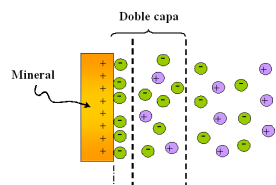


Doble capa eléctrica

- En una partícula mineral en contacto con un líquido se desarrolla una carga eléctrica superficial que es compensada por una distribución equivalente de carga en la fase acuosa (capa Stern). Entre esta capa y el seno del líquido se genera una capa difusa que, en conjunto con la capa Stern, forma la denominada **doble capa eléctrica**.



Iones determinantes del potencial

La carga superficial en un mineral (σ_s) está determinada por la densidad de adsorción de los iones determinantes del potencial en la superficie del mineral:

$$\sigma_s = \sum n_i F \Gamma_i$$

F corresponde a la constante de Faraday

n_i valencia del ion determinante del potencial i

Γ_i densidad de adsorción del ion determinante del potencial i

Los **iones determinantes del potencial** son aquellos que se adsorben en la superficie de la partícula. Los iones que no se adsorben en dicha superficie reciben el nombre de **iones indiferentes**

Iones determinantes del potencial y Punto Cero de Carga (PCC)

Para muchos minerales los iones determinantes del potencial son los iones H^+ y OH^- . Luego, la carga superficial σ_s está dada por:

$$\sigma_s = F(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-})$$

La expresión anterior muestra que la carga superficial varía con el pH. Se tiene una carga positiva a pH bajo y una carga negativa a pH alto.

El pH al cual la carga superficial es cero, se denomina **Punto Cero de Carga, PCC**

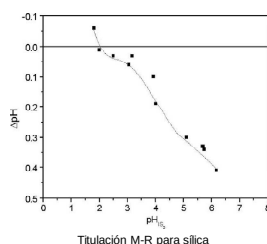
Potencial superficial, $\mathcal{E}$

- La carga superficial no se puede medir, pero es posible determinar la diferencia de potencial entre la superficie y la solución, lo que se denomina potencial superficial $\mathcal{E}$
- El potencial superficial es afectado por la química del sistema (pH por ejemplo)
- Dado que las cantidades relativas de H^+ y OH^- (pH) afectan el potencial superficial, a estos iones se les denomina iones determinantes de potencial
- Aquel pH al que la carga superficial (y el potencial) se hace igual a cero se conoce como punto cero de carga (**PCC**)

Técnica de titulación Mular-Roberts

Esta técnica sirve para determinar el punto cero de carga y se basa en la compresión de la doble capa eléctrica que se genera al aumentar la concentración de iones indiferentes a la solución.

Al comprimir la doble capa, la pendiente del potencial con respecto a la distancia aumenta y el potencial superficial tiende a disminuir. Para contrarrestar esta disminución se adsorbe una mayor cantidad de iones determinantes de potencial en la superficie, produciéndose un cambio en el pH de la solución. El PCC se obtiene cuando el delta pH se hace igual a cero.



Potencial superficial, $\mathcal{E}$

El potencial absoluto no se puede medir, pero es posible estimarlo, relativo al PCC, mediante la ecuación de Nernst:

$$\mathcal{E} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a}{a^0} \quad [\text{volt}]$$

Donde R es la constante de los gases (1.98 cal/K mol), F es la constante de Faraday (23.060 cal/volt-equiv), T es la temperatura absoluta, n es la valencia del ión determinante del potencial, a es la actividad del ión determinante del potencial en solución y a^0 es la actividad del ión determinante del potencial al **PCC**.

Cálculo del potencial superficial

Actividad: Si el PCC del cuarzo es pH 1,8, calcule el valor del potencial superficial a pH 7.

$$\mathcal{E} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a}{a_0} \quad [\text{volt}]$$

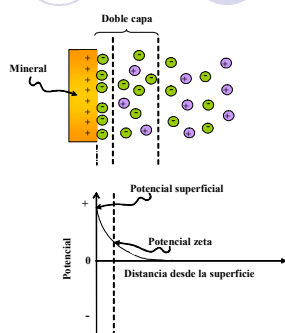
La actividad del ión hidrógeno a este pH 1,8 es $10^{-1.8}$ (solución diluida). Para pH 7, el valor del potencial superficial será entonces:

$$\mathcal{E} = \frac{1,98(\text{cal}^\circ\text{K mol}) 298(\text{K})}{1(\text{equiv/mol}) 23.060(\text{cal/volt-equiv})} \ln \frac{10^{-7}}{10^{-1.8}} = -0,31 \text{ volt}$$

