A	$9,464e+00 \pm 6,186e-01$
Chi ² /doF	$1,486e-05$
R ²	$9,957e-01$
R ² ajustado	$9,915e-01$

Figura 53: : Espectroscopía UV-VIS ácido oleico en NaCl 0,9 [M] . (pH=8 y T°ambiente)

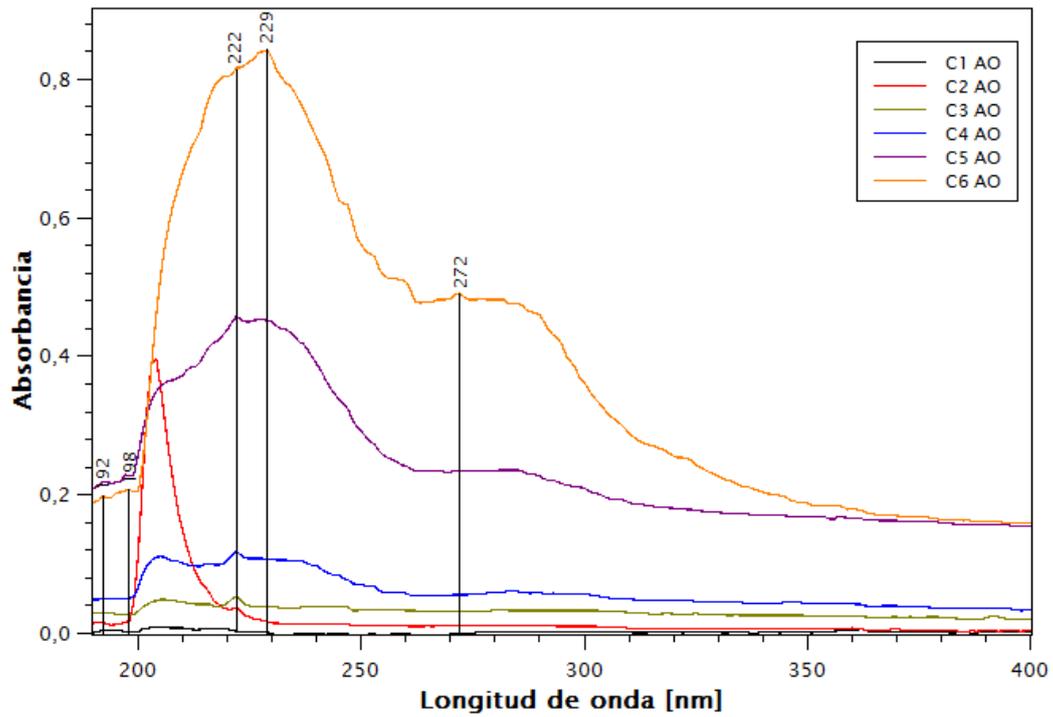


Figura 54: Espectroscopía UV-VIS ácido oleico en $CaCl_2$ 0,9 [M] . (pH=8 y T°ambiente)

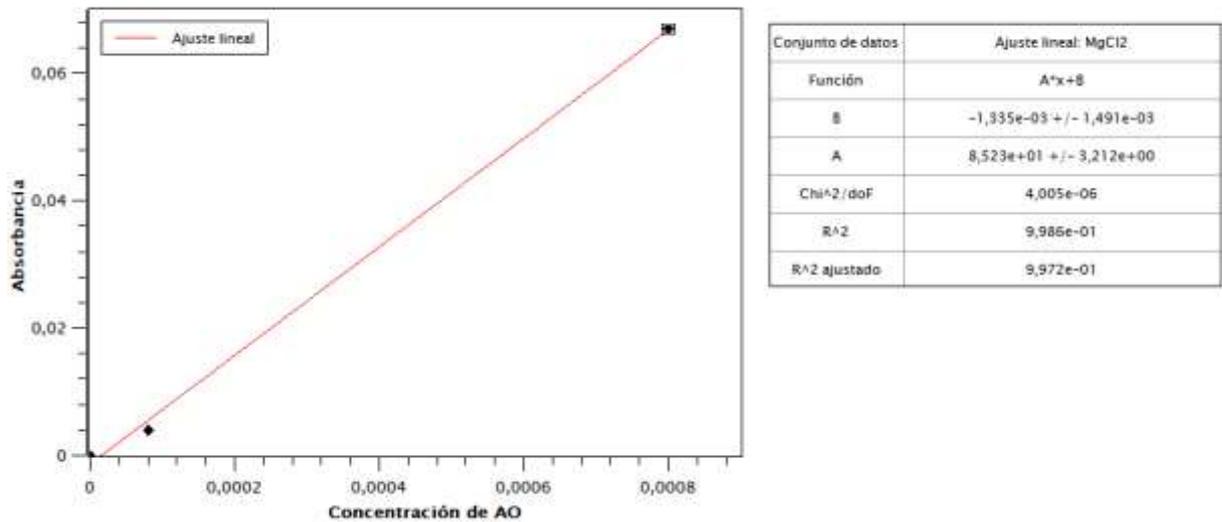


Figura 55: Curva de calibración ácido oleico en $CaCl_2$ 0,9 [M] . (pH=8 y T°ambiente)

