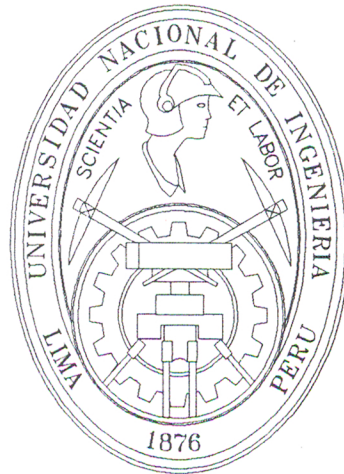


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA MÍNERA Y
METALÚRGICA



**“DISPERSIÓN DE MINERALES DE ORIGEN
NATURAL Y SINTÉTICO EN DIFERENTES
LIQUIDOS”**

TESIS

**PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE :
INGENIERO METALURGISTA**

PRESENTADO POR :

MIGUEL ANGEL GONZALES OLIVARES

**LIMA - PERU
2004**

RESUMEN

La dispersión es muy común en el procesamiento de minerales, esto incluye a la molienda, concentración y separación de minerales, por ejemplo, en el caso de la molienda húmeda de los minerales, se ha reportado que la adición de adecuados dispersantes reduce el consumo de energía necesaria para la molienda, esto a través de la disminución de la viscosidad de la pulpa, siendo los surfactantes ó polifosfatos los aditivos más comunes.

En la flotación, los surfactantes (por ejemplo, xantatos) son adicionados para dispersar los minerales finos del agua y para hidrofobizar las partículas del mineral selectivamente.

Para incrementar la eficiencia de separación, los dispersantes son referidos como depresores, éstos hidrofilizan los minerales (ganga) no siendo colectados en la espuma, siendo utilizados los polímeros inorgánicos y orgánicos para este propósito.

En la presente investigación se realizaron pruebas de dispersión utilizando diferentes partículas de minerales (galena, sílice, rutilo y grafito), y medios de dispersión (agua, alcohol), variando algunos de los factores principales de dispersión (acidez del medio, agentes dispersantes), con la finalidad de comprender mejor las diferentes formas de estabilizar una dispersión sólido-líquido.

De todos los tipos de estabilización, las pruebas se enfocaron más hacia la estabilización electrostática y por películas de solvatación (ó de hidratación en el caso del medio acuoso) siendo la ultima mencionada el tipo de estabilización menos estudiada y de menor información hasta ahora publicada.

Las partículas sólidas (minerales) fueron analizadas químicamente mediante análisis químico y de difracción de rayos X, esto para obtener su composición química y pureza de las mismas, a la vez algunas partículas fueron observadas en el microscopio electrónico de barrido (MEB).

Se midieron los tamaños de las partículas individuales para obtener un patrón ó referencia y saber si se esta realizando una dispersión ó una aglomeración de las partículas. Los medios de dispersión serán tomados en cuenta, así también de las suspensiones con las partículas para medir sus viscosidades.

De las pruebas realizadas en medio acuoso se obtuvieron varios resultados en el que destaca, que las partículas de sílice (4.21 μm) poseen una gran estabilidad producto de la hidrofilidad que poseen éstas originando las fuerzas repulsivas por películas de hidratación, pudiendo cambiar la hidrofilidad mediante la adición de amina la cual provoca que se convierta en hidrofóbica realizándose luego la aglomeración de las partículas.

Para las partículas de grafito y rutilo estando inmersas en un medio acuoso, estas presentaron un comportamiento de aglomeración entre cada una de ellas en un valor de pH en particular, el cual es cerca del valor del punto isoelectrico de cada partícula, para ello se comprobó esto mediante las mediciones dispersión en medio acuoso y de los potenciales zeta de cada una de las partículas mencionadas, pensando que lo mismo ocurre para las partículas de galena.

En las pruebas de potencial zeta también se trabajo con dispersantes en donde se observa claramente que los dispersantes inorgánicos tales como el hexametáfosfato de sodio, silicato de sodio y metasilicato de sodio realizan una estabilización electrostática haciendo más negativo el valor del potencial zeta en cuanto se va aumentando progresivamente la concentración de estos dispersantes inorgánicos.

Para la suspensión sílice-alcohol se encontró que la estabilidad de la sílice va aumentando en cuanto se aumenta el grado de alcohol, teniendo un máximo valor cuando el grado de alcohol se encuentra entre 50 y 60 decayendo luego la estabilidad.

Finalmente se realizaron pruebas de viscosidad de dispersiones de sílice nanométrico encontrando resultados importantes, en donde se destaca que mediante la ecuación de viscosidad de dispersión deducida por Einstein se puede calcular el espesor de las películas de solvatación (ó de hidratación) formadas sobre la sílice de forma esférica. Las pruebas además reportan como la sílice debido a su carácter hidrofílico permite que estando en medio de una solución acuosa forme películas de solvatación llegando el espesor hasta duplicar su tamaño de partícula.

ÍNDICE

RESUMEN.....	i
ÍNDICE.....	iii
LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABLAS.....	xiii
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. QUE ES DISPERSIÓN.....	1
1.2. CATEGORÍAS DE DISPERSIÓN.....	2
1.2.1. Estabilización electrostática	3
1.2.2. Estabilización por fuerzas de hidratación ó de solvatación	3
1.2.3. Estabilización estérica.....	3
1.2.4. Estabilización electroestérica	4
1.2.5. Estabilización por depleción	4
1.3. OBJETIVO Y METAS	5
1.3.1. Objetivo.....	5
1.3.2. Metas	5
2. ANTECEDENTES	6
2.1. PRINCIPALES FACTORES DE DISPERSIÓN.....	6
2.2. DISPERSIÓN EN VARIAS INDUSTRIAS	6
2.2.1. En procesamiento de minerales.....	6
2.2.2. En yacimientos petrolíferos.....	7
2.2.3. En las pinturas	8
2.2.4. En los productos con materiales magnéticos	9
2.2.5. En otras industrias.....	9
2.2.5.1. Los detergentes y productos de limpieza.....	9
2.2.5.2. La industria textil	10
2.2.5.3. Las tintas de impresión	10
2.2.5.4. En productos alimenticios.....	10
2.2.5.5. La pasta de dientes.....	10
2.2.5.6. La industria de la fotografía.....	11
2.2.5.7. En productos farmacéuticos.....	11
2.3. FUERZAS DE SUPERFICIES	11
2.3.1. Fuerzas de van der Waals.....	11
2.3.1.1. Cálculo de fuerzas de van der Waals entre cuerpos macroscópicos.....	11
2.3.1.1.1. Atracción entre 2 bloques semi-infinitos.....	12
2.3.1.1.2. Energías de interacción van der Waals para otras geometrías	13

2.3.1.2. Efecto del medio en la atracción de van der Waals	13
2.3.1.3. La constante de Hamaker.....	13
2.3.1.3.1. Efecto del medio, Relaciones combinadas	14
2.3.2. Fuerzas de la doble capa eléctrica.....	15
2.3.2.1. Los efectos electrostáticos	15
2.3.2.2. Cargas de superficie y doble capa eléctrica	16
2.3.2.3. Superposición de dobles capas y la repulsión entre partículas	16
2.3.2.3.1. Interacción entre placas planas	16
2.3.2.3.2. Interacción entre dobles capas esféricas: “La aproximación Derjaguin”	18
2.3.3. Fuerzas Estructurales	18
2.3.3.1. Fuerzas hidrofóbicas ó de atracción.....	19
2.3.3.2. Fuerzas de hidratación ó repulsivas	21
2.3.3.2.1. Hidrofilicidad	21
2.3.3.2.2. Fuerzas de hidratación.....	21
2.3.4. Fuerzas estéricas.....	22
2.3.4.1. Polímeros en superficies	22
2.3.4.2. Fuerzas repulsivas debido a los polímeros	23
2.4. ESTABILIDAD COLOIDAL Y DE SUSPENSIONES	23
2.4.1. Teoría clásica DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek)	24
2.4.2. Teoría extendida DLVO.....	25
2.4.3. Estabilidad coloidal.....	26
2.4.3.1. Efecto entre superficies de diferentes diámetros	26
2.4.3.2. Efecto de la constante Hamaker.....	27
2.4.3.3. Efecto del potencial de superficie.....	27
2.4.3.4. Efecto de la concentración del electrolito	28
2.5. DISPERSIÓN UTILIZANDO AGENTES DISPERSANTES	28
2.5.1. Dispersantes	28
2.5.2. Clasificación de dispersantes	29
2.5.2.1 Dispersantes inorgánicos	29
2.5.2.2. Dispersantes orgánicos (dispersantes orgánicos con bajo peso molecular y oligomeros).....	29
2.5.2.2.1. Dispersantes aniónicos	29
2.5.2.2.2. Dispersantes catiónicos	30
2.5.2.2.3. Dispersantes no iónicos	30
2.5.2.2.4 Dispersantes poliméricos.....	30
2.5.2.2.5. Dispersantes de origen natural.....	31
2.6. COMPORTAMIENTO DE DISPERSIÓN DE PARTÍCULAS FINAS EN SUSPENSIONES ACUOSAS	31
2.6.1. Estabilidad de suspensiones de rutilo.....	31
2.6.2. Estabilidad de suspensiones de sílice.....	32
2.7. MOVILIDAD ELECTROFORÉTICA Y POTENCIAL ZETA	32
2.7.1. Movilidad electroforética	32
2.7.2. Potencial zeta	33
2.7.3. Fenómenos de electrocinética	34
2.7.3.1. Electroforesis	34
2.7.3.2. Electroósmosis	34

2.7.3.3. Potencial de flujo	34
2.7.3.4. Potencial de sedimentación.....	34
2.7.4. Ecuación de Helmholtz-Smoluchowski	35
2.8. REOLOGÍA DE LAS DISPERSIONES	35
2.8.1. Que es reología.....	35
2.8.2. La teoría de Einstein “Viscosidad de las dispersiones”	35
2.8.3. Pruebas experimentales de la teoría de Einstein	36
2.8.4. Calculo del espesor de la película de solvatación	37
3. EXPERIMENTACIÓN	41
3.1. MATERIALES.....	41
3.1.1. Muestras de partículas.....	41
3.1.2. Agua	41
3.1.3. Reactivos químicos	41
3.1.4. Equipos.....	42
3.1.4.1. Equipo de ultrasonido	42
3.1.4.2. Equipo de agitación magnética	43
3.1.4.3. pH-metro	43
3.1.4.4. Conductímetro	44
3.1.4.5. Espectrofotómetro.....	44
3.1.4.6. Analizador de tamaño de partículas.....	45
3.1.4.7. Zetámetro	46
3.1.4.8. Reómetro.....	46
3.1.4.9. Equipo recubridor fino de probetas “Ion Sputter”	47
3.1.4.10. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)	48
3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	50
3.2.1. Caracterización de las partículas	50
3.2.1.1 Composición química por Análisis químico y Difracción de rayos X	50
3.2.1.1.1 Composición química por análisis químico	50
3.2.1.1.2 Composición química por difracción de rayos X.....	50
3.2.1.2 Observación en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).....	50
3.2.2. Preparación de las suspensiones.....	51
3.2.3. Variación del pH y adición de agentes químicos	51
3.2.4. Tamaño individual de partícula.....	51
3.2.5. Análisis de las dispersiones mediante la medición del tamaño de partícula... 51	
3.2.6. Análisis de las dispersiones mediante la medición de transmitancia.....	52
3.2.7. Medición del potencial zeta de las partículas (sílice, rutilo y grafito)	52
3.2.8. Medición del potencial zeta de las partículas (sílice, rutilo y grafito) con adición de diferentes dispersantes (hexametáfosfato de sodio, metasilicato de sodio, ácido tánico).....	53
3.2.9. Medición de viscosidad, conductividad y pH de dispersiones de sílice nanométrico en medio de diferentes electrolitos (NaCl, AlCl ₃)	53
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	56
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS PARTÍCULAS.....	56
4.1.1. Composición química por Análisis Químico y Difracción de rayos X.....	56
4.1.1.1. Composición química por análisis químicos	56

4.1.1.2. Composición química por difracción de rayos X	56
4.1.1.2.1. Difractogramas de galena, grafito, rutilo y sílice	56
4.1.2. Tamaño individual de las partículas.....	57
4.1.3. Observación en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).....	58
4.1.3.1. Partículas de rutilo	58
4.1.3.2. Partículas de sílice	60
4.2. COAGULACIÓN, DISPERSIÓN DE PARTÍCULAS SÓLIDAS EN ALGUNOS MEDIOS	61
4.2.1. En soluciones acuosas	61
4.2.1.1 Suspensión de sílice	61
4.2.1.2. Suspensión de galena	61
4.2.1.3. Suspensión de rutilo.....	62
4.2.1.4. Suspensión de grafito.....	63
4.2.2. En alcohol.....	64
4.2.2.1. Suspensión de sílice	64
4.3. DISPERSIÓN DE PARTÍCULAS EN SOLUCIONES ACUOSAS CON DISPERSANTES	66
4.3.1. Dispersión de galena con adición de hexametáfosfato de sodio, ácido tánico y silicato de sodio.....	66
4.3.2. Dispersión de grafito en medio acuoso con adición de hexametáfosfato de sodio y ácido tánico.....	67
4.3.3. Dispersión de rutilo en medio acuoso con adición de hexametáfosfato de sodio	69
4.3.4. Dispersión de rutilo en medio acuoso con adición de metasilicato de sodio ..	70
4.4. EFECTO DE HIDROFOBICIDAD EN LA DISPERSIÓN DE PARTÍCULAS EN SUSPENSIONES ACUOSAS	71
4.4.1. Dispersión de sílice con adición de amina	71
4.5. POTENCIAL ZETA	72
4.5.1. POTENCIAL ZETA DE SÍLICE.....	72
4.5.1.1. Potencial zeta de sílice (4.21 μm).....	72
4.5.1.2. Potencial zeta de sílice (14 nm)	72
4.5.1.2.1. A una concentración 0.01M de electrolito NaCl	72
4.5.1.2.2. A una concentración 0.02M de electrolito NaCl.....	73
4.5.2. POTENCIAL ZETA DEL RUTILO	74
4.5.2.1. Potencial zeta de rutilo	74
4.5.2.2. Potencial zeta del rutilo con adición de hexametáfosfato de sodio	75
4.5.2.3. Potencial zeta del rutilo con adición de metasilicato de sodio	76
4.5.3. POTENCIAL ZETA DE GRAFITO	76
4.5.3.1. Potencial zeta del grafito con adición de hexametáfosfato de sodio.....	77
4.6. VISCOSIDAD DE DISPERSIONES DE SÍLICE NANOMÉTRICO EN DIFERENTES MEDIOS ELECTROLITOS	78
4.6.1. Viscosidad de dispersiones de sílice en NaCl	79
4.6.2. Viscosidad de dispersiones de sílice en AlCl_3	81
5. CONCLUSIONES	85
6. BIBLIOGRAFÍA	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Representación de la inestabilidad y la estabilidad Coloidal respectivamente.	2
Figura 2.	Representación de las estabilizaciones (dispersión).	2
Figura 3.	Esquema de una partícula esférica humedecida por un líquido, por lo que se forma la película de solvatación.	3
Figura 4.	Modelo para la estabilización estérica.	4
Figura 5.	Modelo para la estabilización por depleción.	4
Figura 6	Efecto de las arcillas y dispersante (fosfatos) sobre la mojabilidad de superficies de carbón en solución acuosa.	7
Figura 7	Efecto del ortofosfato de sodio sobre el potencial zeta de las partículas de carbón y de arcilla.	8
Figura 8.	Dispersión del pigmento rutilo en la pintura, y su utilidad sobre la absorción UV.	9
Figura 9.	Atracción entre 2 bloques sémi- infinitos.	12
Figura 10.	Interacciones de van der Waals entre cuerpos de diferentes geometrías, calculado sobre la base de la adición de pares (método de Hamaker), $w =$ energía de Van der Waals, $A =$ constante de Hamaker D, r es la distancia entre los cuerpos.	14
Figura 11.	Representación esquemática del traslape de 2 dobles capas eléctricas cuando un par de placas es llevada a una separación de superficie “h”.	17
Figura 12.	Ilustración esquemática que muestra como la repulsión entre esferas puede ser calculada de la interacción entre placas planas.	18
Figura 13.	Ejemplos de interacciones atractivas hidrofóbicas en soluciones acuosas a) baja solubilidad/inmiscibilidad b) micelización c) dimeración y asociación de cadenas de hidrocarbano d) proteínas plegables e) fuerte adhesión f) no humectabilidad de agua sobre superficies hidrofóbicas g) coagulación rápida de superficies hidrofóbicas o cubiertas de surfactantes h) partículas hidrofóbicas adjuntadas a las burbujas de aire (mecanismo de flotación usado para separar partículas hidrofóbicas e hidrofílicas.	19
Figura 14	Se observa que para superficies hidrofílicas el componente monotónico	20

es repulsivo (curva superior), mientras que para superficies hidrofóbicas es atractivo (curva inferior).

- Figura 15.** Mediciones de fuerzas entre superficies encurvadas de mica en 22
soluciones de KNO_3 ó KCl (los resultados son cualitativamente similares
obtenidos en otras soluciones electrolito). En 10^{-4}M la fuerza obedece a
la teoría DLVO en todas las separaciones. A 10^{-3}M y altas
concentraciones se adsorben cationes sobre la superficie y traen en ella su
agua de hidratación.
- Figura 16.** a) Polímeros en solución b) Copolímero quimisorbido (final implantada) 23
c) homopolímero fisorbido d) Adsorción a baja superficie cubierta con
vecinas no cercanamente traslapadas e) adsorción y alta cubierta
(cepillos) f) Puentes.
- Figura 17.** Diferentes curvas de energía de interacción versus la distancia, en ella se 24
observa cuando un sistema es estable, metaestable e inestable.
- Figura 18.** Teoría DLVO para una interacción total entre 2 placas planas cargadas 25
por unidad de área.
- Figura 19.** Energía de interacción entre 2 esferas de diámetros d_1 y d_2 . 26
- Figura 20.** Grafico de ϕ_{net} en función de la distancia d para bloques planos. Las 27
curvas son halladas para valores distintos de A_{212} con valores constantes
de κ (10^9m^{-1}) y ψ_o (103mv).
- Figura 21.** Grafico de ϕ_{net} en función de la distancia d para bloques planos Las 27
curvas son dibujadas para diferentes valores de ψ_o con valores constantes
de κ (10^9m^{-1}) y A ($2 \times 10^{-19}\text{J}$).
- Figura 22.** Grafico de ϕ_{net} en función de la distancia d , la mínima separación entre 28
superficies, para 2 esferas de igual radios (100nm). Las curvas son
dibujadas para diferentes valores de κ con valores constantes de A ($2 \times 10^{-19}\text{J}$) y ψ_o (25.7mv).
- Figura 23.** Posibles disposiciones de un dispersante polimérico sobre las superficies 31
de las partículas.
- Figura 24.** Potenciales asociados a coloides. 33
- Figura 25** Magnitudes relativas de varios potenciales de interés. 34
- Figura 26** Verificación experimental de la ley de Einstein de viscosidad para 37
partículas esféricas de diferentes tamaños (los cuadrados son para
partículas de levadura $R_s = 2.5\mu\text{m}$, los círculos son hongos $R_s = 4.0\mu\text{m}$,

triángulos son esferas de cristal $R_s = 80\mu\text{m}$). Los símbolos abiertos representan mediciones en viscosímetros cilíndricos concéntricos y los símbolos cerrados representan medidas de viscosímetros capilares.