Potencial electrocinético o zeta, ξ

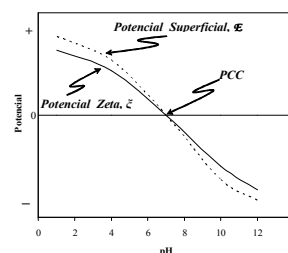
- Cuando se produce un movimiento relativo entre el sólido y el líquido, los iones que forman la capa Stern quedan firmemente asociados a la superficie del sólido, mientras que los iones de la capa difusa pueden moverse con el líquido
- Se produce un **plano de corte** entre ambas capas, generando un potencial eléctrico entre las dos superficies
- Este potencial se conoce como **potencial electrocinético o potencial zeta**.

Potencial superficial y electrocinético



Punto isoelectrónico (IEP)

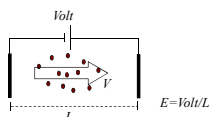
- Corresponde al punto en el cual el potencial zeta se iguala a cero. En general (en óxidos y silicatos) se tiene que el IEP coincide con el PCC



Determinación del potencial zeta

- El potencial zeta, ξ , puede ser determinado mediante electroforesis según:

$$\xi = \frac{4\pi\eta V}{DE}$$



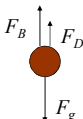
- D = Constante dieléctrica del líquido.
- η = Viscosidad del líquido (0,01 a 20°C)
- V = Velocidad de movimiento del sólido micrones/segundo.
- E = Intensidad del campo eléctrico volt/cm.

Determinación electroacústica del potencial zeta

- Esta técnica se basa en la vibración de partículas cargadas frente a una corriente alterna
- Al exponer las partículas (en solución) a una corriente alterna, éstas comienzan a vibrar a la misma frecuencia que la corriente aplicada, generando una onda sonora medible
- El potencial zeta se determina a partir de la intensidad de la onda sonora
- En el punto isoelectrónico la vibración de las partículas es nula y no se tiene respuesta sonora
- Esta técnica tiene la ventaja de que se puede aplicar a soluciones concentradas

Velocidad de sedimentación

La velocidad de sedimentación se puede calcular a partir de la siguiente expresión:

$$Ms \frac{dv}{dt} = F_g - F_B - F_D$$


donde M_s es la masa de la partícula, F_g , F_B y F_D son las fuerzas gravitacional de empuje (buoyancy) y de arrastre (drag) respectivamente.

Velocidad de sedimentación

La fuerza gravitacional (F_g) es igual a la masa de la partícula por la aceleración de gravedad; la fuerza de empuje (F_B) corresponde a la masa de fluido desplazada por la partícula y la fuerza de arrastre (F_D) es una fuerza que se opone al movimiento y aumenta con la velocidad de la partícula.

$$Ms \frac{dv}{dt} = Ms g - Ms \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right) g - F_D$$

Dado que **la fuerza de arrastre aumenta con la velocidad**, las partículas eventualmente adquieren una velocidad de sedimentación constante conocida como velocidad terminal de sedimentación (V_T).

Velocidad de sedimentación

Fuerza de arrastre

La fuerza de arrastre (F_D) está dada por la siguiente ecuación:

$$F_D = \frac{1}{2} C_D v^2 A_c \rho_f$$

donde A_c es el área transversal (cross-sectional) de la partícula, v es la velocidad y C_D es el coeficiente de arrastre (drag coef.), el cual depende el número de Reynolds de la partícula.

$$Re_p = \frac{\rho_f v d}{\mu}$$

Velocidad de sedimentación

Para Reynolds pequeños ($Re_p < 1$) C_D está dado por $C_D = \frac{24}{Re_p} = \frac{24\mu}{\rho_f v d}$ y la velocidad de sedimentación para partículas esféricas se puede escribir como:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{g(\rho_s - \rho_f)}{\rho_f} - \frac{18\mu v}{d^2 \rho_s}, \quad Re_p < 1$$

Para Reynolds grandes ($Re_p > 1000$) C_D es igual a 0,44 (para partículas esféricas) por lo tanto la velocidad de sedimentación se calcula según la expresión:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{g(\rho_s - \rho_f)}{\rho_f} - \frac{(0,44 \cdot 3)v^2 \rho_f}{4d \rho_s}, \quad Re_p > 1000$$