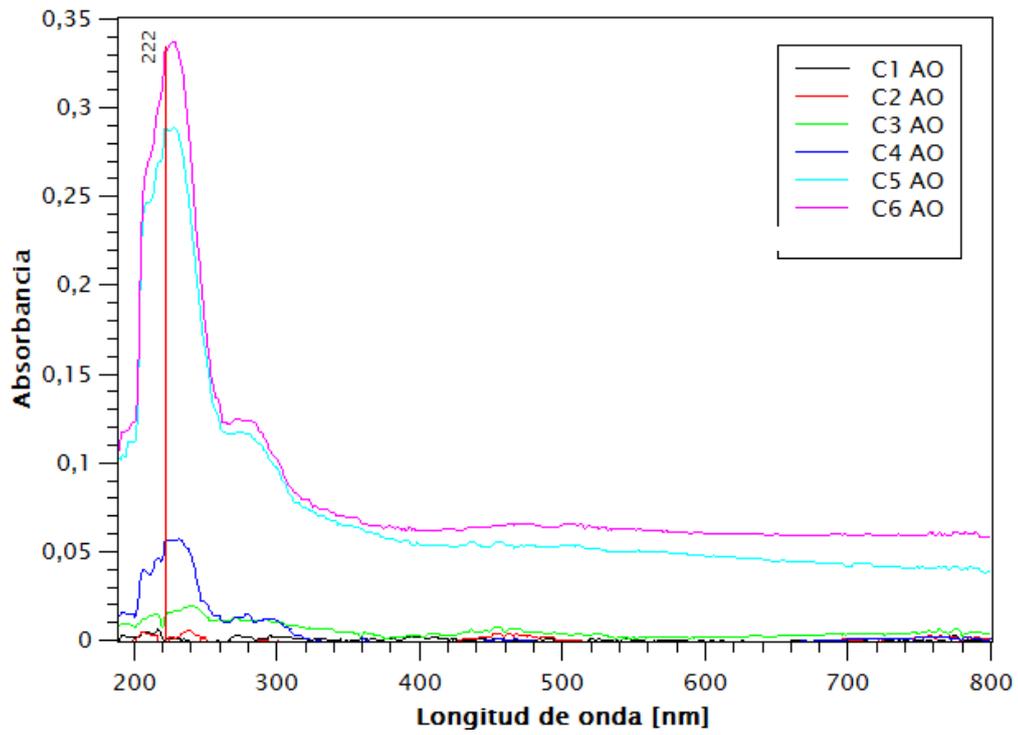


Figura 56: Espectroscopía UV-VIS ácido oleico en salmuera . (pH=8 y T°ambiente)