Figura 27	Representación esquemática de una partícula esférica humedecida por un líquido.	38
Figura 28.	Reactivos químicos utilizados en la investigación.	41
Figura 29.	Equipo de ultrasonido BRANSON 2510.	42
Figura 30.	Equipo de agitación magnética JENWAY 1103.	43
Figura 31.	pHmetro Thermo ORION.	43
Figura 32.	Conductímetro OAKTON.	44
Figura 33.	Espectrofotómetro Spectronic 20 Bausch & Lomb.	45
Figura 34.	Analizador de Tamaños de partículas Shimadzu.	45
Figura 35.	Zetámetro Coulter DELSA 440.	46
Figura 36.	Reómetro Rheolab MC1.	47
Figura 37.	Recubridor de probetas con Oro JEOL-ion sputter.	48
Figura 38.	Microscopio Electrónico de Barrido Phillips XL 30.	49
Figura 39.	Reactivos usados en las pruebas de Reometría.	54
Figura 40.	Matraces volumétricos conteniendo diferentes fracciones de volumen de sílice estando en suspensión de un electrolito a una concentración definida.	54
Figura 41.	Cilindro concéntrico conteniendo la suspensión de sílice.	55
Figura 42.	Cilindro concéntrico conteniendo la suspensión de sílice momento antes de colocarlo dentro del reómetro Rheolab.	55
Figura 43.	Difractograma de rayos X del mineral Galena.	57
Figura 44.	Difractograma de rayos X del mineral Grafito.	57
Figura 45	Difractograma de rayos X del mineral Rutilo.	58

- Figura 46.** Difractograma de rayos X del mineral Sílice. 58
- Figura 47.** Imágenes de las partículas de rutilo obtenidas en el microscopio electrónico de barrido bajo la modalidad de electrones secundarios a diferentes condiciones. (A: 12.00 KV, distancia de trabajo: 8 mm y magnificación: 20.00 KX, B: 12.00 KV, distancia de trabajo: 8 mm y magnificación: 40.00 KX, C: 12.00 KV, distancia de trabajo: 8 mm y magnificación: 20.00 KX). 59
- Figura 48** Imágenes de las partículas de sílice (4.21 μm) obtenidas en el microscopio electrónico de barrido bajo la modalidad de electrones secundarios a diferentes condiciones. (A: 12.00 KV, distancia de trabajo: 8 mm y magnificación: 15.00 KX, B: 12.00 KV, distancia de trabajo: 8 mm y magnificación: 15.00 KX, C: 12.00 KV, distancia de trabajo: 8 mm y magnificación: 18.00 KX). 60
- Figura 49.** Tamaño de partícula F_{80} (μm) en función del pH, para la suspensión de sílice en medio acuoso. 61
- Figura 50.** Tamaño de partícula F_{80} (μm) en función del pH, para la suspensión de galena en medio acuoso. 62
- Figura 51.** Obtención de la concentración de rutilo necesaria para la realización de las pruebas de dispersión utilizando el espectrofotómetro. 62
- Figura 52.** % Transmitancia en función del pH, para la suspensión de rutilo en medio acuoso. 63
- Figura 53.** % Transmitancia en función del tiempo (en segundos) para la suspensión de grafito en medio acuoso, variando el pH. 64
- Figura 54.** % Transmitancia en función del pH, para la suspensión de grafito en medio acuoso. 64
- Figura 55.** Obtención de la concentración de sílice necesaria para realización de las pruebas de dispersión en medio alcohol, utilizando el espectrofotómetro. 65
- Figura 56.** % Transmitancia en función del grado de alcohol para la dispersión de sílice a diferentes tiempos. 65
- Figura 57.** Tamaño de partícula F_{80} (μm) en función de la concentración (mol/l) de hexametáfosfato de sodio, para la dispersión de galena en medio acuoso. 66
- Figura 58.** Tamaño de partícula F_{80} (μm) en función de la concentración (mol/l) de ácido tánico, para la dispersión de galena en medio acuoso. 67

- Figura 59.** Tamaño de partícula F_{80} (μm) en función de la concentración (mg/l) de silicato de sodio, para la dispersión de galena en medio acuoso. 67
- Figura 60.** Tamaño de partícula F_{80} (μm) en función de la concentración de hexametáfosfato de sodio (mol/l), para la dispersión de grafito en medio agua. 68
- Figura 61.** Tamaño de partícula F_{80} (μm) en función de la concentración (mol/l) de ácido tánico, para la dispersión de grafito en medio agua. 68
- Figura 62.** % Transmitancia en función de la concentración (mol/l) de ácido tánico, para la dispersión de grafito en medio acuoso. 69
- Figura 63.** % Transmitancia en función del tiempo (horas) para dispersión de rutilo en medio acuoso, adicionando el dispersante hexametáfosfato de sodio (mol/l). 70
- Figura 64.** % Transmitancia en función del tiempo (min) para dispersión de rutilo en medio acuoso, adicionando el dispersante metasilicato de sodio (mol/l). 70
- Figura 65** Tamaño de partícula F_{80} (μm) de sílice, en función de la concentración de amina (mg/l). 71
- Figura 66.** Potencial zeta de sílice (4.21 μm) en función del pH, en medio de cloruro de sodio (0.01M) como electrolito. 72
- Figura 67.** Potencial zeta de sílice (14 nm) en función del pH, en medio de cloruro de sodio (0.01M) como electrolito. 73
- Figura 68.** Potencial zeta de sílice (14 nm) en función del pH, en medio de cloruro de sodio (0.02M) como electrolito. 73
- Figura 69.** Potencial zeta de sílice (14 nm) en función del pH, en medio de cloruro de sodio, a distintas concentraciones de electrolito (0.01M y 0.02M). 74
- Figura 70.** Potencial zeta de rutilo ($< 1 \mu\text{m}$) en función del pH, en medio de cloruro de sodio (0.01M) como electrolito. 75
- Figura 71.** Potencial zeta de rutilo ($< 1 \mu\text{m}$) en función de la adición de hexametáfosfato de sodio (mol/l), a pH inicial constante (7.60) en medio de cloruro de sodio (0.01M) como electrolito. 75
- Figura 72.** Potencial zeta de rutilo ($< 1 \mu\text{m}$) en función de la adición de metasilicato de sodio (mol/l), a pH inicial constante (7.46) en medio de cloruro de sodio (0.01M) como electrolito. 76

- Figura 73** Potencial zeta de grafito ($< 20 \mu\text{m}$) en función del pH, en medio de 77
cloruro de sodio (0.02M) como electrolito.
- Figura 74** Potencial zeta de grafito ($< 20 \mu\text{m}$) en función de la adición de 78
hexametáfosfato de sodio (mol/l), a pH inicial constante (3.98) en medio
de cloruro de sodio (0.02M) como electrolito.
- Figura 75** Viscosidad (η/η_0) de suspensiones de sílice nanométrico en función de la 80
fracción de volumen de partículas de sílice (ϕ) suspendidas en agua y
medio electrolito cloruro de sodio a diferentes concentraciones (mol/l).
- Figura 76** Viscosidad (η/η_0) de suspensiones de sílice nanométrico en función de la 83
fracción de volumen de partículas de sílice (ϕ) suspendidas en agua y
medio electrolito cloruro de aluminio a diferentes concentraciones
(mol/l).

LISTA DE TABLAS

Tabla I.	Mecanismos de generación de cargas en una interfase.	16
Tabla II.	Partículas utilizadas en la investigación.	41
Tabla III.	Reactivos químicos usados en la investigación.	42
Tabla IV.	Análisis químico de las partículas.	56
Tabla V	Viscosidades de suspensiones de sílice nanométrico a diferentes fracciones de volumen (ϕ) y concentración de electrolito cloruro de sodio (NaCl) a una temperatura de 20 °C.	79
Tabla VI	Viscosidades relativas (η/η_0) de suspensiones de sílice nanométrico a diferentes fracciones de volumen (ϕ) y concentración de electrolito cloruro de sodio (NaCl) a una temperatura de 20 °C.	79
Tabla VII	Espesor de las películas de solvatación sobre sílice nanométrica en varias suspensiones de NaCl.	81
Tabla VIII	Conductividades y valores de pH de las suspensiones de sílice nanométrico a diferentes fracciones de volumen y concentración de electrolito cloruro de sodio (NaCl) a una temperatura de 20 °C.	81
Tabla IX	Viscosidades de suspensiones de sílice nanométrico a diferentes fracciones de volumen (ϕ) y concentración de electrolito cloruro de aluminio ($AlCl_3$) a una temperatura de 20 °C.	82
Tabla X	Viscosidades relativas de suspensiones de sílice nanométrico a diferentes fracciones de volumen (ϕ) y concentración de electrolito cloruro de aluminio ($AlCl_3$) a una temperatura de 20 °C.	82
Tabla XI	Espesor de las películas de solvatación sobre sílice nanométrica en varias suspensiones de $AlCl_3$.	84

Tabla XII	Conductividades y valores de pH de las suspensiones de sílice nanométrico a diferentes fracciones de volumen y concentración de electrolito cloruro de aluminio (AlCl_3) a una temperatura de 20 °C.	84
------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

1. INTRODUCCIÓN

En la vida diaria constantemente se están consumiendo ó se están observando diversos productos, ya sean estos alimenticios (e.g., leche, mayonesa, chocolates, etc.), farmacéuticos (e.g., jarabes), de construcción (e.g., cemento), ó decorativos (e.g., cerámicos, pinturas), entre otros. La fabricación de estos productos implica la comprensión de los fenómenos de dispersión.

En algunos productos se requiere que las suspensiones coloidales queden dispersas por un largo periodo de tiempo, tales como en la fabricación de pinturas, jarabes, y materiales cerámicos avanzados. En estos casos, por lo tanto se emplea la dispersión para prevenir la agregación de partículas. De ahí para que se realice una buena dispersión, esta puede realizarse mediante diversas formas de estabilización, siendo las más importantes la estabilización electrostática, polimérica y de películas de solvatación.

De los 3 importantes tipos de estabilización para las suspensiones, la estabilización por película de solvatación es la que hasta la fecha ha sido menos estudiada, solo algunos investigadores han realizado trabajos tratando de explicar el origen de este tipo de fuerza repulsiva, por lo que a través de este trabajo se intentara conocer más acerca de este tipo de estabilización realizando diversas pruebas con diferentes tipos de partículas sólidas (minerales) y diferentes medios.

De lo reportado hasta ahora, respecto a la estabilización por películas de solvatación se conoce que la estructura, propiedades y espesor de las películas de solvatación varían en gran extensión, dependiendo de una serie de factores tales como las propiedades de superficie de la partícula, la polaridad y la estructura del medio. Por ejemplo en el caso de superficies polares, habrá fuertes interacciones entre las superficies de las partículas y las moléculas de agua resultando en la formación de una película de hidratación adsorbida.

1.1. Que es dispersión

La dispersión sólido-líquido ha sido definida como la distribución y concentración de partículas suspendidas en un líquido, en la cual estas partículas permanecen distribuidas homogéneamente con el decrecimiento progresivo de volumen, de tal forma que el número de partículas sólidas por unidad de volumen líquido es estadísticamente constante (Conley et al., 1996).

Algunos autores definen la dispersión como aquel sistema que contiene una ó más sustancias en forma de partículas separadas unas con otras, en un medio continuo. Por lo general, las dispersiones son sistemas bifásicos donde las partículas constituyen la fase dispersa y el medio es la fase dispersante ó medio de dispersión (Dobias et al., 1999).

En muchos libros se podrá encontrar la palabra estabilidad, el cual es un término que esta relacionado con la dispersión. En la figura 1, se representa la inestabilidad coloidal (a); y la estabilidad coloidal, (b), manifestándose esta ultima con la dispersión de las partículas.

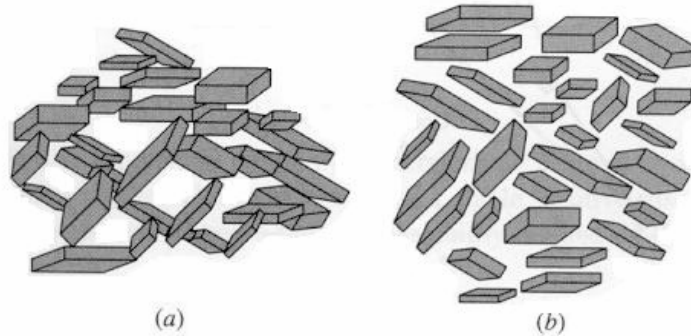


Figura 1. Representación de la inestabilidad y la estabilidad Coloidal respectivamente (Morrison et al., 2002).

1.2. Categorías de dispersión

En general existen 6 diferentes métodos para estabilizar las suspensiones, los cuales están representados en la figura 2.

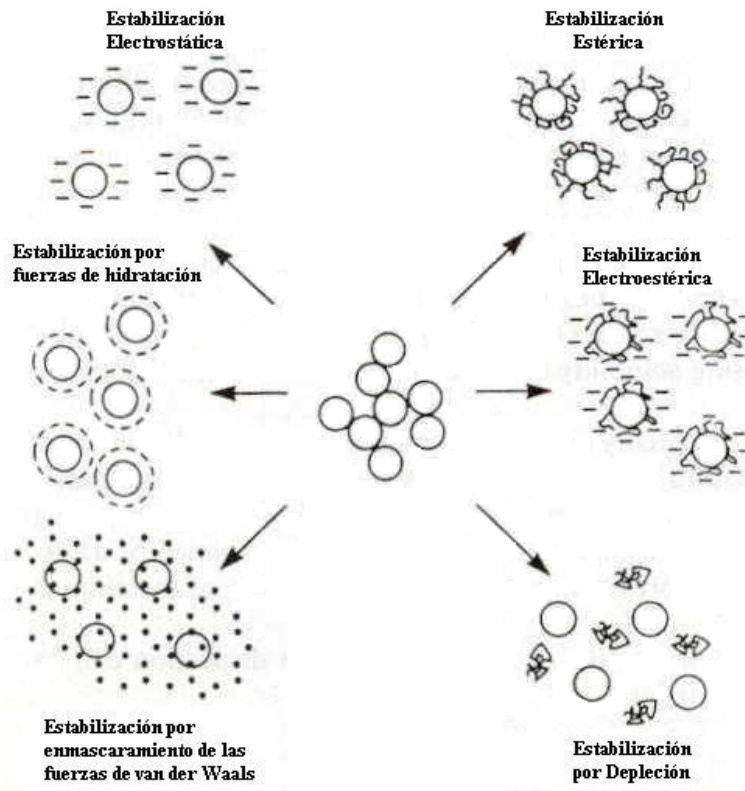


Figura 2. Representación de las estabilizaciones (dispersión) (Kissa et al., 1999).

1.2.1. Estabilización electrostática

La estabilización electrostática se basa en la repulsión iónica entre las partículas que se aproximan, la cual previene que se adjunten mediante una barrera de energía Coulombica. En agua y en solventes orgánicos polares las partículas usualmente tienen una carga superficial y están rodeadas por una nube de iones de carga opuesta. La doble capa eléctrica proporciona la repulsión entre las partículas (Kissa et al., 1999).

1.2.2. Estabilización por fuerzas de hidratación ó de solvatación

La estabilización por película de solvatación (ó de hidratación, en el caso de soluciones acuosas), es obtenida debido a la fuerte repulsión entre las partículas de solvatación previniendo la proximidad de estas. Hay muy pocos reportes de este tipo de estabilización, sin embargo, actualmente se está investigando para comprender mejor este mecanismo. Los reactivos para mejorar la repulsión de las películas de solvatación son llamados dispersantes de solvatación. La figura 3 presenta la película de solvatación que se forma, para luego generar entre las partículas la fuerza repulsiva.

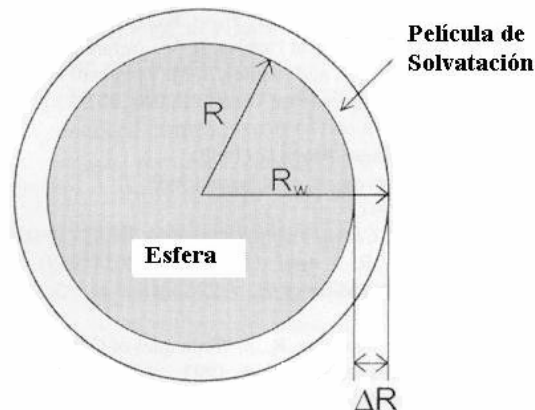


Figura 3. Esquema de una partícula esférica humedecida por un líquido, por lo que se forma la película de solvatación (Ren J y Song S., 2001).

1.2.3. Estabilización estérica

Este es un tipo de dispersión con polímeros, los dispersantes imparten estabilidad a la dispersión por mecanismos estéricos, los cuales son adjuntados a las partículas. La estabilización estérica resulta de la adsorción del dispersante sobre la superficie de la partícula como se presenta en la figura 4. Si dos partículas se aproximan una a otra las cadenas de polímeros ó segmentos que se extienden dentro de la dispersión empiezan a superponerse (solaparse) y así estas ponen barreras que impiden la unión de las partículas (Kissa et al., 1999).

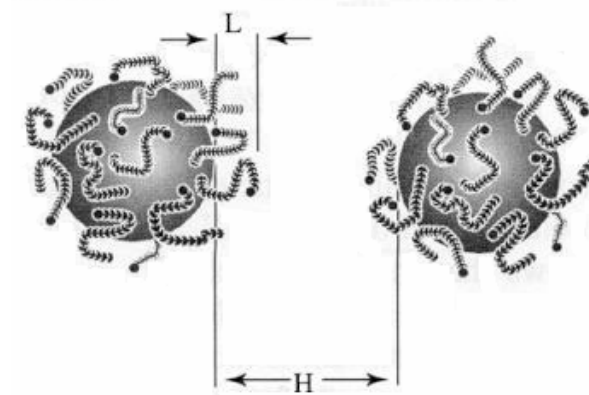


Figura 4. Modelo para la estabilización estérica (Morrison et al., 2002).

1.2.4. Estabilización electroestérica

Este es otro tipo de dispersión con polímeros. Los polímeros pueden estabilizar las dispersiones por mecanismos electroestéricos. Los dispersantes imparten estabilidad a la dispersión por mecanismos electroestéricos, los cuales son adjuntados hacia las partículas. La estabilización electroestérica por dispersantes poliméricos iónicos implica ambos mecanismos de dispersión, estérica y electrostática. (Kissa et al., 1999).