Velocidad terminal de sedimentación

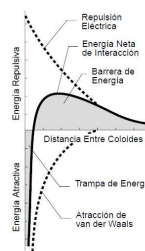
Lo anterior se traduce en diferentes expresiones para la velocidad terminal de sedimentación:

$$V_T = \frac{g(\rho_s - \rho_f)d^2}{18\mu} \quad \text{Régimen de Stokes, } d < 50 \mu\text{m} \quad Re_p < 1$$

$$V_T = \sqrt{\frac{4g(\rho_s - \rho_f)d}{3C_D \rho_f}} \quad \text{Régimen de Newton, } d > 5 \text{ mm} \quad Re_p > 1000$$

Teoría DLVO

- Nombrada a partir de las iniciales de los apellidos de quienes la postularon: Derjaguin, Landau, Vervey, Overbeek
- Explica la interacción entre partículas en un medio líquido a partir de fuerzas de repulsión electrostática y fuerzas de atracción de Van der Waals
- El comportamiento de las partículas (especialmente las muy finas) en solución depende de la importancia relativa de las fuerzas de atracción y repulsión



Coagulación y Floculación

La velocidad de sedimentación disminuye con el tamaño de partícula, sin embargo se puede modificar mediante el uso de reactivos adecuados.

Se distinguen dos formas de aumentar la velocidad de sedimentación, ambas asociadas al aumento aparente del tamaño de partícula:

Coagulación: se logra disminuyendo las fuerzas de repulsión entre partículas generada por la presencia de cargas superficiales, ya sea mediante el uso de iones (Fe^{++} , Al^{+++} y Ca^{++}) o modificando el pH de la pulpa.

Floculación: se produce por conexión poli-electrolítica mediante el uso de reactivos llamados floculantes, que actúan como 'pegamento' entre partículas.

Coagulación

Se produce cuando las fuerzas de atracción entre partículas son más fuertes que las de repulsión (electrostática). En este caso se producen agregados que sedimentan más rápidos que partículas aisladas.



Coagulantes

Son electrolitos que comprimen la doble capa eléctrica o neutralizan la carga cuando se dispersan en el sistema, permitiendo que las partículas entren en contacto y se adhieran como resultado de las fuerzas de corto alcance.

Los coagulantes más utilizados son sales inorgánicas tales como Al^{+3} , Fe^{+3} y Ca^{+2} , pero también se puede utilizar cal o ácido sulfúrico (modificadores de pH), dependiendo de la carga superficial de las partículas.

La coagulación más pronunciada se presenta cuando las partículas tienen carga cero en relación al medio de suspensión, esto ocurre cuando el **Potencial Zeta es cero**.

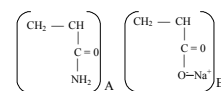
Floculantes

Polímeros orgánicos de cadena larga y alta masa molecular (> 100), solubles en agua, que forman puentes o uniones entre partículas, generando partículas de mayor tamaño aparente.

Se pueden clasificar según su carga en aniónicos (carga negativa), catiónicos (carga positiva) o no iónicos, siendo los **aniónicos los más utilizados en la minería del cobre**.

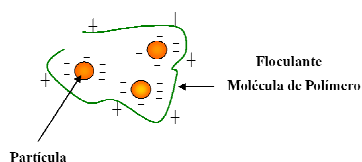
Con estos floculantes la adsorción es fuerte ya que se produce por interacción química.

Co-polímeros de Acrilamida
A: 0 a 99%, B: (100 - A)%



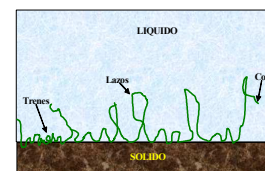
Floculación

Formación de aglomerados de partículas usando floculantes, los que resultan mucho más abiertos y resistentes que aquellos obtenidos por coagulación.



Formación de flóculos

Difusión de las moléculas poliméricas bajo condiciones hidrodinámicas turbulentas, seguida de adsorción en la interfase mineral-solución, formando lazos, colas y trenes



Formación de puentes poliméricos por adsorción de los lazos y colas en partículas adyacentes

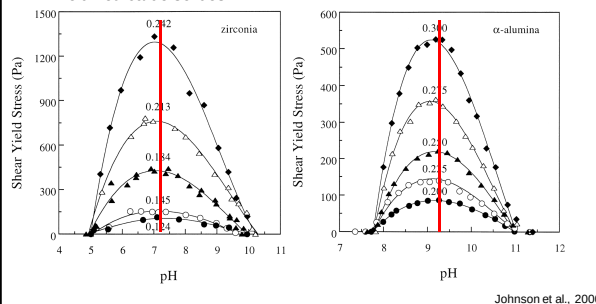
Formación de flóculos que crecen bajo agitación lenta