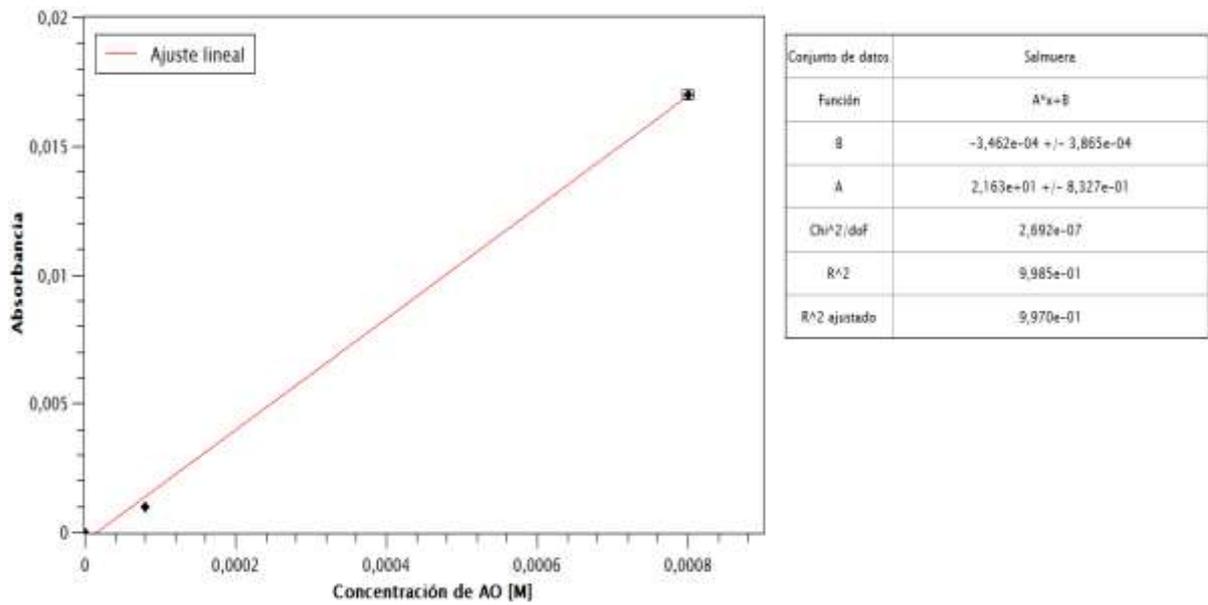


Figura 57: Curva de calibración de ácido oleico en salmuera . (pH=8 y T°ambiente)

10.6. Anexo 6: Potencial Z

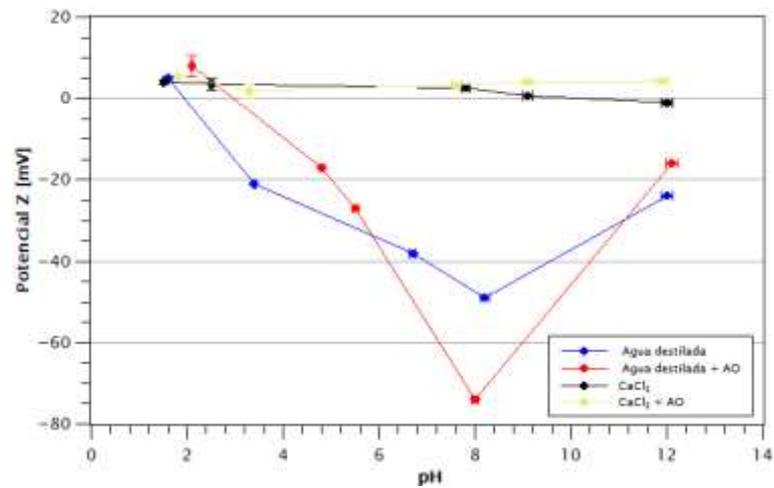


Figura 58: Variación del potencial Z del espudumeno en CaCl₂ en función del pH y variación del potencial Z en CaCl₂ en presencia de ácido oleico en función del pH

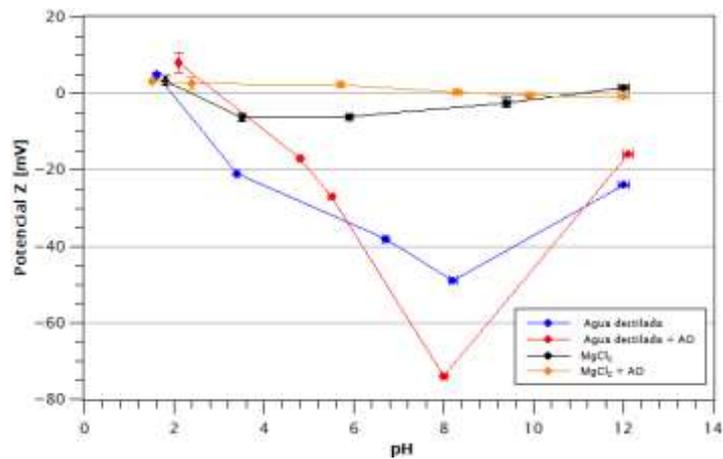


Figura 59: Variación del potencial Z del espudumeno en MgCl₂ en función del pH y variación del potencial Z en MgCl₂ en presencia de ácido oleico en función del pH

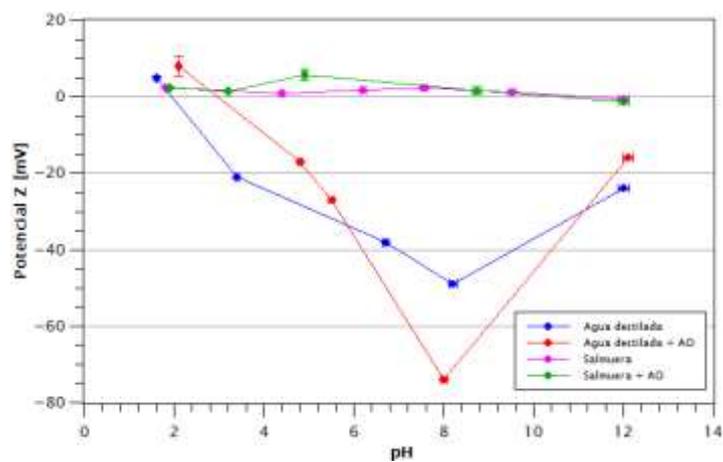


Figura 60: Variación del potencial Z del espudumeno en Salmuera en función del pH y variación del potencial Z en Salmuera en presencia de ácido oleico en función del pH