1.2.5. Estabilización por depleción

Este es otro tipo de dispersión con polímeros. Los polímeros estabilizan las dispersiones por el mecanismo de depleción no siendo adjuntados hacia las partículas sino que éstos están libres en el medio de dispersión (fase continua). La estabilización por depleción resulta cuando un polímero libre no adsorbido entre las partículas coloidales genera repulsión y mantiene separadas a las partículas. (Kissa et al., 1999). El modelo de la estabilización por depleción es presentado en la figura 5.

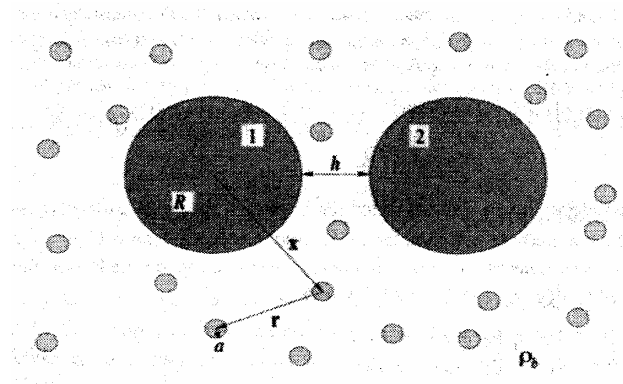


Figura 5. Modelo para la estabilización por depleción (Hacley et al., 2002).

1.3. Objetivo y Metas

1.3.1. Objetivo

El objetivo de este trabajo es de fundamentar el mecanismo de dispersión por fuerzas de solvatación, de donde para conocer y entender mejor el comportamiento, se utilizara diferentes tipos de partículas minerales y medios de dispersión.

1.3.2. Metas

- 1.- Conocer el comportamiento de dispersión de las partículas sólidas (sílice, galena, rutilo y grafito), modificando alguna de las variables de dispersión (tal como la acidez y basicidad del medio, tipos de dispersantes, medios de dispersión como: agua, keroseno, alcohol, entre otros).
- 2.- Relacionar el carácter liofóbico y liofílico de las partículas sólidas con respecto a la dispersión.
- 3.- Relacionar el comportamiento de dispersión de las partículas sólidas en los diferentes medios con respecto al potencial zeta y la viscosidad.

2. ANTECEDENTES

2.1. Principales factores de dispersión

En el proceso de dispersión existen los factores dominantes y sus características de aquellos, pudiendo ser descritos de la siguiente forma:

- a) Sistema líquido → viscosidad, polaridad, carácter ácido- base.
- b) Superficie del sólido → área, carácter ácido base, forma.
- c) Agentes dispersantes → afinidad para los sólidos, afinidad para la solución, estabilidad.
- d) Aplicación mecánica → corte, energía (velocidad de agitación y tamaño de la propela)

De los cuatro factores dominantes mencionados los dos últimos (c y d) son los más factibles de modificar. Las superficies sólidas pueden ser eventualmente modificadas químicamente mediante un agente dispersante. Solo la fase líquida es un parámetro fijo (Conley et al., 1996).

2.2. Dispersión en varias industrias

Son muchísimas y muy diferentes las aplicaciones que diariamente vemos, las cuales involucran la dispersión sólido-líquido. Las siguientes son solo algunas de las aplicaciones en la dispersión de sólidos en líquidos a nivel industrial.

2.2.1. En procesamiento de minerales

La dispersión es muy común en el procesamiento de minerales, esto incluye la molienda, concentración y separación de minerales. Por ejemplo, se ha reportado que la adición de adecuados dispersantes mejora la molienda húmeda de los minerales, pues este aditivo reduce el consumo de energía necesaria para la molienda a través de la disminución de la viscosidad de la pulpa. Los surfactantes ó polifosfatos son los aditivos más comunes.

En la flotación, los surfactantes (por ejemplo, xantatos) son adicionados para dispersar los minerales finos del agua y para hidrofobizar las partículas del mineral selectivamente. Para incrementar la eficiencia de separación, los dispersantes son referidos como depresores. Estos depresores hidrofilizan los minerales (ganga) no siendo colectados en la espuma. Los Polímeros inorgánicos y orgánicos son usados para este propósito (Dobias et al., 1999).

Referente al uso de dispersantes en minería, el ejemplo mas adecuado que ilustra las aplicaciones industriales de los dispersantes en procesos de flotación fue proporcionado por Jowett y sus colaboradores.

Aquellos investigadores mostraron que las partículas de carbón hidrofóbicos llegan a ser completamente hidrofílicos en presencia de arcillas, las cuales forman en la pulpa una recubierta sobre las superficies de las partículas de carbón, tal como muestra la figura 6

La hidrofobicidad de las partículas de carbón podría sin embargo ser restablecida por una simple adición de un dispersante tal como el ortofosfato de sodio.

Luego ambos, el carbón y las partículas de arcilla fueron encontradas que adquieren valores de potencial zeta mas negativos en concentraciones de 50-100 mg/l de ortofosfato de sodio (figura 7). Este es luego un claro ejemplo de estabilización electrostática, en donde la adsorción especifica de aniones fosfato incrementa las cargas negativas de las partículas de carbón y de arcilla trayendo una fuerte repulsión coulombica, la cual mantiene separadas a las partículas de arcilla y restaura la flotabilidad natural del carbón.

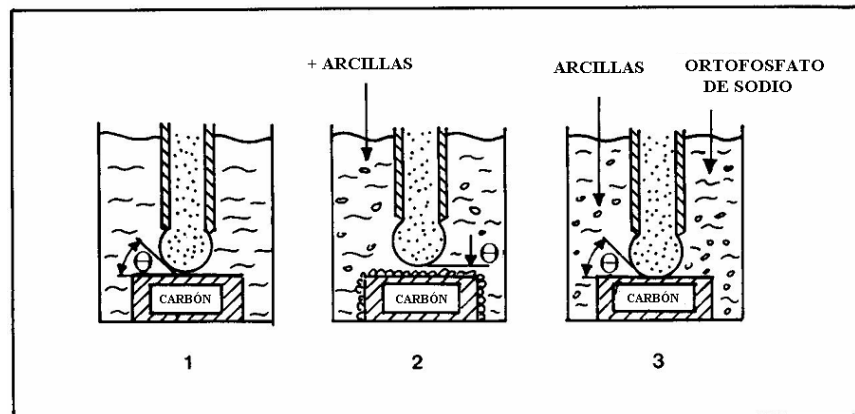


Figura 6. Efecto de las arcillas y dispersante (fosfatos) sobre la mojabilidad de superficies de carbón en solución acuosa (Laskowski et al., 1992).

Este ejemplo ilustra muy bien el fenómeno de recubrimiento de pulpa la cual es usualmente observada en la presencia de minerales coloidales, para ello el uso de agentes dispersantes es muy importante porque previenen esto (Laskowski et al., 1992).

2.2.2. En yacimientos petrolíferos

Las dispersiones son usadas para la inhibición de las incrustaciones, esto es para las aplicaciones en los yacimientos petrolíferos. Los depósitos llamados incrustaciones consisten de carbonatos de calcio ó bario, estroncio y sulfatos de calcio en la mayoría de casos. Las incrustaciones son formadas por la mezcla de diferentes tipos de agua ó a través de la mezcla de agua de formación con agua de mar en las perforaciones petrolíferas. Polímeros y fósfonatos son los dispersantes mas ampliamente usados para

la inhibición de las incrustaciones. Ellos previenen ó retardan la formación de precipitados y su deposición en las tuberías (Dobias et al., 1999).

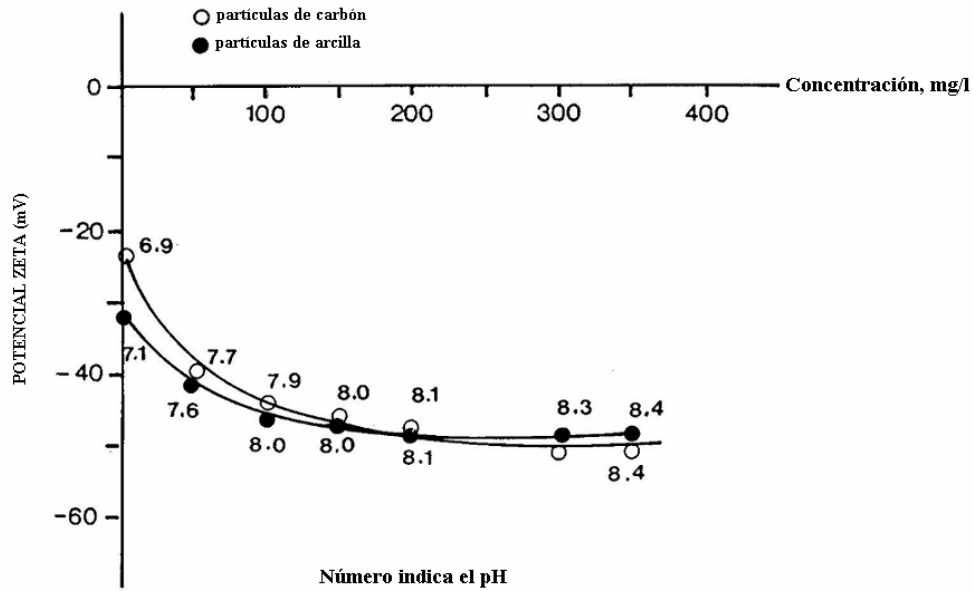


Figura 7. Efecto del ortofosfato de sodio sobre el potencial zeta de las partículas de carbón y de arcilla. (Laskowski et al., 1992).

2.2.3. En las pinturas

La pintura es un sistema coloidal, el cual consiste de la dispersión de pigmentos mediante una solución de polímeros. Los pigmentos más importantes son el óxido de titanio “Rutilo” (TiO_2), proporcionando el color blanco y los óxidos de hierro (proporcionando otros colores tales como; amarillo a naranja, rojo, marrón y negro). El requerimiento más importante para dispersar los pigmentos, es la introducción del color en la matriz del polímero, para que cuando la pintura sea aplicada, la capa de pintura tenga una buena apariencia.

El pigmento también es requerido para mejorar la durabilidad de la capa de pintura, por ejemplo, hay pigmentos como el rutilo (TiO_2) que pueden mejorar tal propiedad, debido a que absorben las radiaciones UV, las cuales pueden degradar la matriz del polímero. (Conley et al., 1996).

En la figura 8 se observa la manera como se realiza la absorción de las radiaciones UV, cuando las partículas del pigmento están bien dispersas y cuando estas se encuentran floculadas. (McKay et al., 1996).

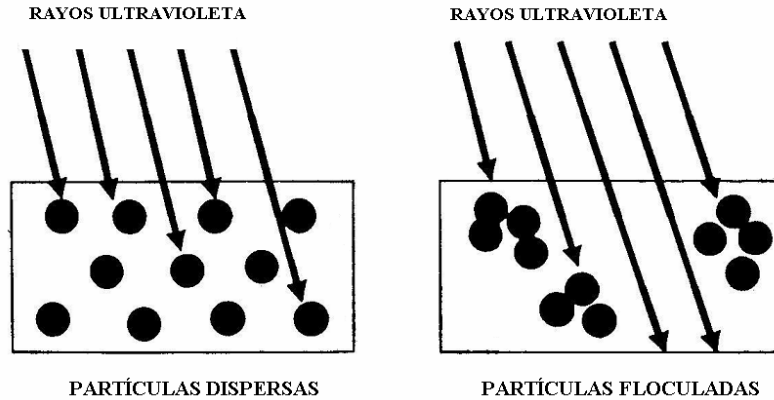


Figura 8. Dispersión del pigmento rutilo en la pintura, y su utilidad sobre la absorción UV (McKay et al., 1994).

2.2.4. En los productos con materiales magnéticos

La industria de las cintas magnéticas y de discos se basan excesivamente sobre una óptima dispersión de pigmentos para obtener una alta calidad del producto, debido a que la fluidez de las agujas anisométricas del óxido férrico gamma es una absoluta necesidad. La dispersión de pigmentos magnéticos puede lograrse a través de un número de técnicas. Dispersantes efectivos pueden obtener una suficiente desagregación durante la molienda incluyendo el ácido salicílico, ácido acrílico y ácido benzoico (Conley et al., 1996).

2.2.5. En otras industrias

2.2.5.1. Los detergentes y productos de limpieza

Los procesos de dispersión juegan un rol importante en el uso de detergentes y productos de limpieza, esto es válido para productos líquidos conteniendo sólidos donde una suficiente estabilidad acumulada es un factor decisivo. Por otro lado, la dispersión de las manchas sólidas es un paso importante en los procesos de lavado y de limpieza.

La etapa de dispersión es la responsable de la separación de manchas-pigmento de la tela ó fibra, la estabilización subsiguiente de las partículas separadas en el agua de lavado evitan su re-deposición. Surfactantes y polímeros orgánicos ó inorgánicos en los detergentes hacen posible ésta etapa. La adsorción de surfactantes y polímeros sobre las partículas de mancha y la fibra es la base de este mecanismo siendo el objetivo del proceso de limpieza, incrementar la energía de repulsión entre la mancha y la fibra. (Dobias et al., 1999).

2.2.5.2. La industria textil

En la industria textil, las dispersiones son usadas en el teñido de fibras, el cual es la aplicación más importante, la dispersión también sirve para la generación y el mejoramiento de otras propiedades en la fibra, tal como la resistencia al agua. Dentro del teñido, las dispersiones deben de tener una suficiente estabilidad durante todo el proceso. En suma los dispersantes no deben de interferir con la eficiencia del teñido ó la energía de absorción de las fibras (Dobias et al., 1999).

2.2.5.3. Las tintas de impresión

En las tintas de impresión también se realiza la dispersión de pigmentos, los cuales brindan el color que se desea. Para obtener buenas propiedades en tintas líquidas, es necesario obtener un tamaño de partícula pequeño del pigmento, debido que al obtener una buena dispersión de los pigmentos en la tinta líquida, esta tendrá buenas propiedades, como transparencia, fuerza de color, brillo, entre las más importantes. Las tintas para imprimir son dispersiones de pigmentos en un medio líquido comúnmente referido, por ejemplo el barniz, el cual es una solución ó algunas veces parcialmente una dispersión de polímeros ó mezcla de polímeros en un líquido (Conley et al., 1996).

2.2.5.4. En productos alimenticios

Muchísimos productos alimenticios tales como los chocolates, se fabrican en donde interviene el proceso de dispersión. Productos alimenticios, especialmente aquellos con altos costos en el peso tal como el chocolate, son molidos para reducir el tamaño de partícula. En sus aplicaciones estos frecuentemente contienen un dispersante admitido por FDA. (Food and Drug Administration), los cuales frecuentemente son lecitina y aceites esteres de ricino.

Finalmente al ingresar los alimentos a la boca, los componentes dispersos dan gusto inmediatamente y permiten una rápida respuesta de las papilas gustativas, esto es importante, considerando que el tiempo de residencia a la boca para la mayoría de los productos alimenticios es corto. Empleando menos del 1%, un dispersante permite que el contenido del chocolate, sea reducido al 25-30% (Conley et al., 1996).

2.2.5.5. La pasta de dientes

La pasta de dientes usualmente consiste de una mezcla de abrasivos insolubles y de componentes líquidos, de donde los abrasivos tienen que estar finamente dispersos en el sistema. Los surfactantes son comúnmente usados como aditivos para el proceso de dispersión (Dobias et al., 1999).

2.2.5.6. La industria de la fotografía

Las dispersiones en la industria de la fotografía, contienen haluros de plata microcristalinos que son dispersos en gelatina, usado como coloide protector. La calidad del material fotográfico depende decisivamente en la estructura de la dispersión. Aditivos tales como agentes humectantes ó agentes tensioactivos y agentes antiestáticos, garantizan una formación de película uniforme y perfecta, por otro lado estos no deben influenciar en las propiedades del haluro de plata (Conley et al., 1996).

2.2.5.7. En productos farmacéuticos

Los productos farmacéuticos, por ejemplo en el caso de los jarabes, pueden tener dispersantes, empleados para hacer los sistemas sólido-líquido estables, permitiendo que una mezcla tienda a permanecer homogénea ó que ésta así se mantenga con una agitación suave desde la primera cucharada hasta la última. (Conley et al., 1996).

2.3. Fuerzas de superficies

2.3.1. Fuerzas de van der Waals

Las fuerzas de van der Waals, son una de las fuerzas más importantes en la química de superficies y de coloides, este tipo de fuerzas se da particularmente entre átomos, moléculas ó partículas. Estas fuerzas tienen su origen en las interacciones dipolo permanente ó dipolo inducido en el nivel atómico, y son por lo tanto de extrema importancia en casi todos los estudios de materiales. La fuerza de van der Waals incrementa en el caso de las interacciones entre objetos macroscópicos tales como las partículas coloidales, esto es debido a que cada partícula tiene un gran número de átomos ó moléculas. Los tres principales tipos de las fuerzas de van der Waals son las fuerzas de Debye, London, y Keeson (Hiemenz et al., 1997).

2.3.1.1. Cálculo de fuerzas de van der Waals entre cuerpos macroscópicos

El procedimiento para subir de escala en la atracción de van der Waals para los cuerpos macroscópicos requiere que todas las combinaciones de pares de atracción entre moléculas de dos cuerpos sean sumadas. Esto ha sido dado para varias geometrías diferentes por Hamaker. Aquí se considerara solo un ejemplo de la forma como calcular la fuerza de van der Waals, la cual se hará particularmente para el caso de bloques con superficies planas (Hiemenz et al., 1997).

2.3.1.1.1. Atracción entre 2 bloques semi-infinitos

La figura 9 representa una molécula localizada en O a una distancia normal z desde la superficie de la muestra másica del mismo material. La porción de masa es asumida que tiene una cara plana pero en la otra tiene una extensión infinita. La molécula esta localizada a una distancia x de todas las moléculas en el elemento volumen de forma de anillo mostrado. El volumen de este anillo esta dado por $dV = 2\pi y dy d\zeta$. Por lo tanto el incremento de la interacción entre la molécula y el bloque debido a las moléculas a la distancia x desde el punto O esta dado por:

$$d\phi = -\left(\frac{\rho N_A}{M}\right) \beta \left(\frac{2\pi y}{x^6}\right) dy d\zeta \quad [1]$$

Se asume que el anillo esta localizado a la distancia ζ dentro de la superficie del bloque, luego se tiene:

$$x^2 = (z + \zeta)^2 + y^2 \quad [2]$$

Combinando [1] y [2] tenemos:

$$d\phi = -\left(\frac{\rho N_A}{M}\right) \beta 2\pi [(z + \zeta)^2 + y^2]^{-3} y dy d\zeta \quad [3]$$

Integrando la ecuación [3], sobre el campo y , y de ahí luego para el campo ζ tenemos:

$$\phi = \left(-\frac{\rho N_A}{M}\right) \beta \pi / (6z^3) \quad [4]$$

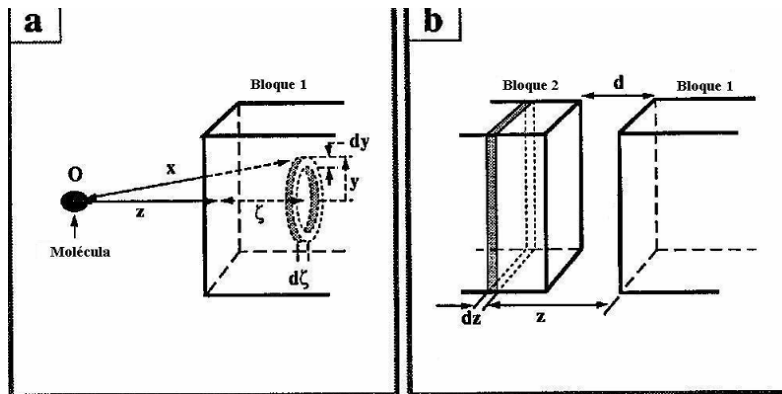


Figura 9. Atracción entre 2 bloques semi- infinitos (Hiemenz et al., 1997).