Propiedades superficiales y reología

- Las propiedades superficiales (potencial zeta) afectan la reología de suspensiones, especialmente cuando se trabaja a altos contenidos de sólido (en volumen) y tamaños de partícula pequeños
- El efecto es tan importante que incluso se utilizan parámetros reológicos (*yield shear stress*) para concluir sobre el estado de agregación de las partículas en la suspensión
- Yield shear stress: corresponde al esfuerzo tangencial mínimo que se debe aplicar a un material para que fluya

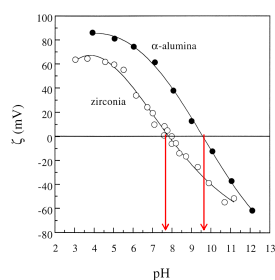
Propiedades superficiales y reología

- Yield shear stress para zirconia y alumina a distinta fracción volumétrica de sólidos



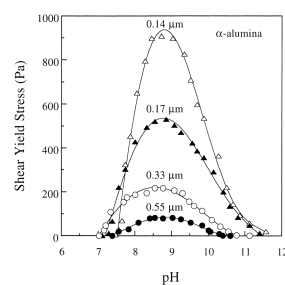
Propiedades superficiales y reología

- Potencial zeta para alumina y zirconia



Propiedades superficiales y reología

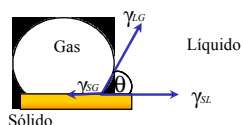
- Efecto del tamaño de partícula a un contenido volumétrico de sólidos (25%)



Mojabilidad y ángulo de contacto

- Las tensiones interfasiales " γ " de las tres fases en equilibrio se pueden relacionar por la ecuación de Young, con el ángulo de contacto " θ ":

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta$$



Ecuación de Dupre

- El desplazamiento del agua, producto de la unión partícula burbuja, se puede representar por la siguiente variación de energía libre:

$$\Delta G = G_f - G_i = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG})$$

Energía libre y ángulo de contacto

- Al sustituir la ecuación de Young en la expresión de Dupre se tiene la siguiente relación entre energía libre y ángulo de contacto:

$$\Delta G = \gamma_{LG} (\cos \theta - 1)$$

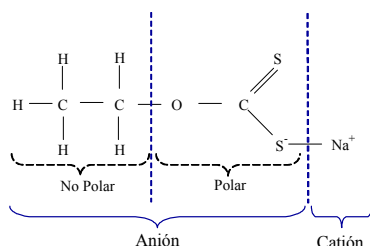
- A mayor **ángulo de contacto**, mayor es la variación de **energía libre** y, por lo tanto, el proceso de adhesión partícula – burbuja es más espontáneo

Colectores

- Son moléculas orgánicas cuya función es transformar la superficie del mineral en hidrofóbica. Los más comunes son del tipo iónico, de carácter heteropolar solubles en agua
- La parte polar es la parte activa que se adsorbe, física o químicamente, en la superficie del mineral
- La parte apolar es responsable de entregar características hidrófobas al mineral

Ejemplo de estructura de colector

- Colector del tipo Xantato (etil xantato de sodio):



Hidrofobicidad y grupo radical

- Para un mismo grupo polar, a mayor número de carbonos en la cadena apolar, mayor es el efecto en la hidrofobicidad del mineral

Radical	Nº de carbonos	Ángulo de contacto
Metil	1	50°
Etil	2	60°
Propil	3	68°
Butil	4	74°
Amil	5	80°
Hexil	6	87°
Heptil	7	90°
Octil	8	94°
Cetil	16	96°

Tipos de adsorción de colector

Física

- Adsorción de iones de signo contrario (contraiones) por atracción electrostática sin producir cambio químico. Este tipo de adsorción se produce en la flotación de óxidos y silicatos.

Química/Electroquímica

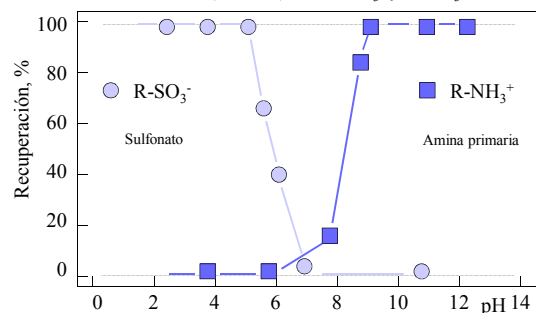
- Los compuestos adsorbidos pierden su individualidad química y forman nuevos compuestos superficiales. Se distinguen por el intercambio de iones y formación de compuestos insolubles. Flotación de sulfuros.