Si se posiciona un elemento de volumen de espesor dz , a esta posición en el segundo bloque, y asumiendo que esto incluye $\left(\frac{\rho N_A}{M}\right)$ moléculas por unidad de área. Es decir

$\left(\frac{\rho N_A}{M}\right) dz$ moléculas, se tiene:

$$d\phi = -\left(\frac{\rho N_A}{M}\right)^2 \left(\frac{\beta\pi}{6}\right) z^{-3} dz \quad [5]$$

Como la constante Hamaker A es:

$$A = \left(\frac{\rho N_A \pi}{M}\right)^2 \beta \quad [6]$$

Donde ρ es la densidad de las partículas, N_A es el número de Avogadro, M es el peso molecular de las partículas, A es la constante de Hamaker, $\pi=3.14159$. Ahora con este cambio de notación, finalmente se tiene:

$$\phi_A = -\frac{A}{\pi 12 d^2} \quad [7]$$

La cual ϕ_A es la energía de van der Waals para 2 bloques semi-infinitos, teniendo la constante de Hamaker (A) unidades de energía, (β) tiene unidades de energía y siendo (d) la separación ó distancia entre los bloques (Hiemenz et al., 1997).

2.3.1.1.2. Energías de interacción van der Waals para otras geometrías

La interacción de 2 bloques infinitos separados en la superficie para una distancia d, es una de las situaciones mas fáciles a considerar. Cuerpos de diferentes geometrías han sido también analizados de la misma forma, la figura 10 nos muestra algunas expresiones de la energía potencial de van der Waals para 2 partículas con diferentes geometrías (Hiemenz et al., 1997).

2.3.1.2. Efecto del medio en la atracción de van der Waals

Hasta ahora se ha considerado la interacción entre moléculas aisladas ó cuerpos macroscópicos. Cuando las partículas son separadas por un vacío, las interacciones en vacío son razonables para las moléculas en la fase gas. Sin embargo para dispersiones de una fase en otra, el efecto del medio debe ser tomado en consideración.

De acuerdo para los efectos del medio, estos conducen hacia alguna relación de combinación útil de la constante de Hamaker A_{ijk} para las interacciones entre i y k en el medio j. (Hiemenz et al., 1997).

2.3.1.3. La constante de Hamaker

La constante de Hamaker (A), es un parámetro muy importante en el campo de las fuerzas de superficie. Tiene unidades de energía, y esta expresada mediante la fórmula [6]. En el caso de líquidos no polares y polímeros, la constante de Hamaker puede ser obtenida por:

$$A = 24\pi\gamma d_0^2$$

[8]

Donde γ es la tensión superficial del líquido, d_0 es el espacio ó separación de equilibrio entre las moléculas de una muestra másica del material en el vacío ó aire.

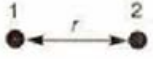
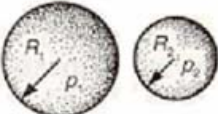
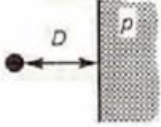
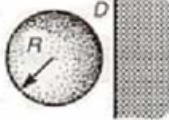
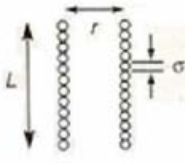
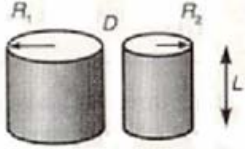
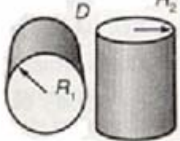
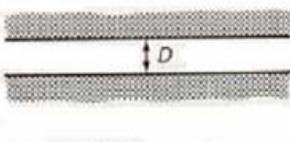
<p style="text-align: center;">dos átomos</p>  <p style="text-align: center;">$w = -C/r^6$</p>	<p style="text-align: center;">dos esferas</p>  <p style="text-align: center;">$W = \frac{-A}{6D} \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)}$</p>
<p style="text-align: center;">átomo-superficie</p>  <p style="text-align: center;">$w = -\pi C p / 6D^3$</p>	<p style="text-align: center;">esfera-superficie</p>  <p style="text-align: center;">$W = -AR/6D$</p>
<p style="text-align: center;">dos cadenas de moléculas paralelas</p>  <p style="text-align: center;">$W = -3\pi CL / 8\sigma^2 r^5$</p>	<p style="text-align: center;">dos cilindros</p>  <p style="text-align: center;">$W = \frac{AL}{12\sqrt{2} D^{3/2}} \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)^{1/2}$</p>
<p style="text-align: center;">dos cilindros cruzados</p>  <p style="text-align: center;">$W = -A\sqrt{R_1 R_2} / 8D$</p>	<p style="text-align: center;">dos superficies</p>  <p style="text-align: center;">$W = -A/12\pi D^2$ por unidad de area</p>

Figura 10. Interacciones de van der Waals entre cuerpos de diferentes geometrías, calculado sobre la base de la adición de pares (método de Hamaker), w = energía de Van der Waals, A = constante de Hamaker, D , r es la distancia entre los cuerpos (Israelachvili et al., 1992).

2.3.1.3.1. Efecto del medio, Relaciones combinadas

Las constantes de Hamaker mencionadas con anterioridad, significan para aquellos materiales que se encuentran en el vacío. Actualmente se encamina las situaciones de estas partículas dentro de una solución, para ello se obtuvo lo siguiente:

Constante de Hamaker de las partículas 1 y 2 interactuando en un medio vacío (A_{12})

$$A_{12} \cong \sqrt{A_{11}A_{22}} \quad [9]$$

Constante de Hamaker de las partículas 1 a través del medio 3 (A_{131})

$$A_{131} \cong \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}}\right)^2 \quad [10]$$

Este es el valor efectivo de la constante de Hamaker y es usada en la evaluación de la atracción entre las partículas sumergidas en un medio. Luego de lo mencionado se llega a las siguientes conclusiones:

- La constante Hamaker A_{131} es siempre positiva, a pesar de las magnitudes de A_{11} y A_{33} , de este modo las partículas idénticas ejercen una atracción neta sobre otra debido a las fuerzas de van der Waals, incluso en el vacío.
- Las partículas sumergidas en un medio, generalmente disminuyen la atracción de van der Waals entre ellas, debido a que la constante efectiva de Hamaker depende de las diferencias, de donde A_{11} disminuye en el caso de las interacciones homogéneas.
- Para $A_{11} = A_{33}$ entonces se tendrá $A_{131} = 0$, Luego $\phi_A = w = 0$, desde el punto de vista de las fuerzas de van der Waals esta condición corresponde a la interacción neta entre partículas. Para uso experimental el criterio para identificar este estado es posible variando el medio en un sistema disperso hasta que esta condición sea encontrada y entonces usar la tensión superficial del medio para evaluar A_{33} .

2.3.2. Fuerzas de la doble capa eléctrica

2.3.2.1. Los efectos electrostáticos

Las fuerzas electrostáticas juegan un rol muy importante en un número de situaciones en la ciencia y también en ingeniería. La estabilidad de una amplia variedad de coloides tales como para: alimentos, dispersiones farmacéuticas y pinturas, es afectada por las cargas de las superficies sobre las partículas, la eficiencia de filtración de partículas de tamaño submicrón puede ser disminuida considerablemente por las fuerzas de la doble capa eléctrica, para ello los coagulantes serán añadidos para neutralizar los efectos electrostáticos y así promover la agregación y por lo tanto mejorar la separación. Las fuerzas electrostáticas también juegan un rol importante en la conformación y la estructura de las macromoléculas tales como polímeros, poli-electrolitos y proteínas. De ahí la interacción de la doble capa eléctrica crea nuevas oportunidades en la ciencia y la tecnología (Hiemenz et al., 1997).

2.3.2.2. Cargas de superficie y doble capa eléctrica

Aquí se necesitara entender como una superficie expuesta a un líquido puede adquirir una carga, esto es importante para poder argumentar las fuerzas repulsivas que aparecen entre 2 superficies cargadas, aproximándose una a otra.

Origen de cargas en una superficie

Una superficie inmersa en un líquido puede adquirir carga en un número de formas, por ejemplo:

- Un mecanismo común para el origen de carga es la adsorción preferencial de un ión de una solución sobre una superficie inicialmente no cargada.
- Otro probable mecanismo es la ionización ó disociación de un grupo de superficie. Por ejemplo la disociación de un protón de un grupo carboxílico, particularmente $-COOH \rightarrow -COO^- + H^+$ el cual deja la superficie con una carga negativa.
- En el caso de los minerales de arcilla se encuentra frecuentemente la sustitución isomórfica de iones (por ejemplo reemplazar iones Si^{+4} en el mineral cristalino con otros cationes tales como Al^{+3} ó el remplazamiento de Al^{+3} con Mg^{+2}).

La tabla I presenta un resumen de los mecanismos que generan cargas en una interfase.

Tabla I. Mecanismos de generación de cargas en una interfase (Hiemenz et al., 1997).

Mecanismos de generación de cargas	aire-agua; mercurio-agua; aceite-agua	sólido-agua
Adsorción preferencial de iones	+	+
Disociación de grupos de superficies	-	+
Sustitución isomórfica	-	+
Adsorción de poli-electrolitos	+	+
Acumulación de electrones	+	+

2.3.2.3. Superposición de dobles capas y la repulsión entre partículas

2.3.2.3.1. Interacción entre placas planas

Para este tipo de interacciones tal como muestra la figura 11, la fuerza de repulsión entre placas planas F_R , puede ser expresada mediante la siguiente formula:

$$F_R \approx 64K_B T n_\infty Y_0^2 \exp\left(-\frac{h}{\kappa^{-1}}\right) \quad [11]$$

de donde K_B es la constante Boltzmann $= 1.380662 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$, T es la temperatura absoluta (Kelvin), n_∞ es el número de iones por unidad de volumen lejos de la superficie ó la concentración másica, h es la distancia de separación entre las placas (m), κ es el parámetro Debye Huckel (m^{-1}) el cual es calculado de la siguiente forma:

$$\kappa^2 = (1000e^2 N_A / \epsilon K_B T) \sum_i Z_i^2 M_i \quad [12]$$

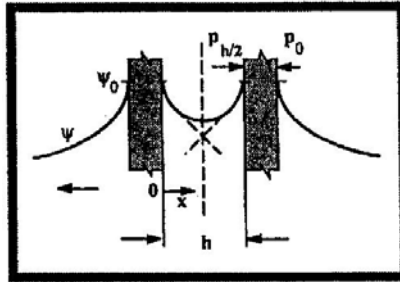


Figura 11. Representación esquemática del traslape de 2 dobles capas eléctricas cuando un par de placas es llevada a una separación de superficie "h" (Hiemenz et al., 1997).

De donde: e es la carga del electrón ($e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$), N_A es el número de Avogadro ($N_A = 6.023 \times 10^{23}$), ϵ es la permitividad dieléctrica ($\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$), z_i es el número de valencia del ión i , y M_i es la concentración molar del ión i . Y_0 está definido de la siguiente manera:

$$Y_0 = \frac{\exp(Ze\psi_0/2K_B T) - 1}{\exp(Ze\psi_0/2K_B T) + 1} \quad [13]$$

Donde ψ_0 es el potencial, el cual está usualmente representado por el potencial zeta.

Energía de repulsión entre dobles capas planas

Para evaluar totalmente el efecto de la carga eléctrica sobre la estabilidad de una dispersión coloidal, es necesario comparar la magnitud de la repulsión entre partículas con la magnitud de atracción entre ellas. La atracción es mayormente descrita en términos de energía potencial por lo tanto la repulsión debe ser expresada en esta forma también.

$$d\phi_R = -F_R dh \quad [14]$$

De donde $d\phi$ es el incremento de la energía potencial surgida de un cambio de separación. En donde el signo menos nos dice que la energía potencial decrece con el incremento de la separación, luego sustituyendo F_R en la ecuación [15] se tiene:

$$d\phi_R = - \left[64 K_B T n_\infty Y_0^2 \exp\left(-\frac{h}{\kappa}\right) \right] dh \quad [15]$$

Esto integrando, sabiendo que los límites de integración es $\phi_R=0$ cuando $h=\infty$. Finalmente se obtiene la energía potencial de repulsión entre 2 dobles capas.

$$\phi_R = 64K_B T n_\infty k^{-1} Y_0^2 \exp\left(-h/\kappa^{-1}\right) \quad [16]$$

2.3.2.3.2. Interacción entre dobles capas esféricas: “La aproximación Derjaguin”

Para obtener la energía potencial de interacción entre 2 partículas esféricas como se presenta en la figura 12, se usara la aproximación Derjaguin. La idea geométrica básica detrás de la aproximación Derjaguin es que las superficies de las esferas (ó superficies encurvadas en general) pueden ser divididas dentro de una colección de pequeñas partes de superficies de geometría plana.

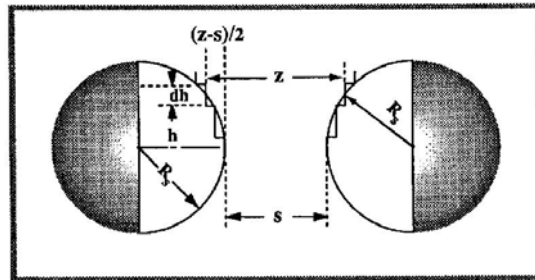


Figura 12. Ilustración esquemática que muestra como la repulsión entre esferas puede ser calculada de la interacción entre placas planas (Hiemenz et al., 1997).

Luego la energía potencial de la doble capa eléctrica entre esferas con radios iguales puede ser expresada así:

$$\phi_R = (64\pi R_s K_B T n_\infty k^{-2} Y_0^2) \exp(-\kappa s) \quad [17]$$

De donde: R_s es el radio de la esfera, “s” es la corta distancia entre las esferas. La aproximación Derjaguin ilustrada anteriormente es sustituible cuando $\kappa R > 10$, esto es cuando los radios de la curvatura de la superficie denotada por los radios R son mucho más grandes que el espesor de la doble capa denotado por κ^{-1} (notar que para una partícula esférica $R=R_s$ es el radio de la partícula). Otra aproximación es requerida para dobles capas delgadas de donde Verwey y Overbeek tienen resultados para este caso.

Estos resultados pueden ser aproximados por la siguiente expresión:

$$\phi_R = (4\pi R_s \epsilon \psi_0^2) \exp(-\kappa s) / (s + 2R_s) \quad [18]$$

Esta expresión aunque rara vez es útil en el caso de dispersiones acuosas, es muy útil en dispersiones no acuosas, para el cual la doble capa es usualmente delgada.

2.3.3. Fuerzas Estructurales

Cuando 2 superficies ó partículas se aproximan cercanamente unos pocos nanómetros las teorías continuas de fuerzas de atracción de van der Waals y las fuerzas de repulsión de doble capa eléctrica frecuentemente fallan para describir sus interacciones. Esto es debido a que una ó ambas de estas teorías continuas fallan a separaciones pequeñas ó debido a que otras fuerzas no DLVO entran en juego. Estas fuerzas adicionales pueden ser repulsivas, atractivas u oscilatorias y además éstas pueden ser más fuertes que las 2 fuerzas DLVO (electrostática y van der Waals) en separaciones pequeñas.

2.3.3.1. Fuerzas hidrofóbicas ó de atracción

Son aquellas que describen la extraordinariamente fuerte atracción entre las moléculas y superficies hidrofóbicas en agua, de donde frecuentemente esta atracción es más fuerte que sus atracciones en el espacio libre. Por ejemplo la energía de atracción de van der Waals entre 2 moléculas de metano libre en el espacio es $-2.5 \times 10^{-21} \text{ J}$, mientras que en el medio agua la energía de atracción es del valor de $-14 \times 10^{-21} \text{ J}$ (Israelachvili et al., 1992).

Una superficie hidrofóbica es aquella que es inerte (inmóvil) al agua en el sentido que esta no puede unirse a las moléculas de agua vía enlaces iónicos ó de hidrógeno. Además la orientación de las moléculas de agua en contacto con las moléculas hidrofóbicas es entropicamente desfavorable y 2 moléculas por lo tanto, se atraen una a la otra, hidrocarburos y fluorocarburos son hidrofóbicos como es el aire, y la fuerza fuertemente atractiva hidrofóbica entre tales superficies tiene muchas manifestaciones importantes y consecuencias, algunos de las cuales se muestran en la figura 13.

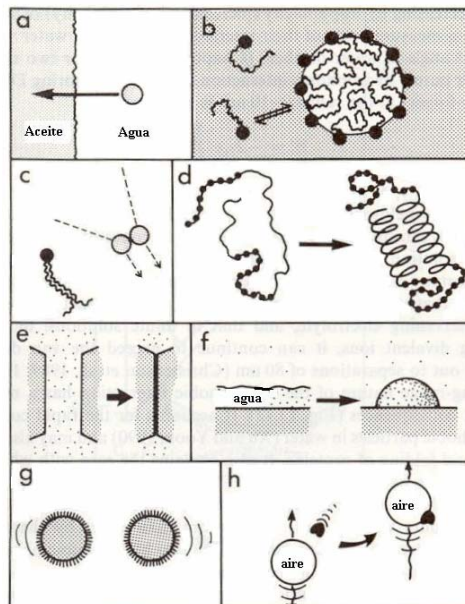


Figura 13. Ejemplos de interacciones atractivas hidrofóbicas en soluciones acuosas a) baja solubilidad/inmiscibilidad b) micelización c) dimeración y asociación de cadenas de hidrocarburo d) proteínas plegables e) fuerte adhesión f) no humectabilidad de agua sobre superficies hidrofóbicas g) coagulación rápida de superficies hidrofóbicas o cubiertas de surfactantes h) partículas hidrofóbicas

adjuntadas a las burbujas de aire (mecanismo de flotación usado para separar partículas hidrofóbicas e hidrofílicas (Israelachvili et al., 1992).

Estudios han encontrado que la ley de fuerzas hidrofóbicas entre 2 superficies macroscópicas es sorprendentemente de largo rango, decayendo exponencialmente con una longitud característica declinada de 1-2 nm en el rango de 0-10nm. La fuerza hidrofóbica puede ser ampliamente mas fuerte que las fuerzas de atracción de van der Waals especialmente en superficies de hidrocarbón para la cual la constante de Hamaker es totalmente pequeña. Como se espera la magnitud de la atracción hidrofóbica cae con el decaimiento de la hidrofobicidad (incrementa hidrofílicidad) de superficies. Así para 2 superficies en agua la energía de interacción netamente hidrofóbica en el rango de 0-10 nm esta expresado por:

$$W = -2\gamma_i e^{\left(-D/\lambda_0\right)} \quad [19]$$

De donde típicamente $\gamma_i = 10-50 \text{ mJm}^{-2}$, $\lambda_0=1-2 \text{ nm}$ y D es la separación entre las partículas hidrofóbicas.

A una separación debajo de 10 nm, la fuerza hidrofóbica aparece a ser insensible ó débilmente sensible a los cambios de concentración de iones electrolito en la solución.

En la figura 14 se ilustra el camino de las fuerzas de hidratación entre 2 superficies sólidas en agua, se observa el cambio de las curvas para superficies fuertemente hidrofílicas (curva superior) y fuertemente hidrofóbicas (curva inferior).

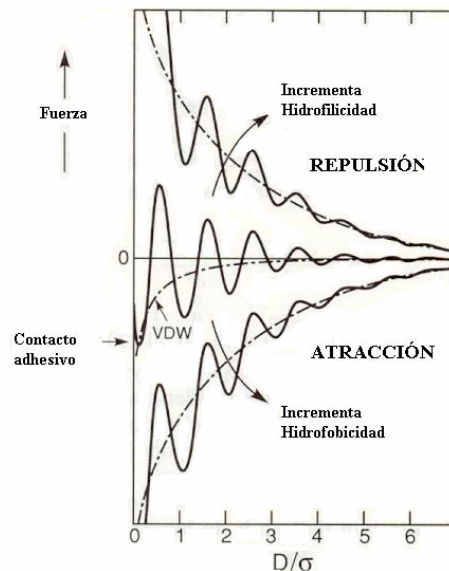


Figura 14. Se observa que para superficies hidrofílicas el componente monotonico es repulsivo (curva superior), mientras que para superficies hidrofóbicas es atractiva (curva inferior) (Israelachvili et al., 1992).

Otra manera de expresar la energía de atracción hidrofóbica [20] lo mencionan H. Yotsumoto y R.H.Yoon (1993) en la cual expresan que para el caso de sólidos hidrofóbicos Israelachvili y Pashley fueron los primeros en medir directamente fuerzas extrañas sobre superficies de micas cubiertas con surfactantes. Ellos y otros investigadores demostraron que la fuerza no DLVO hidrofóbica es atractiva y puede ser de 10 a 100 veces mas grande que las fuerzas de van der Waals, además mostraron que las fuerzas hidrofóbicas varían exponencialmente en el rango de 0-10nm.

$$F/R = -C \exp\left(-H/D_o\right) \quad [20]$$

En la cual R es la curvatura de la superficie de la mica, D_o es un parámetro referido al decaimiento de longitud y C es el parámetro exponencial. Para superficies muy hidrofóbicas con ángulos de contacto (θ_a) mayores que 90° , la fuerza hidrofóbica puede estar mejor descrita por una función de doble exponencial. A distancias de separación debajo de 10 nm, D_o esta usualmente en el rango de 1-2 nm, mientras que a grandes distancias este es tan largo como 10-16 nm.

2.3.3.2. Fuerzas de hidratación ó repulsivas

2.3.3.2 1. Hidrofilicidad

Esta identificada como la tendencia de ciertas moléculas y grupos hacia el agua soluble, repeliéndose entre sí las moléculas fuertemente en el agua, en contraste con la fuerte atracción exhibida por los grupos hidrofóbicos.

2.3.3.2.2. Fuerzas de hidratación

La fuerzas repulsivas de hidratación aparecen en el momento que las moléculas de agua se atan a las superficies que contienen grupos hidrofílicos, por ejemplo ciertos grupos iónicos, iones con carga positiva y negativa, y grupos enlazados con hidrogeno, sus fuerzas dependen sobre la energía necesaria para desestabilizar el enlace de la red hidrógeno ó deshidratar 2 superficies cuando ellas se aproximan unas a otras.

En el caso de la sílice, mica, ciertas arcillas y en muchas partículas coloidales hidrofílicas las fuerzas de hidratación son creadas, las cuales surgen del fuerte enlace grupos de superficie-hidrógeno, tales como iones hidratados ó grupos hidroxílicos (-OH),el cual modifica la red enlace de hidrogeno del agua líquido adyacente a ellas. Empíricamente, la repulsión de hidratación entre 2 superficies hidrofílicas aparece de la siguiente forma:

$$W = +W_o e^{\left(-D/\lambda_o\right)} \quad [21]$$

De donde $\lambda_0 \cong 0.6-1.1$ nm para electrolitos 1:1 y donde W_0 depende de la hidratación de superficies, usualmente esta debajo de $3-30$ Mj m^{-2} . Altos valores de W_0 generalmente han sido asociados con bajos valores de λ_0 . En la figura 15 se observa que el mayor aporte de las fuerzas de hidratación se realiza a pequeñas distancias.

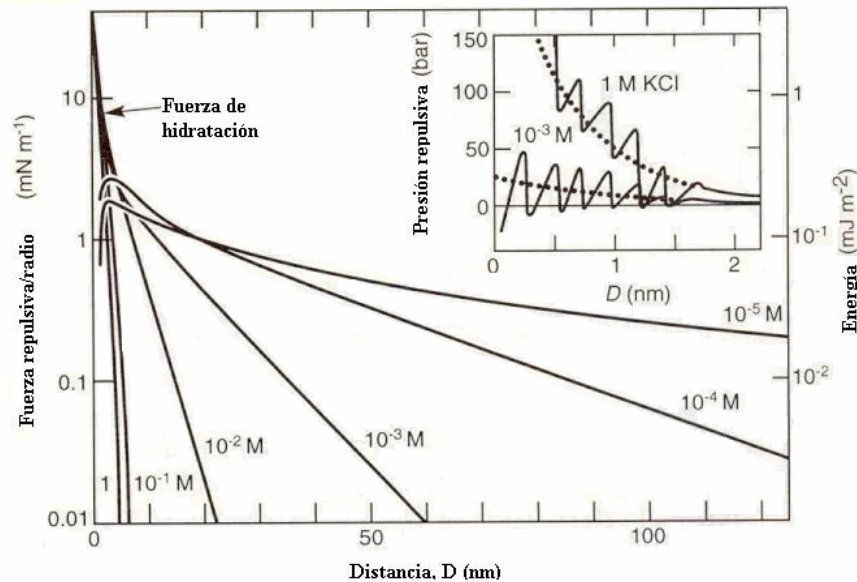


Figura 15. Mediciones de fuerzas entre superficies encurvadas de mica en soluciones de KNO_3 ó KCl (los resultados son cualitativamente similares obtenidos en otras soluciones electrolito). En 10^{-4}M la fuerza obedece a la teoría DLVO en todas las separaciones. A 10^{-3}M y altas concentraciones se adsorben cationes sobre la superficie y traen en ella su agua de hidratación (Israelachvili et al., 1992).

2.3.4. Fuerzas estéricas

2.3.4.1. Polímeros en superficies

Un polímero es una macromolécula compuesta de muchas unidades de monómeros ó de segmentos. Si todas las unidades de monómeros son lo mismo, este es el denominado homopolímero, el cual es diferente de un copolímero. Las proteínas son copolímeros de aminoácidos. El peso molecular M_0 de una unidad de monómero esta típicamente entre 50 y 100, mientras el peso molecular total $M=nM_0$ puede estar en el rango de 1000 a 10^6 . La figura 16 muestra las diversas configuraciones de las cadenas de polímeros en una solución la cual depende sobre las fuerzas netas segmento-segumento. Cuando estas fuerzas son débiles el polímero adopta la forma de una espiral que esta al azar. (Israelachvili et al., 1992).

Los polímeros han sido usados desde antes para estabilizar las dispersiones de sólidos en líquidos contra la coagulación. Las pinturas y tintas usadas por civilizaciones antiguas fueron preparadas para adecuados pigmentos dispersados en agua y protegiendo el sistema resultante por aditivos tales como goma arábica, albúmina huevo ó caseína.

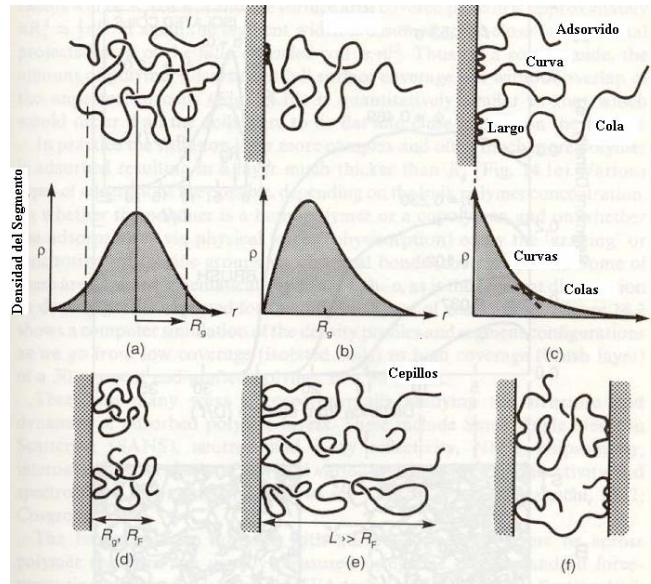


Figura 16. a) Polímeros en solución b) Copolímero quimisorbido (final implantada) c) homopolímero fisisorbido d) Adsorción a baja superficie cubierta con vecinas no cercanamente traslapadas e) adsorción a alta cubierta (cepillos) f) Puentes (Isralachvili et al., 1992).

2.3.4.2. Fuerzas repulsivas debido a los polímeros

La energía repulsiva de interacción entre 2 superficies puede ser obtenida teóricamente (Dolan y Edwards 1974) y es una serie energética de (d/R_g) , de donde d es la distancia entre las superficies interactuando, R_g es el radio de giro de la cadena del polímero.

En un cierto rango de distancias, sin embargo uno puede aproximar la energía por una función exponencial como sigue:

$$\phi_{(r)} \cong 36n_s K_B T \exp\left(-\frac{d}{R_g}\right) \quad [22]$$

De donde n_s es la densidad de las colas del polímero por unidad de área de la superficie (numero por unidad de área), K_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura, (Hiemenz et al., 1997).

2.4. Estabilidad coloidal y de suspensiones

El termino estabilidad coloidal, significa la capacidad de una dispersión para resistir la coagulación La estabilidad en las dispersiones puede ser cinética ó termodinámica. De donde la estabilidad cinética es la consecuencia de una barrera de fuerza contra las colisiones entre las partículas y la posible coagulación subsecuentemente. En el caso de la estabilidad termodinámica los estados coagulados corresponden a un incremento en la energía libre $\Delta G > 0$ y por lo tanto son termodinámicamente desfavorables. (Hiemenz et al., 1997). En la figura 17 se puede observar diferentes gráficos, en el cual la barrera de energía es el factor principal a observar, pues para un sistema estable la suma de las energías de van der Waals y de doble capa eléctrica debe de generar una barrera de

energía notoria, mientras que para un sistema metaestable la barrera de energía va decayendo, finalmente para un sistema inestable no se presenta barrera de energía.

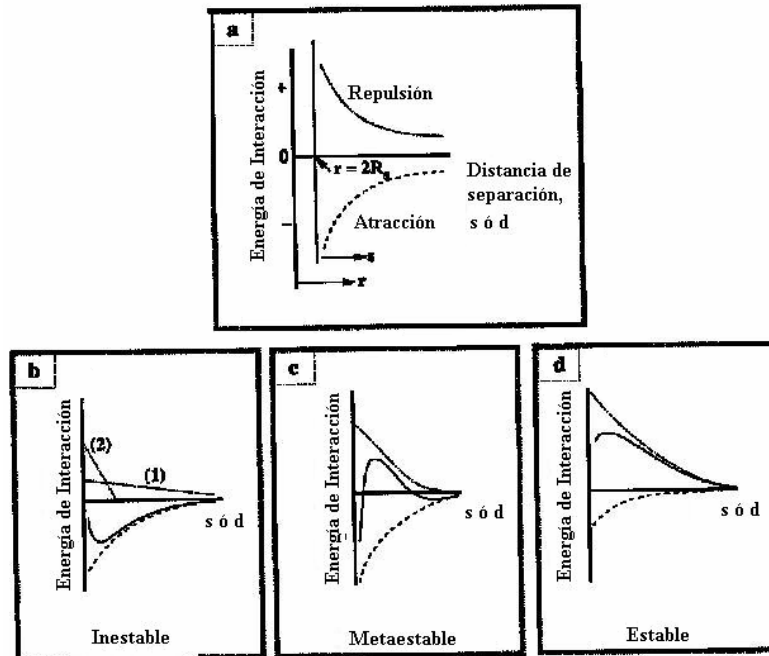


Figura 17. Diferentes curvas de energía de interacción en función de la distancia, en ella se observa cuando un sistema es estable, metaestable e inestable (Hiemenz et al., 1997).

2.4.1. Teoría clásica DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek)

La fuerza de van der Waals y la fuerza electrostática respectivamente son fuerzas que determinan y se usan para tratar la estabilidad de las dispersiones coloidales en la teoría clásica DLVO, la cual lleva este nombre porque fue desarrollada por los físicos rusos Derjaguin y Landau y los químicos holandeses Verwey y Overbeek en los años 1940. Esta fue y aún es una teoría muy útil en la mayoría de casos de la ciencia coloidal, aunque una fuerza estructural deba ser añadida en otros casos tales como en las dispersiones conteniendo partículas muy hidrofóbicas ó hidrofílicas.

De acuerdo a la teoría clásica DLVO, la energía total del sistema V_t es la suma de la energía de interacción electrostática V_e y la energía de interacción de van der Waals V_d , luego se puede escribir lo siguiente:

$$V_t = V_e + V_d \quad [23]$$

Para la interacción entre 2 placas las fuerzas de van der Waals y de doble capa eléctrica se sabe que esta descrito por las ecuaciones [7] y [16]. Luego según la teoría DLVO clásica tendremos que la energía potencial total V_t esta expresada por la ecuación [23].

En la figura 18 se observa la representación de los 2 términos de la suma de las ecuaciones [7] y [16] (Morrison et al., 2002).

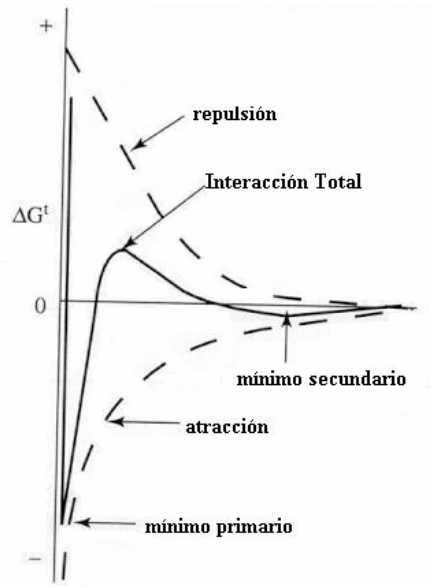


Figura 18. Teoría DLVO para una interacción total entre 2 placas planas cargadas por unidad de área (Morrison et al., 2002).

Si la energía térmica es mas alta que la barrera de energía, las partículas pueden aproximarse una con otra y alcanzar un mínimo primario y tener lugar a la coagulación. También en la figura se observa un mínimo secundario en el cual es fácil de romper los agregados ó flóculos que se pueden formar, este es el proceso llamado floculación (Dobias et al., 1999).

2.4.2. Teoría extendida DLVO

La teoría clásica DLVO, la cual consiste de la interacción electrostática y la interacción de van der Waals trata el medio en el cual las partículas son inmersas con una estructura continua. Esta aproximación puede ser valida cuando la distancia de separación entre las partículas es grande, sin embargo cuando dos superficies de partículas se aproximan cerca como unos pocos nanómetros, la teoría continúa falla para describir las interacciones tales como las interacciones que se realizan entre partículas hidrofóbicas ó entre partículas hidrofílicas.

La agregación de coloides hidrofóbicos ha sido observada ocurriendo en presencia de la repulsión electrostática mientras que los coloides hidrofílicos son estables en sus puntos isoeléctricos.

Como una ó ambas teorías fallan a pequeñas separaciones u otras, las fuerzas no DLVO entran en juego. A separaciones cortas entre las superficies de las partículas, el medio puede no ser grandemente continuo, pero tiene una estructura discreta que difiere de la

estructura másica. Aquellas interacciones de cortas distancias son usualmente referidas a las fuerzas de solvatación ó fuerzas estructurales como una fuerza de hidratación donde el medio es agua (Dobias et al., 1999).

2.4.3. Estabilidad coloidal

Una expresión cuantitativa para la energía neta de 2 bloques de material separados por una distancia d entre sus superficies es obtenida de la ecuación [23].

Ahora se vera el efecto que se realiza en la energía potencial total, para: interacciones entre partículas de iguales y diferentes diámetros, diferentes valores de constantes Hamaker A , diferentes valores de potenciales de superficie ψ_0 , y diferentes valores de concentraciones de electrolito.

2.4.3.1. Efecto entre superficies de diferentes diámetros

La figura 19 presenta los perfiles de la energía de interacción para partículas esféricas de 2 diámetros iguales y diferentes d_1 y d_2 , se ilustra 2 importantes puntos de interés, el primero muestra que para condiciones idénticas de tamaño la barrera de energía es mayor para las partículas grandes que para las pequeñas, esto debido de la diferente dependencia de repulsión y atracción sobre el tamaño de partícula, por lo tanto si las pequeñas partículas son inestables debido a bajas barreras una vez que resulten en agregados alcanzando un gran tamaño la dispersión puede llegar a ser estable en contra de otra coagulación. El segundo punto es que en las dispersiones con una distribución de tamaños de partículas, las pequeñas pueden agregarse con otras grandes, aunque un sistema monodisperso de partículas pequeñas pueden ser estables por si mismas.

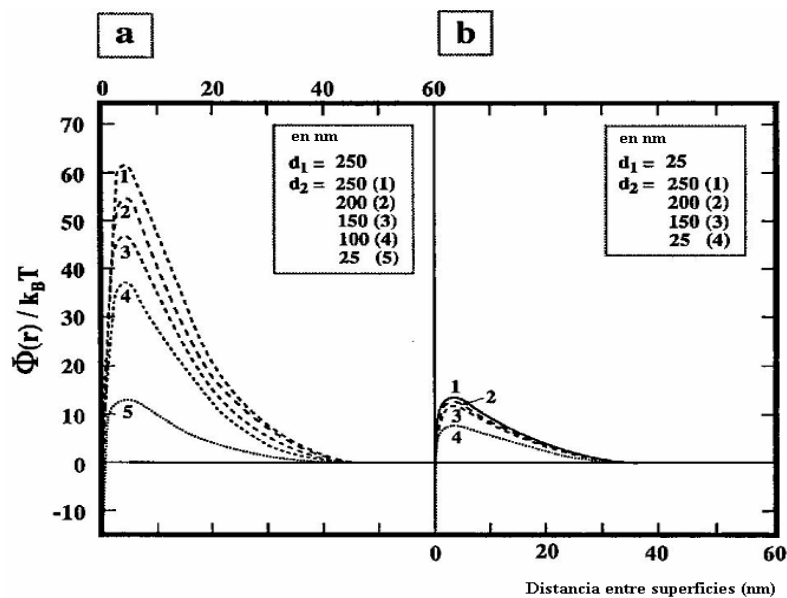


Figura 19. Energía de interacción entre 2 esferas de diámetros d_1 y d_2 (Hiemenz et al., 1997).