Adsorción física de colectores

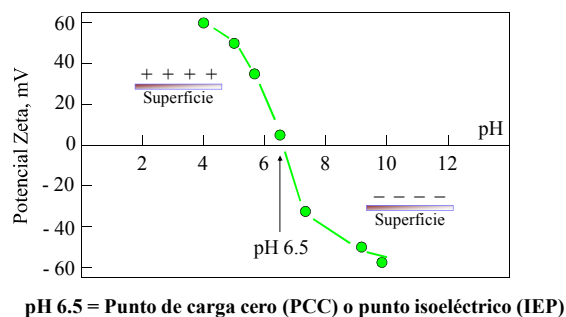
- La adsorción física ocurre por **interacciones electrostáticas** entre moléculas de colector y la superficie del mineral. La superficie del mineral posee una carga que depende de la química del sistema, especialmente del pH.
- Factores que afectan la adsorción física:
 - Doble capa eléctrica
 - Potencial superficial (PCC)
 - Potencial zeta (IEP)

Interacción electrostática en la flotación de óxidos (Goetita)

Flotación de Goetita (FeOOH) con R-SO_3^- y R-NH_3^+



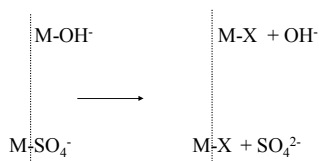
Curva de potencial zeta para Goetita



pH 6.5 = Punto de carga cero (PCC) o punto isoeléctrico (IEP)

Mecanismo de adsorción química

1. Oxidación superficial promovida por presencia de oxígeno.
2. Formación de sales metálicas (por intercambio iónico) en la superficie del mineral.



- Evidencia:
- Liberación de SO_4^{2-}
- Altos valores de pH inhiben la flotación

Sales metálicas

- Son producto de la reacción química entre los iones colectores y los iones metálicos superficiales
- La solubilidad de éstas depende del ión metálico y del colector, se puede encontrar sales de baja y alta solubilidad
- Para un mismo metal, el largo de la cadena hidrocarbonada del colector disminuye la solubilidad de la sal metálica

Sales metálicas

- Solubilidad baja:** son de difícil remoción de la superficie de minerales sulfurados de ese elemento. Ejm. los xantatos de plomo son de muy baja solubilidad comparado con los xantatos de cinc, por lo tanto la superficie de los minerales de plomo, en presencia de xantatos, es más hidrófoba que las de los cinc.
- Solubilidad Alta:** son de fácil remoción de la superficie de minerales sulfurados de ese elemento. Los xantatos de cinc son de fácil remoción de la superficie ya que son muy solubles.

Sales metálicas

- Para un mismo tipo de colector y ión metálico, la solubilidad de la sal disminuye con el largo de la cadena.

Ejemplo:

- Etil xantato de Plomo** (2 carbonos):
Producto de Solubilidad $2,1 \times 10^{-17}$
- Amil xantato de Plomo** (5 carbonos):
Producto de Solubilidad $1,0 \times 10^{-24}$

Sales metálicas

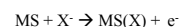
- Para un mismo tipo de colector y largo de la cadena hidrocarbonada, distintos iones metálicos originan sales de distinta solubilidad.

Ejemplo:

- Etil xantato de Plomo (2 carbonos):
Producto de Solubilidad $2,1 \times 10^{-17}$
- Etil xantato de Cinc (2 carbonos):
Producto de Solubilidad $4,9 \times 10^{-9}$

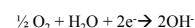
Teoría electroquímica

- En la **superficie** del mineral se produce la **oxidación** de ciertos colectores sulfhídricos, los cuales son luego adsorbidos.



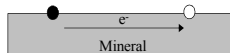
- La reacción de oxidación, o reacción anódica, debe ser acompañada por una reacción de reducción (catódica) en la cual se 'aceptan' los electrones liberados.

- El más común **aceptor de electrones** es el **oxígeno** a través de la reacción de hidrólisis del agua:

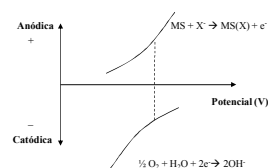


Potencial mixto

- El potencial mixto es el potencial al cual ocurre una reacción de óxido reducción. En el ejemplo (ver figura) la reacción anódica corresponde a la oxidación y adsorción del xantato en un mineral (sulfuro), mientras que la reacción catódica corresponde a la reducción del oxígeno.