2.4.3.2. Efecto de la constante Hamaker

Se entiende que A en la ecuación [7] es la constante efectiva Hamaker A_{212} para el sistema. De las variables en esta ecuación, esta es una sobre la cual se tiene el mínimo control, pues este valor está determinado por la naturaleza química de las fases dispersas y continuas. El efecto de la variación en el valor de A_{212} sobre la energía potencial neta se muestra en la figura 20. (Hiemenz et al., 1997).

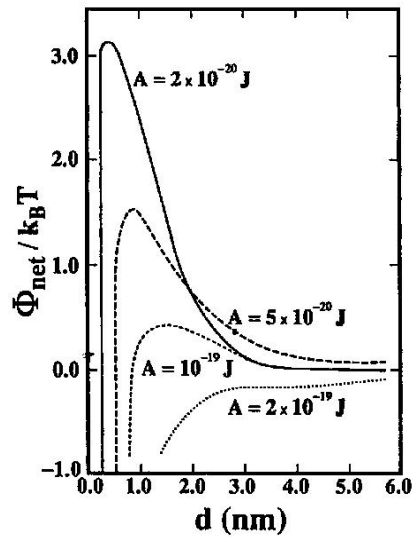


Figura 20. Gráfico de Φ_{net} en función de la distancia d para bloques planos. Las curvas son halladas para valores distintos de A_{212} con valores constantes de κ (10^9 m^{-1}) y ψ_0 (103 mV) (Hiemenz et al., 1997).

2.4.3.3. Efecto del potencial de superficie

El potencial en el límite interior de la parte difusa de la doble capa eléctrica ingresa a la ecuación [23] a través de ψ_0 definida por la ecuación [13]. La figura 21 muestra el efecto de las variaciones en el valor de (ψ_0) sobre la energía potencial de interacción total (Hiemenz et al., 1997).

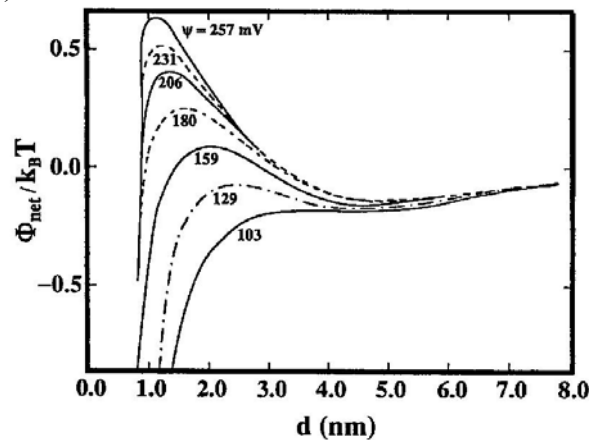


Figura 21. Grafico de ϕ_{net} en función de la distancia d para bloques planos Las curvas son dibujadas para diferentes valores de ψ_0 con valores constantes de κ (10^9 m^{-1}) y A ($2 \times 10^{-19} \text{ J}$) (Hiemenz et al., 1997).

2.4.3.4. Efecto de la concentración del electrolito

De las varias cantidades que afecta la forma de la curva de energía potencial total, ninguno es accesible como el ajuste de la concentración del electrolito κ . Esta cantidad depende de la concentración y la valencia del electrolito, la figura 22 muestra el efecto que causa al variar este parámetro (Hiemenz et al.; 1997).

2.5. Dispersión utilizando agentes dispersantes

2.5.1. Dispersantes

Los dispersantes son sustancias que promueven la formación de una dispersión y estabilizan las dispersiones por inhibición de la agregación de la fase dispersa. La selección de un dispersante implica varios factores de los cuales, la estabilización de la dispersión es la más importante, de las funciones del dispersante a considerar, un dispersante debe de:

- Ser un buen agente humectante para las superficies externas y porosas del polvo a ser disperso.
- Facilitar el proceso de dispersión para ayudar a la reducción del tamaño de partícula y bajar la viscosidad de la pulpa durante la molienda húmeda.

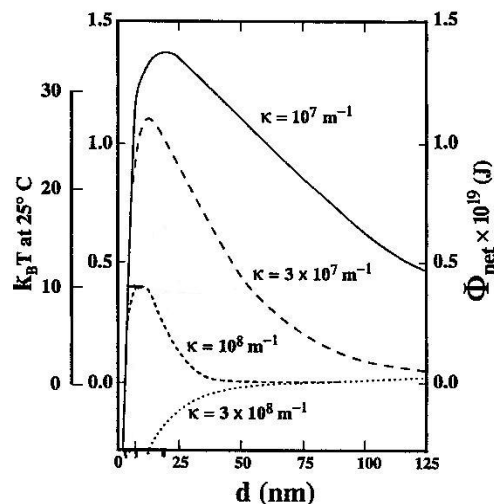


Figura 22. Grafico de ϕ_{net} en función de la distancia d , la mínima separación entre superficies, para 2 esferas de igual radios (100nm). Las curvas son dibujadas para diferentes valores de κ con valores constantes de A ($2 \times 10^{-19} \text{ J}$) y ψ_0 (25.7mv) (Hiemenz et al., 1997).

c) Estabilizar la dispersión formada, esto a que ambas, la humectabilidad y la estabilización necesitan de la adsorción del dispersante sobre las superficies de las partículas. El peso molecular, la distribución del peso molecular y la carga eléctrica del dispersante son desde luego importantes. Las dispersiones pueden ser estabilizadas por mecanismos electrostáticos, estéricos ó electroestéricos.

Otras propiedades del dispersante son importantes también, además la efectividad de un dispersante puede variar con el pH del medio de dispersión. De ahí el pH deseado de la dispersión y la aplicación pueden limitar la selección del dispersante. La caracterización de la superficie partícula, las propiedades del dispersante y la interfase del sólido-líquido pueden proporcionar información valiosa para la selección del Dispersante, sin embargo pruebas de dispersabilidad las cuales prueban diferentes Dispersantes para una dispersión son las que más brindan información.

2.5.2. Clasificación de dispersantes

2.5.2.1 Dispersantes inorgánicos

Los dispersantes inorgánicos estabilizan las dispersiones por mecanismos de estabilización electrostática. Los dispersantes inorgánicos son sales de sodio, potasio ó amonio de ácidos inorgánicos débiles ó ácidos inorgánicos moderadamente débiles. Los productos comerciales son usualmente una mezcla de sales con diferentes pesos moleculares tales como polifosfatos $\text{NaO}(\text{PO}_3\text{Na})_n\text{Na}$, polisilicatos $\text{NaO}(\text{SiO}_3\text{Na}_2)_n\text{Na}$ y polialuminatos. La adsorción del dispersante sobre las partículas sólidas es muy esencial para su efectividad y también su efectividad incrementa con la densidad de carga del dispersante

2.5.2.2. Dispersantes orgánicos (dispersantes orgánicos con bajo peso molecular y oligomeros)

2.5.2.2.1. Dispersantes aniónicos

Los dispersantes orgánicos pueden ser aniónicos, catiónicos, no iónicos, poliméricos y de origen natural. Los dispersantes aniónicos se disocian en agua y forman un ión de carga negativa que se adsorbe sobre una partícula con el grupo hidrofílico orientado al agua. Como consecuencia la partícula adquiere una carga negativa que estabiliza la dispersión por repulsión electrostática entre las partículas. El dinaftilmetanodisulfonato de sodio, alquilbencenosulfonato lineal (LAS), dialquilsulfosuccinato de sodio, dodecil sulfato de sodio (SDS) y esteres fosfatos han sido aniónicos de bajo peso molecular en formulaciones industriales.

2.5.2.2.2. Dispersantes catiónicos

Los dispersantes catiónicos son efectivos en medios oleofílicos, de donde ellos son adsorbidos sobre partículas cargadas negativamente con una cola de hidrocarbon orientado al medio de dispersión. Una orientación similar del dispersante catiónico adsorbido en medios acuosos puede causar la floculación. El uso de los dispersantes catiónicos en dispersiones acuosas es limitado por interacciones con especies aniónicas también. Otros componentes en la dispersión, aditivos o especies extrañas pueden ser aniónicos. El alto precio y la sensibilidad del PH de los cationes son otra razón por preferir dispersantes aniónicos o no iónicos en dispersiones acuosas.

2.5.2.2.3. Dispersantes no iónicos

Los surfactantes no iónicos son muy efectivos como dispersantes y con varias ventajas. Su efectividad esta relacionado a la adsorción. La parte oleofílica de la molécula del dispersante es adsorbida sobre la superficie de la partícula y la cadena hidrofílica forma una funda hidratada alrededor de la partícula. Los más comunes dispersantes no iónicos son el alquilfenil etoxilato (APE), alcohol etoxilatos ó ácidos grasos oxietilatos.

2.5.2.2.4 Dispersantes poliméricos

Desde que la estabilización de las dispersiones esta relacionada con la adsorción del dispersante, los dispersantes poliméricos son más efectivos que los dispersantes de bajo peso molecular. Los dispersantes poliméricos pueden estabilizar las dispersiones por estabilización estérica y electroestérica, el mecanismo de estabilización depleción es el de menor importancia.

La efectividad de un dispersante polimérico depende de la adsorción del polímero sobre la superficie de la partícula y la estructura de la capa de superficie, además de

- a. El espesor de la capa de dispersante adsorbido.
- b. La conformación de la capa adsorbida.
- c. La movilidad de los segmentos del polímero saliente desde la superficie.
- d. La distribución de los grupos polares dentro de la capa de adsorción y la carga de superficie.
- e. Interacción del dispersante adsorbido con el medio de dispersión.

La figura 23 muestra posibles arreglos de un dispersante polimérico sobre la superficie de la partícula.

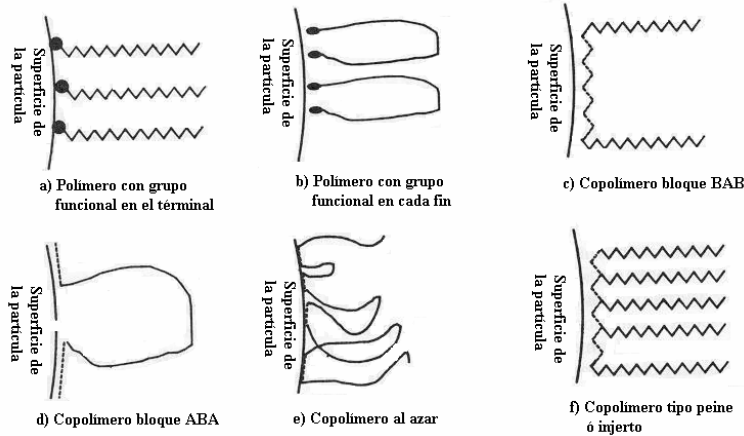


Figura 23. Posibles disposiciones de un dispersante polimérico sobre las superficies de las partículas (Kissa et al., 1999).

2.5.2.2.5. Dispersantes de origen natural

La lista de dispersantes basados sobre productos naturales incluye polímeros también con bajo peso molecular, tales como fosfolípidos por ejemplo lecitina y ácidos grasos por ejemplo el aceite de pescado.

Una variedad de polímeros originarios de recursos naturales renovables han sido usados como dispersante

1. Polisacáridos, derivados de celulosa, gomas naturales y productos derivados de goma natural
2. Productos fenólicos obtenidos de la madera por ejemplo: tanatos, ligninsulfonatos
3. Dispersantes de base proteicos. La caseína es un dispersante anfotérico de base natural proteínico, otro dispersante natural de base proteínico es la gelatina.

Los polisacáridos son un valioso recurso para los dispersantes naturales. El carboximetil celulosa es obtenido por la reacción de la celulosa en la presencia de hidróxido de sodio con el ácido cloroacético, y los tanatos son obtenidos de la madera caliente

2.6. Comportamiento de dispersión de partículas finas en suspensiones acuosas

2.6.1. Estabilidad de suspensiones de rutilo

Investigaciones realizadas por Hiroki Yutimoto y Roe Hoan Yoon describen que la teoría DLVO ha sido usado exitosamente para describir la estabilidad del rutilo sintético en suspensiones de solución de cloruro de sodio (NaCl) $2 \times 10^{-3} \text{M}$ y debajo de estas. A altas concentraciones la suspensión es más estable que lo previsto por la teoría. A

concentraciones por encima de 1 M, la suspensión es redispersada incluso en su punto isoeléctrico. De todo esto se presume que la estabilidad adicional es debido a la fuerza de hidratación secundaria asociada con los contraiones hidratados adsorbidos sobre el rutilo. En regla para explicar por la estabilidad incrementada de las suspensiones de rutilo en concentraciones altas de electrolito, la teoría DLVO ha sido extendida para incluir al término de la energía de hidratación. La energía de hidratación puede estar descrita por una función exponencial doble.

2.6.2. Estabilidad de suspensiones de sílice

Investigaciones realizadas con suspensiones acuosas de sílice exhiben una estabilidad irregular debido a las fuerzas de hidratación las cuales no se consideran en la teoría DLVO clásica. Para hallar las magnitudes de las energías de hidratación estas fueron estimadas usando la teoría DLVO extendida. Siendo los resultados obtenidos, que la fuerza de hidratación decrece con el incremento de la concentración de (NaCl) sugiriendo que esta es una propiedad inherente de la sílice como oponiéndose a las fuerzas de hidratación secundarias observadas con el rutilo y con la mica

2.7. Movilidad Electroforética y Potencial Zeta

2.7.1. Movilidad electroforética

Cuando una partícula se encuentra suspendida en un líquido, y esta sujeta a un campo eléctrico aplicado, la partícula acelera hasta alcanzar una velocidad terminal. En este punto la fricción viscosa del movimiento de la partícula a través del líquido iguala a la fuerza del campo eléctrico que actúa sobre la partícula. La velocidad terminal es alcanzada en micrómetros por segundos, luego la movilidad electroforética de una partícula (U) esta dado por unidades ($\mu\text{m}\cdot\text{cm}/\text{V}\cdot\text{s}$).

$$U = V/E \quad [24]$$

De donde:

V: es la velocidad terminal ($\mu\text{m}/\text{s}$) y

E: es el campo eléctrico aplicado (V/cm .)

La movilidad electroforética depende del pH, fuerza iónica, viscosidad, temperatura y la constante dieléctrica del líquido suspendido.

La movilidad electroforética esta medida en unidades de micrómetros por centímetros sobre voltios por segundos. En aquellas unidades las movilidades de los sistemas de las partículas comunes/ solvente, usualmente caen en el rango de -10 a +10 (Manual del Zetámetro Coulter-DELSA)

2.7.2. Potencial zeta

Un parámetro que puede ser deducido de la movilidad electroforética es el potencial zeta (ζ) de una partícula. El potencial zeta es el potencial eléctrico entre la solución y el plano cortante alrededor de la partícula. De la figura 24 se observa que el plano cortante es una esfera imaginaria alrededor de una partícula, en el cual, el solvente se mueve con la partícula cuando las partículas se mueven a través de la solución.

El potencial zeta tiene unidades de milivoltios (mV) y está dado por la ecuación [25].

$$\zeta = 4\pi\eta \frac{U}{\varepsilon} \quad [25]$$

La magnitud del potencial zeta está directamente correlacionado con la estabilidad coloidal.

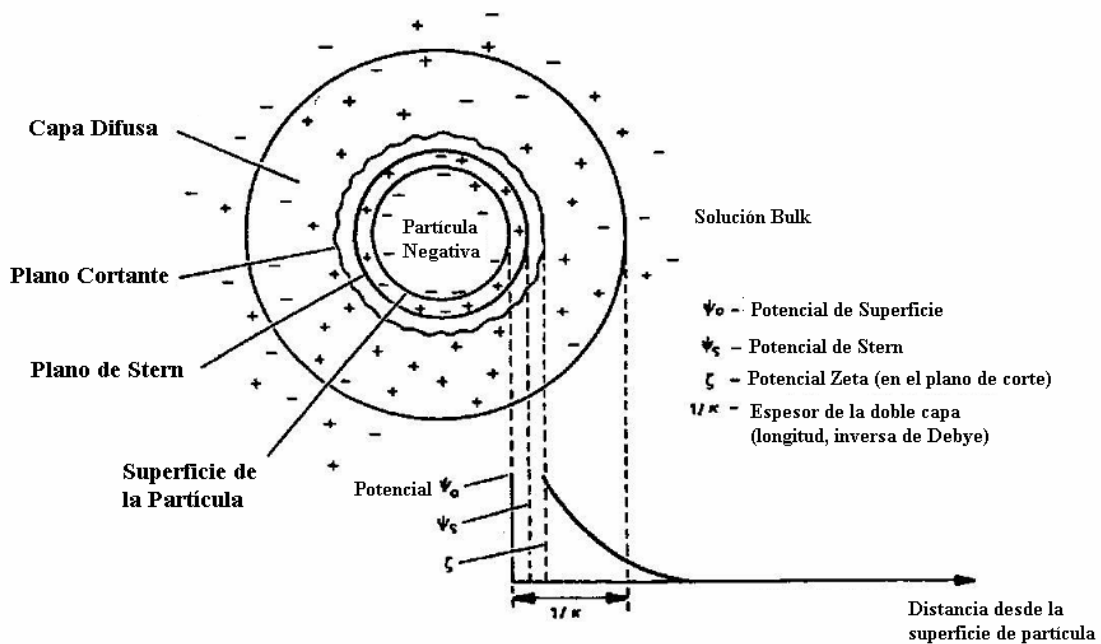


Figura 24. Potenciales asociados a coloides (Manual del Zetametro Coulter-DELSA).

El potencial zeta (ζ) está justamente cerca del potencial de Stern (ψ_δ), y en magnitud es definitivamente menor que el potencial en la superficie (ψ_0) tal como se muestra en la figura 25 (Hiemenz et al., 1997).

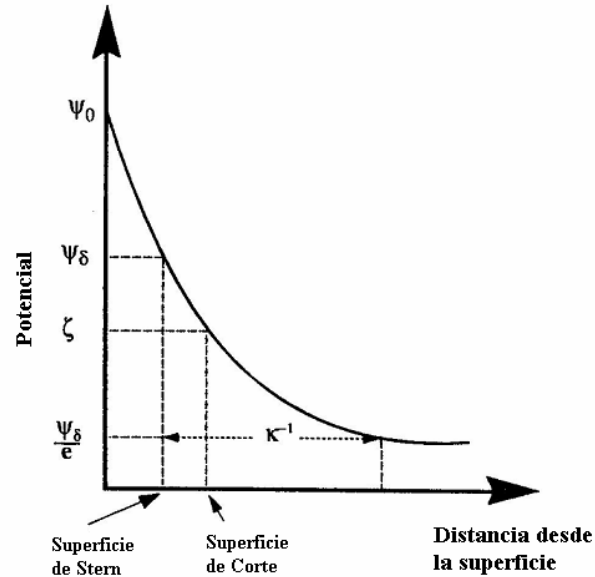


Figura 25. Magnitudes relativas de varios potenciales de interés (Hiemenz et al., 1997).

2.7.3. Fenómenos de electrocinética

La palabra Electrocinética implica la combinación de los efectos de movimiento y fenómeno eléctrico. Hay cuatro fenómenos que están globalmente agrupados bajo el término del Fenómeno de Electrocinética, y estos son:

2.7.3.1. Electroforesis

Está referido al movimiento de una partícula (y cualquier material adjuntado a la superficie de la partícula) hacia un líquido relativamente estacionario, bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado.

2.7.3.2. Electroósmosis

Aquí, el líquido (una solución electrolito) se mueve pasando por una superficie cargada bajo la influencia de un campo eléctrico. Así, la Electroósmosis es el complemento de la Electroforesis. La presión necesaria para balancear el flujo electroosmótico es conocida como presión electroosmótica

2.7.3.3. Potencial de flujo

Éste es una consecuencia del campo eléctrico creado cuando un líquido (un electrolito) es forzado para fluir pasando por una superficie cargada. La situación aquí es lo contrario de la Electroósmosis.

2.7.3.4. Potencial de sedimentación

Éste es debido al campo eléctrico creado por partículas cargadas sedimentando en un líquido. Ésta situación es lo contrario de la Electroforesis.

2.7.4. Ecuación de Helmholtz-Smoluchowski

La movilidad electroforética (U) puede ser relacionada con el potencial zeta (ζ) a través de la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski para dobles capas eléctricas delgadas, tal como se expresa en la fórmula [25]:

De donde:

U : es la movilidad electroforética.

ζ : es el potencial zeta.

η : es la viscosidad de la solución.

ϵ : es la Constante Dieléctrica.

Luego, para cualquier situación ya sea teniendo dobles capas eléctricas delgadas ó gruesas, la ecuación mencionada puede llegar a ser escrita así:

$$U = C\epsilon\zeta / \eta \quad [26]$$

De donde C es una constante con un valor numérico que depende de la magnitud del producto entre el parámetro de Debye Huckel (κ) y el radio de la partícula (R_s).

Para $\kappa R_s < 0.1$, $C = 2/3$ (Capa eléctrica gruesa)

Para $\kappa R_s > 100$, $C = 1$ (Capa eléctrica delgada)

2.8. Reología de las Dispersiones

2.8.1. Que es reología

La Reología es la ciencia que estudia el comportamiento del fluido de las sustancias isotrópicas ó mezclas de estas. Esto describe la deformación de compuestos, los cuales pueden ser sólidos ó fluidos (líquidos y gases) por el esfuerzo a través de la aplicación de fuerzas externas (Dobias et al., 1999).

También de acuerdo a Hiemenz, el estudio del fluido y la deformación de los materiales son conocidos como Reología. La Reología es un término que fue acuñado por el profesor E.C.Bingham del colegio Lafayette en Indiana en 1929, en consulta con un colega del departamento de obras clásicas. La palabra Reología proviene de la raíz griega Rheos que significa fluido ó corriente (Barnes et al. 1989).

2.8.2. La teoría de Einstein “Viscosidad de las dispersiones”

En 1906 Albert Einstein (Premio Nóbel, 1921) publicó su primera derivación de una expresión para la viscosidad de una dispersión diluida de partículas sólidas esféricas. La teoría inicial tuvo errores que fueron corregidos en un siguiente escrito que apareció en

1911. El error mencionado no tendría ninguna interferencia para la histórica existencia de esta teoría (Hiemenz et al., 1997).

La ecuación de Einstein de viscosidad de dispersiones esta representada por la siguiente ecuación:

$$\frac{\eta}{\eta_o} = 1 + 2.5\phi + \dots \quad [27]$$

De donde:

η : Es la viscosidad del medio líquido conteniendo las partículas esféricas

η_o : Es la viscosidad del medio líquido puro y

ϕ : Es la fracción de volumen de las partículas con respecto al medio líquido

2.8.3. Pruebas experimentales de la teoría de Einstein

La ecuación de Einstein es una de aquellas agradables sorpresas que ocasionalmente emergen de las teorías complejas, una simple remarcable relación entre variables, en este caso la viscosidad de una dispersión y la fracción de volumen de las esferas dispersas.

Una gran cantidad de asunciones restrictivas son hechas en el curso de la derivación de este resultado, pero las 2 más importantes son:

- Que las partículas son esferas sólidas y
- Que su concentración es pequeña

Aquellas condiciones son relativamente fáciles para encontrar experimentalmente la ecuación [27] habiendo sido probada en numerosos estudios. La figura 26 es un ejemplo de la clase de verificación que ha sido obtenida.

En el trabajo resumido en la figura, una variedad de sistemas de modelos fueron investigados usando viscosímetros cilíndricos concéntricos y de capilar. La línea sólida en la figura es la predicción de la Ecuación de Einstein, el acuerdo entre la teoría y lo experimental es visto que esta muy claro.

Notar que la ecuación de Einstein igualmente es buena sin importar el tamaño de las esferas que se utilizo en la figura 26, esta conclusión ha sido verificada para partículas tan pequeñas como moléculas individuales y tan grandes como granos de arena. Puede ser también notado que los experimentos de esta clase son llevados en soluciones de electrolitos ó mezcla de solventes con densidades igual a aquellas de las partículas dispersadas y que las esferas no sedimentan bajo la influencia de la gravedad.

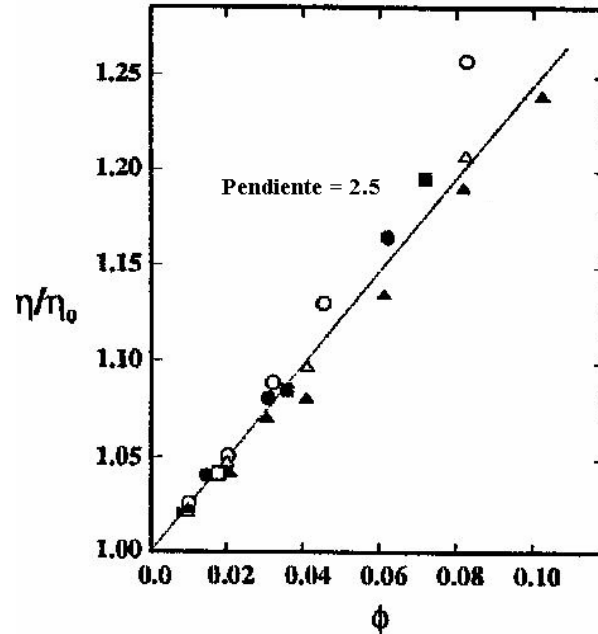


Figura 26. Verificación experimental de la ley de Einstein de viscosidad para partículas esféricas de diferentes tamaños (los cuadrados son para partículas de levadura $R_s = 2.5\mu\text{m}$, los círculos son hongos $R_s = 4.0\mu\text{m}$, triángulos son esferas de cristal $R_s = 80\mu\text{m}$). Los símbolos abiertos representan mediciones en viscosímetros cilíndricos concéntricos y los símbolos cerrados representan medidas de viscosímetros capilares (Hiemenz et al., 1997).

La simplicidad de la ecuación de Einstein hace esto relativamente fácil para las pruebas, pero también limitada por la utilidad algo agudamente. Con tan pocas variables envueltas las cantidades que se pueden evaluar por la ecuación [27] son pocas. La viscosidad es una cantidad medible del cual intentamos extraer información acerca de la dispersión (Hiemenz et al., 1997).

2.8.4. Cálculo del espesor de la película de solvatación

De acuerdo a la teoría de Einstein, acerca de la viscosidad de una dispersión, este nos dice que la viscosidad de una dispersión diluida de esferas sólidas puede ser aproximadamente expresada por la ecuación [27].

De donde η y η_0 son las viscosidades de la dispersión sólida y del líquido puro respectivamente y ϕ es la fracción de volumen de las partículas.

Asumiendo que la viscosidad de las partículas sólidas humedecidas por un líquido obedece a la teoría de Einstein, si el volumen de la película de solvatación es tomada dentro de la fracción de volumen se puede determinar el espesor de la película de solvatación (J. Ren, S. Song).

La figura 27 representa esquemáticamente una esfera sólida humedecida por un líquido

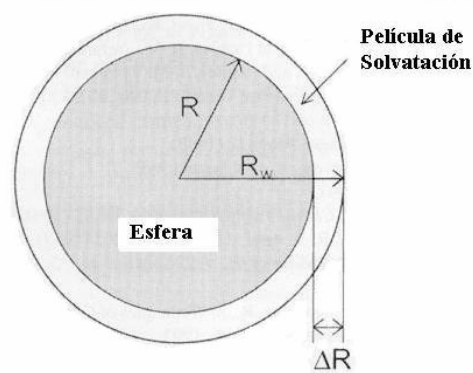


Figura 27. Representación esquemática de una partícula esférica humedecida por un líquido (J. Ren y S. Song).

De la figura 27 se observa que el volumen de las esferas humedecidas por un líquido (V_w) es la suma de los volúmenes de las esferas sólidas (V_1) y de las películas de solvatación formada alrededor de las esferas (V_2), esto es expresado por:

$$V_w = V_1 + V_2 \quad [28]$$

También de la figura 27 los radios de las esferas sólidas humedecidas por un líquido (R_w), esta dado por:

$$R_w = R + \Delta R \quad [29]$$

De donde R es el radio de las esferas sólidas y ΔR son el espesor de las películas de solvatación.

Luego si la suspensión contiene n esferas sólidas, se puede escribir el volumen de las esferas como:

$$V_1 = \frac{4}{3} \pi R^3 n \quad [30]$$

Y el volumen de las películas de solvatación sobre las esferas sería:

$$V_2 = \frac{4}{3} \pi (R_w^3 - R^3) n \quad [31]$$

Luego este volumen de las películas de solvatación quedaría:

$$V_2 = \frac{4}{3} \pi [(R + \Delta R)^3 - R^3] n \quad [32]$$

$$V_2 = \frac{4}{3} \pi R^3 \left[3 \left(\frac{\Delta R}{R} \right) + 3 \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2 + \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^3 \right] n \quad [33]$$

Finalmente usando la ecuación [28] tenemos:

$$V_w = V_1 \left[1 + \frac{\Delta R}{R} \right]^3 \quad [34]$$

Ahora las fracciones de volumen de las esferas sólidas (ϕ) y humedecidas por un líquido (ϕ_w) pueden ser expresadas por:

$$\phi = \frac{V_1}{V} \quad [35]$$

$$\phi_w = \frac{V_w}{V} \quad [36]$$

De donde V es el volumen de la suspensión, luego se obtiene:

$$\phi_w = \phi \left[1 + \frac{\Delta R}{R} \right]^3 \quad [37]$$

Si la fracción de volumen de las partículas humedecidas por un líquido (ϕ_w) es usada en la teoría de Einstein quedaría:

$$\frac{\eta}{\eta_o} = 1 + 2.5 \left(1 + \frac{\Delta R}{R} \right)^3 \phi \quad [38]$$

Asumiendo que

$$k = 2.5 \left(1 + \frac{\Delta R}{R} \right)^3 \quad [39]$$

Tenemos:

$$\frac{\eta}{\eta_o} = 1 + k\phi \quad [40]$$

De donde k es la pendiente de la línea η/η_o en función de ϕ , se puede decir además que si no existe película de solvatación luego tenemos $\Delta R = 0$ de ahí $k = 2.5$, luego la ecuación regresa a la ecuación de Einstein.

Despejando queda:

$$k = 2.5 \left(1 + \frac{\Delta R}{R} \right)^3 \rightarrow \sqrt[3]{(0.4k)} = 1 + \frac{\Delta R}{R} \quad [41]$$

Luego:

$$\Delta R = R(\sqrt[3]{0.4K} - 1) \quad [42]$$

Finalmente mediante la ecuación [42] se puede calcular el espesor de la película de solvatación.

3. EXPERIMENTACIÓN

3.1. Materiales

3.1.1. Muestras de partículas

La tabla II presenta las muestras de partículas que se utilizaron en la investigación.

Para el mineral de galena se tuvo que realizar previamente una molienda para llevarlo a un tamaño de partícula adecuado (< 5 micrómetros) para las pruebas, mientras que para las demás partículas no fue necesaria su reducción de tamaño, debido a que estas tenían la granulometría apropiada para las pruebas de dispersión.

Tabla II. Partículas utilizadas en la investigación

Materiales	Formula Química	Compañía	Origen	Tamaño de partículas
Dióxido de Titanio	TiO ₂	Du Pont	Reactivo	$< 1 \mu\text{m}$
Sílice	SiO ₂	ALDRICH	Reactivo	Entre (0.5-10) μm
Grafito	C	ALDRICH	Reactivo	$< 20 \mu\text{m}$
Galena	PbS	Mina Naica	Mineral natural	$< 5 \mu\text{m}$
Sílice (Fumed)	SiO ₂	ALDRICH	Reactivo	14 nm

3.1.2. Agua

En toda la experimentación se utilizó agua desionizada con una resistividad de 17.5 a 17.8 M Ω -cm. Para obtener esta agua se utilizó un destilador de marca FELISA modelo FE-393 y un desionizador marca BARNSTEAD modelo E pure D4641 con cartuchos de resinas de intercambio iónico y carbón activado.

3.1.3. Reactivos químicos

La tabla III y la figura 28 presentan los reactivos químicos utilizados en las pruebas de dispersión.



Figura 28. Reactivos químicos utilizados en la investigación.

Tabla III. Reactivos químicos usados en la investigación.

Reactivos	Fórmulas	Compañía	Aplicación	Presentación
Hexametáfosfato de sodio	$(\text{NaPO}_3)_6$	J.T.Baker	Dispersante.	crisales
Ácido tánico	$\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$	ALDRICH	Dispersante.	polvo
Meta-silicato de sodio 9 hidratado	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	J.T.Baker	Dispersante.	crisales
Silicato de sodio	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	J.T.Baker	Dispersante.	solución
Amina (Kao-Amin)	R-NH_2	Quimi-Kao	Dispersante.	polvo
Hidróxido de sodio	NaOH	Caledon	Regulador de pH.	pelets
Ácido clorhídrico	HCl	J.T.Baker	Regulador de pH.	solución
Alcohol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	Farmaceutica	Medio de dispersión.	liquido
Keroseno	Mezcla de hidrocarburos	J.T.Baker	Medio de dispersión.	liquido
Alcohol Etilico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Fermont	Medio de dispersión.	liquido
Cloruro de Sodio	NaCl	J.T.Baker	Electrolito	Cristales
Cloruro de Aluminio	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Productos Químicos	Electrolito	Cristales

3.1.4. Equipos

3.1.4.1. Equipo de ultrasonido

Se utilizo el equipo de ultrasonido BRANSON 2510, cuyo uso, permite obtener en las suspensiones preparadas una distribución homogénea de las partículas dispersándolas. La figura 29 muestra este equipo, el cual tiene un simple manejo de operación, pues solo se debe de programar el tiempo necesario en el cual se desee que se dispersen bien las partículas.



Figura 29. Equipo de ultrasonido BRANSON 2510.

3.1.4.2. Equipo de agitación magnética

Se utilizó el agitador magnético, cuya marca es JENWAY modelo 1103, el uso que se adquirió de este equipo fue para agitar la suspensión sólido-líquido mediante una propela incluida dentro del vaso, el cual contenía la suspensión preparada, la agitación se realizó mediante las rpm que proporciona el equipo. Al igual que el anterior equipo, su operación es simple, solo se debe regular la velocidad de agitación que se desea (rpm). La figura 30 muestra el agitador magnético utilizado en las pruebas de investigación.



Figura.30. Equipo de agitación magnética JENWAY 1103.

3.1.4.3. pH-metro

Este equipo proporciona el valor de pH de las soluciones y/o suspensiones, siendo la marca del equipo Thermo ORION. Su forma de medir el pH es mediante un electrodo el cual se sumerge en la suspensión sólido-líquido a medir, dando el valor de pH de una forma rápida, también es importante mencionar que este equipo debe calibrarse mediante soluciones buffer de valores de pH 4,7 y 10.

La figura 31 nos muestra el pHmetro utilizado en las pruebas de experimentación.



Figura 31. pHmetro Thermo ORION.

3.1.4.4. Conductímetro

Este equipo proporciona el valor de la conductividad de las soluciones y/o suspensiones, siendo la marca del equipo OAKTON. Su forma de medir la conductividad es mediante un electrodo el cual se sumerge en la suspensión sólido-líquido a medir, dando el valor de la conductividad de una forma rápida (en: μS , mS).

Al igual que el pHmetro es importante mencionar que este equipo debe calibrarse mediante una solución estándar de conductividad ó agua desionizada, la figura 32 nos muestra el conductímetro utilizado en las pruebas de experimentación.



Figura 32. Conductímetro OAKTON.

3.1.4.5. Espectrofotómetro

El equipo de la figura 33 es el espectrofotómetro modelo Spectronic 20 cuya marca es Bausch & Lomb, el cual permite medir la cantidad de luz visible absorbida por una solución coloreada. Esta cantidad puede ser leída como el % de transmitancia (la razón de la intensidad de luz pasante a través de la muestra, a la intensidad de luz incidente sobre la muestra, multiplicado por 100%) ó absorbancia (logaritmo de la transmitancia) de la suspensión sólido-líquido a medir. Su manejo de este equipo es simple pues se debe primeramente:

- Encender el equipo y dejarlo calentar por unos 15 minutos.
- Luego fijar en cero el valor de transmitancia mediante un control regulador.
- Seleccionar la longitud de onda de trabajo λ (nm).
- Colocar en un tubo de ensayo la muestra solución patrón (blanco).
- Llevar hasta 100% el % de transmitancia.
- Insertar luego el tubo de ensayo pero con la muestra a medir.
- Finalmente medir el % de transmitancia ó absorbancia a cada intervalo de tiempo.



Figura 33. Espectrofotómetro Spectronic 20 Bausch & Lomb.

3.1.4.6. Analizador de tamaño de partículas

En muchos métodos de medición de tamaño de partículas, una difracción de rayos láser tiene características distintivas tales como una operación simplificada, una excelente capacidad de repetición y un tiempo de medición corto. La difracción de rayos láser es usada ampliamente en investigación y desarrollo, así también como en trabajos de rutina.