Mecanismo de adsorción electroquímica

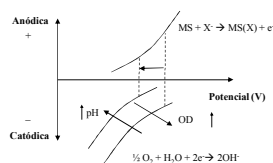


- Evidencia:

- Potencial decrece cuando xantato es adsorbido.
- Bajos potenciales previenen adsorción.
- Concentración de oxígeno (OD) y pH afectan la adsorción.

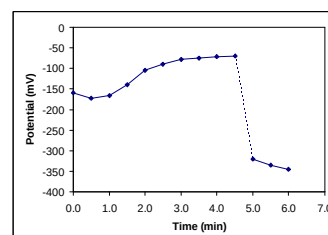
Mecanismo de adsorción electroquímica

- Tanto el pH como el oxígeno disuelto (OD) afectan el potencial en la pulpa. Aumentos en pH tienden a reducir el potencial, mientras que aumentos en el oxígeno disuelto lo aumentan.



Aireación y potencial de pulpa

- Potencial de pulpa vs. tiempo en una celda de flotación de laboratorio. Aireación detenida a los 4,5 minutos.

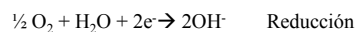


Potencial de óxido reducción en la pulpa

- Se debe asegurar un potencial redox adecuado, que garantice la ocurrencia de la reacción de adsorción de reactivo incluso antes de la primera celda de flotación
- Hacia las últimas celdas, en un banco de flotación, el problema del potencial estaría resuelto debido al oxígeno disuelto que se genera al burbujear aire (21% O₂)
- ¿Qué se podría esperar del potencial redox de la pulpa que se alimenta a flotación?

Potencial redox en la alimentación a flotación

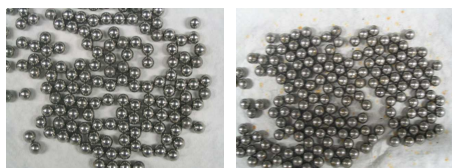
- El acero en molienda se oxida en presencia de oxígeno, por lo tanto se tiene un par redox:



- Esta reacción consume oxígeno, disminuyendo el potencial redox de la pulpa que se alimenta a flotación

Oxidación del acero

- Oxidación del acero al ser expuesto a aire y agua



Oxidación del acero

- Oxidación del acero después de moler calcosina (Cu₂S)



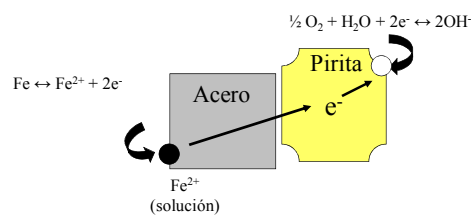
Oxidación del acero

- Oxidación del acero después de moler pirita (Fe₂S)



Interacción galvánica

- El acero (Fe) se oxida y el oxígeno se reduce en la superficie de la pirita

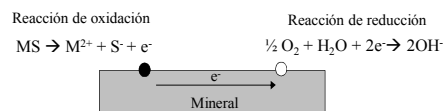


Formación de dímeros (dixantógeno)

- Si el potencial en la celda aumenta demasiado se pueden formar dixantógenos (dímeros de xantato)
- La reacción de oxidación corresponde a la pérdida de electrones en la molécula de xantato: $2 X^- \rightarrow X_2 + 2e^-$
- La formación de dixantógeno se debe evitar ya que favorece la flotación de pirita

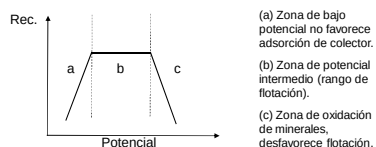
Oxidación superficial

- Si el potencial redox es muy alto, entonces se corre el riesgo de que ocurra una oxidación superficial del mineral



Precaución con el potencial

- Si el potencial de la pulpa se aumenta demasiado, por ejemplo aumentando el oxígeno disuelto, se corre el **riesgo de** que la **oxidación superficial** de los minerales haga que éstos sean **hidrofílicos** y por lo tanto **no flotables**



Teoría química o electroquímica?

- Ambas teorías (química y electroquímica) concuerdan con la evidencia encontrada. La adsorción entonces puede ser producto de una acción tanto química como electroquímica
- Se tienen entonces sales metálicas adsorbidas químicamente, acompañadas de colectores adsorbidos físicamente después de una reacción electroquímica