El equipo “Shimadzu” modelo SALD-1100 es un analizador de tamaño de partículas, el cual opera mediante la difracción de rayos láser, dando el análisis granulométrico de la suspensión sólido-líquido a determinar, la figura 34 nos presenta al equipo Shimadzu mencionado.



Figura 34. Analizador de Tamaño de partículas Shimadzu.

Este equipo incluye un ultrasonido, un agitador magnético y un muestreador con una bomba de recirculación. Es posible tomar mediciones mientras que una suspensión es introducida dentro de la celda. Los resultados de estas, son impresos automáticamente dentro de 3 minutos después de que la medición es iniciada.

El SALD-1100 consiste de una unidad que realiza la medición (incluyendo el sistema óptico), una unidad de control, y una unidad para colocar la muestra.

3.1.4.7. Zetametro

El equipo Coulter DELSA 440 (Zetametro), es un instrumento analítico que mide la distribución de la movilidad electroforética y desde luego permite dar los valores de potencial zeta de las partículas y coloides ($0.02\text{-}30\ \mu\text{m}$ en diámetro) en una suspensión líquida, utilizando el velocímetro Doppler Láser.

La Dispersión de Luz Electroforética (ELS) es un método de medida que combina 2 tecnologías: la electroforesis (una técnica que caracteriza a las partículas por su movimiento mediante un campo eléctrico aplicado) y el velocímetro Doppler láser (un método para medir la velocidad de las partículas por análisis del movimiento Doppler de luz dispersa). La figura 35 presenta el Zetametro con el cual se obtuvo las mediciones del potencial zeta para cada partícula.



Figura 35. Zetametro Coulter DELSA 440.

3.1.4.8. Reómetro

El Rheolab MC 1 es un reómetro cilíndrico concéntrico rotacional que permite medir la viscosidad de los fluidos, para ello este equipo consta de un Software que proporciona una serie completa de análisis, gráficos entre otros. Aparte de la viscosidad, el equipo puede proporcionar la medición de temperatura, torque, viscosidad cinemática, velocidad de corte, entre otros. La figura 36 presenta el Reómetro en que se midió las viscosidades de los líquidos y dispersiones.



Figura 36. Reómetro Rheolab MC1.

3.1.4.9. Equipo recubridor fino de probetas “Ion Sputter”

Para observar en las partículas de rutilo y sílice sus formas y sus tamaños se tuvo que recubrir las muestras con oro bajo vacío, para ello se utilizó el equipo recubridor con oro Ion Sputter modelo JFC-1100 cuya marca es JEOL, el cual es un equipo sencillo de utilizar.

La figura 37 muestra el equipo a mención. Las muestras se montaron en portamuestras de aluminio, con cinta adhesiva de doble faz de carbono y se metalizó con oro bajo vacío con un metalizador Jeol JFC 1100 (fine coat ion sputter), para ello se realizó lo siguiente:

- Se abre la campana del equipo Ion Sputter, se limpia por los bordes de esta y de la base que lo soporta.
- Se coloca en el interior de la campana las portamuestras de aluminio conteniendo en cada una las partículas.
- De ahí se cierra la campana.
- Se enciende el equipo y se deja esperar unos minutos.
- Luego se coloca el control de vacío en máximo, y la posición de corriente (HV) en DC.
- De ahí se sube el control de HV (Alto voltaje) lentamente hasta que la lectura llegue a 1.2 KV, simultáneamente cuando se sube este control la aguja del amperaje no deberá de pasar los 5 mA (Si supera los 5 mA se le dará mas tiempo de vacío).
- De ahí dejar que transcurra entre 4 a 5 minutos de recubrimiento con oro sobre las portamuestras de aluminio.
- Finalmente se regresa a mínimo el control de alto voltaje y del vacío, y se apaga el voltaje y el equipo.
- Inmediatamente se retira las portamuestras conteniendo las partículas ya recubiertas con oro.



Figura 37. Recubridor de probetas con Oro JEOL-ion sputter.

3.1.4.10. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

El Microscopio Electrónico de Barrido de marca Phillips XL 30 / Series XL, nos puede brindar información muy valiosa entre las que se encuentra la topografía y la composición química de las muestras, lo cual para ello este cuenta con las siguientes señales:

- Electrones Secundarios “SE” (brinda información topográfica de la muestra).
- Electrones Retrodispersos “BSE” (brinda información de la composición de la muestra por contraste de fases).
- Rayos X “RX” (brinda información de la composición química), el cual cuenta con 2 técnicas auxiliares, las cuales son:

Espectrometría de fluorescencia de rayos X por energía dispersa “EDX”

Espectrometría de fluorescencia de rayos X por longitud de onda “WDX”

La figura 38 muestra el microscopio electrónico de barrido Phillips series XL 30, en ella se puede observar la cámara donde se introduce la muestra y la pantalla en donde se observa la topografía de la muestra.

En el uso de este equipo los parámetros más importantes a variar son los siguientes:

- 1) Voltaje de aceleración (el más importante)
- 2) Corriente en la muestra
- 3) Profundidad de campo
- 4) Distancia de trabajo

Las condiciones que deben de tener las muestras para poder utilizar el microscopio son básicamente 3. La muestra debe ser:

- Sólida.
- Conductora (Si no son, se les vuelve con recubrimiento de Oro ó Carbón) y

- Que no tenga humedad.

Encendido del microscopio electrónico de barrido

Para encender el microscopio, se tiene que realizar los siguientes pasos, de acuerdo al siguiente orden:

- 1) Encender la bomba de agua.
- 2) Encender el interruptor general de corriente ubicado en la sala del microscopio.
- 3) Abrir la válvula de tanque de nitrógeno líquido N_2 y mantener la presión a un valor menor ó igual de 10 PSI.
- 4) Observar que el manómetro (indicador de la presión de la compresora) ubicado dentro del cuarto del microscopio este en 62 PSI aproximadamente
- 5) Encender el regulador de corriente que alimenta al microscopio electrónico.
- 6) Encender el interruptor general del microscopio.
- 7) Encender el monitor de la computadora, de ahí cuando salen los iconos en la pantalla entrar al programa del microscopio y dar un tecleo en el icono llamado set gun (ok).
- 8) Esperar que diga la palabra calentamiento, y tomar unos 25 minutos de tiempo para el calentamiento del sistema.
- 9) Usar guantes para ver el nivel de nitrógeno líquido, y adicionar 4 vasos de N_2 al microscopio.
- 10) Una vez que esta encendido el monitor y que salio el icono del microscopio electrónico de barrido, teclear en ventilar.
- 11) Luego ingresar la muestra y colocarla a la altura adecuada de acuerdo a la medida dada por el estándar de metal, finalmente cerrar la puerta del microscopio.
- 12) Ir de ahí al icono de bombeo y presionarlo
- 13) Encender el voltaje (alta tensión)
- 14) Esperar a que salga pre-vació y de ahí vació ok.
- 15) Ingresar el voltaje adecuado. (rango desde 0 kV hasta 30 kV)
- 16) Finalmente recurrir a lo que se desea: observación de la topografía (electrones secundarios) ó conocer la composición química (electrones retrodispersos)



Figura 38. Microscopio Electrónico de Barrido Phillips XL 30.

3.2. Procedimiento Experimental

3.2.1. Caracterización de las partículas

3.2.1.1 Composición química por Análisis químico y Difracción de rayos X

3.2.1.1.1 Composición química por análisis químico

A partir de una muestra representativa (1 - 2 g.) se determino la composición química y pureza de cada una de las 4 muestras de estudio, esto a partir de un análisis químico. Las muestras analizadas fueron de sílice, grafito, galena y rutilo.

3.2.1.1.2 Composición química por difracción de rayos X

Otra forma que se empleo para determinar la composición química de cada una de las partículas sólidas fue mediante el análisis por difracción de rayos X (DRX), para ello se proporciono una cantidad pequeña de cada muestra al laboratorio de análisis de muestras por Difracción de rayos X, llevándose a cabo mediante la colocación de una porción de muestra finamente molida y homogenizada en un portamuestra de aluminio y empleando un Difractómetro de marca Rigaku DMAX 2200 con una radiación K_{α} de Cobre. La identificación de las fases minerales se realizo mediante un programa que permite la comparación del Difractograma generado para cada una de las muestras con los patrones de difracción estándares de las fases de mineral.

Las variables que se obtienen en un patrón de difracción son la posición de los picos, que esta representado por el espacio interplanar (d) ó 2θ y la intensidad relativa de los picos.

3.2.1.2 Observación en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

Con la finalidad de poder observar las formas y tamaños de algunas de las partículas se utilizo el microscopio electrónico de barrido de marca Phillips cuyo modelo es Series XL 30, el cual esta equipado con un espectrómetro de rayos X por energía dispersa EDAX DX 460.

Las muestras fueron colocadas en varias portamuestras de aluminio, las cuales fueron previamente cubiertas las bases de cada una con cinta de carbono (conductor), luego que las portamuestras se cubrieron con la cinta, de ahí se colocaron las distintas muestras para que finalmente estas sean recubiertas con oro utilizando el recubridor de oro ion sputter. Las muestras fueron observadas bajo la modalidad de electrones secundarios (SE, por sus siglas en ingles), empleando un voltaje de aceleración del haz de electrones de 12 Kv, además, se realizaron análisis químicos cualitativos y cuantitativos por espectrometría de rayos X (EDAX) para corroborar la identificación de las partículas de mineral.

3.2.2. Preparación de las suspensiones

Para la preparación de las suspensiones de sílice, galena, rutilo y grafito se procedió de la siguiente manera:

- Se preparo una pulpa de 1% en peso, para esto generalmente se peso 1 g del mineral.
- Se coloco 100 ml de agua desionizada en un vaso de precipitado de 200 ml.
- Se introduce el mineral previamente pesado dentro de los 100 ml de agua desionizada y luego se cubre la parte superior del vaso de precipitado utilizando papel aluminio ó plástico.
- De ahí se introduce el vaso de precipitado dentro del equipo de ultrasonido BRANSON 2510 para la realización de la dispersión, siendo las condiciones permanencia del vaso en el equipo entre 5-10 minutos.
- Finalmente, luego de los 5 minutos de dispersión, se procedió a retirar el vaso de la cámara de ultrasonido para ingresarle al vaso, una propela magnética y realizar su agitación utilizando el equipo de agitación magnética JENWAY 1103, siendo el tiempo de permanencia de 10 minutos con una velocidad de agitación constante de 200 rpm.
- De esta forma se prepararon la mayoría de las suspensiones para los diferentes sólidos (En algunas se cambio la concentración de 1%).

3.2.3. Variación del pH y adición de agentes químicos

Una vez que la pulpa se encuentra en la etapa final de dispersión (en el agitador magnético JENWAY 1103), se varía el pH (ó se adiciona un agente químico a una condición previamente establecida) utilizando el ácido clorhídrico (0.1N) ó el hidróxido de sodio (0.1N). Las mediciones de pH se realizaron utilizando un pHmetro de marca Termo ORION.

3.2.4. Tamaño individual de partícula

A la suspensión preparada para cada mineral (sin variar su pH), los últimos 8 minutos (estancia en el agitador magnético) se le acondiciona con 1% en peso de dispersante hexametáfosfato de sodio (NaPO_3)₆. Esto con la finalidad de poder determinar el tamaño de partícula individual F_{80} , el cual nos servirá de patrón para saber cual es el efecto (si hay dispersión ó agregación) cuando se varia el pH ó cuando se agrega cierto agente químico (dispersantes, entre otros.)

3.2.5. Análisis de las dispersiones mediante la medición del tamaño de partícula

Este tipo de mediciones se realizaron para los minerales de sílice, galena y grafito. Una vez que se tiene la dispersión a un pH establecido (ó con la adición de un reactivo químico),

luego de los 10 minutos totales de agitación magnética, se procedió a medir el tamaño de partícula F_{80} de la dispersión, para ello se utilizó el analizador de tamaño de partícula por difracción de rayos láser Shimadzu.

Para lo cual inicialmente se enciende el equipo, luego se ingresa los datos correspondientes a la dispersión (por ejemplo nombre del mineral, valor de pH a analizar, rangos de tamaños de partícula de interés, rangos de % de peso acumulado pasante, etc). Luego que se ingresaron los datos, dentro de un vaso pequeño propio del shimadzu que contiene el medio líquido de la suspensión, se agregan unos cuantos ml de la suspensión preparada, terminando de añadir cuando en la pantalla del shimadzu se alcanza un valor de aproximadamente 0.2 en el valor de absorbancia. Finalmente se adquiere en el papel impreso el valor de F_{80} del mineral, correspondiente para cada valor de pH. De esta forma se realizaron muchas mediciones para construir la gráfica Tamaño de partícula (F_{80}) en función del pH.

3.2.6. Análisis de las dispersiones mediante la medición de transmitancia

Este tipo de análisis se realizó para los minerales grafito y rutilo, utilizando el equipo Espectrofotómetro “Spectronic 20”, esto debido que cuando se realizaron las mediciones del tamaño de partícula utilizando el equipo Shimadzu sucedieron algunas complicaciones para poder determinar el valor del (F_{80}), luego se decidió aplicar otra técnica tal como la medición del % transmitancia.

Una vez que se tiene la dispersión a un valor de pH establecido (ó con la adición de un agente químico) y se tiene encendido el espectrofotómetro (previamente calibrado) colocamos parte de la dispersión dentro de un tubo de ensayo apropiado para el equipo Spectronic 20 hasta un nivel indicado, para que de ahí se comience a medir el % de transmitancia a cada intervalo de tiempo requerido. Todas las mediciones se realizaron teniendo como valor en el espectrofotómetro una longitud de onda (λ) de 520 nm. Finalmente se construye la grafica % de transmitancia en función del tiempo.

3.2.7. Medición del potencial zeta de las partículas (sílice, rutilo y grafito)

Para las mediciones del potencial zeta de las partículas de sílice, rutilo y grafito se realizó los siguientes pasos:

- Primeramente se preparo 1 litro de solución de electrolito cloruro de sodio (NaCl) a una concentración 0.01M, conteniendo además la solución un porcentaje de 0.01% (relación peso/volumen) de las partículas a medir su potencial.
- Se acondiciona la solución mediante agitación magnética, dejándola por un tiempo de 24 horas.
- Después de las 24 horas, la solución se reparte en 2 cantidades iguales, en vasos de precipitado de 0.5 litros cada uno.

Lo anterior se realizó con la finalidad que la primera parte (0.5 litros) se acondicione solo agregando gotas de ácido clorhídrico y la parte restante agregando solo gotas de hidróxido de sodio, estos reactivos se tuvieron como reguladores del pH a medir.

- Del primer vaso de 0.5 litros se mide el pH inicial (sin agregar ácido, ni base) y se extrae una pequeña cantidad de esta solución ($\cong 1\text{ml}$) para ingresarla a la celda del zetámetro Coulter, finalmente se procede a medir el potencial zeta.
- Luego del mismo vaso de 0.5 litros con la cantidad sobrante de solución se comienza a añadir gotas de ácido clorhídrico regulando el segundo valor de pH que se desee medir el potencial zeta, dejando que se estabilice el pH por medio de agitación magnética por un tiempo de 30 minutos.
- Luego de los 30 minutos se mide el pH el cual será el valor final a tomar en que se medirá el potencial zeta, tomando luego muestra de esta solución para ingresarla a la celda para la medición del potencial zeta.
- Así sucesivamente se va realizando, es decir se va acidificando y acondicionando la pulpa para medir los potenciales a diferentes valores de pH.

De la misma forma se realizó con el otro vaso pero ahora agregando el hidróxido de sodio.

Cabe resaltar que las mediciones de potencial zeta para un mismo pH fueron hechas varias veces.

3.2.8. Medición del potencial zeta de las partículas (sílice, rutilo y grafito) con adición de diferentes dispersantes (hexametáfosfato de sodio, metasilicato de sodio, ácido tánico)

La preparación se realizó de la misma forma que el paso anterior mencionado, solo que ahora se llevo toda la solución electrolito con las partículas a un pH definido (generalmente donde se encontró el punto isoeléctrico del mineral) por las 24 horas de acondicionamiento, para luego de terminar, colocar 200 ml de esta solución en un vaso de precipitado y agregar la concentración del dispersante dejándolo 30 minutos que se acondicione por medio de agitación magnética para al final tomar $\cong 1\text{ ml}$ de la solución y medir así su potencial zeta.

Se realizó esto a diferentes concentraciones de dispersante tomando para cada uno 200 ml de la solución inicial preparada.

3.2.9. Medición de viscosidad, conductividad y pH de dispersiones de sílice nanométrico en medio de diferentes electrolitos (NaCl , AlCl_3)

Utilizando la ecuación de Einstein de acuerdo con la teoría de viscosidad de dispersiones se puede calcular el espesor de la película de solvatación sobre una partícula esférica, si es que esta se forma (ecuación 42) por lo tanto ese es el objetivo de estas pruebas. Para las pruebas de reometría se contó con partículas esféricas de sílice nanométrico ($\cong 14\text{nm}$) y como

medios de dispersión soluciones de diferentes electrolitos (NaCl y AlCl_3) tal como muestra la figura 39.



Figura 39. Reactivos usados en las pruebas de Reometría.

El procedimiento experimental consistió en lo siguiente:

- Inicialmente se pesaron diferentes fracciones de volumen ($\phi_v \cong$ de 5 a 6 valores) de partículas sólidas de sílice nanométrico, añadiendo cada fracción a distintos matraces volumétricos de 100 ml de capacidad cada uno, estando limpios y vacíos estos.
- Luego se preparo 1 litro de solución electrolito (utilizando agua desionizada) a una concentración establecida (0.2mol/l, 0.5mol/l, 0.8mol/l y 1mol/l), dejando que se agite por un tiempo de |1 hora.
- Se coloca en cada matraz conteniendo las ϕ_v de sílice 100 ml de la solución electrolito, agitándolos manualmente al inicio (1 minuto) y dejándolos en reposo por 24 horas.
- Se lleva luego cada matraz a una agitación por acción magnética durante 5 horas, como se muestra la figura 40.



Figura 40. Matraces volumétricos conteniendo diferentes fracciones de volumen de sílice estando en suspensión de un electrolito a una concentración definida.

Finalmente se procede a realizar las mediciones de viscosidad tanto de la solución electrolito sin sílice, como de las suspensiones sílice-solución electrolito.

Medición de la viscosidad en el reómetro Rheolab

- Luego de las 5 horas de agitación, se coloca una cantidad de solución electrolito ó de la suspensión ($\cong 20$ ml) dentro del vaso cilíndrico concéntrico del reómetro tal como se presenta en la figura 41.
- Se prende el reómetro y el equipo de baño de agua de marca Julabo F25 que controla la temperatura a la que se decide medir la viscosidad
- Se prende la computadora y se dirige hacia el icono del software rheolab US200.
- Se tecléa el icono y de ahí se dirige hacia el icono engranaje
- Se fija los parámetros en que se desee realizar la medición de la viscosidad, tales como temperatura, velocidad de corte, tiempo, entre otros



Figura 41. Cilindro concéntrico conteniendo la suspensión de sílice.

- De ahí tal como muestra la figura 42, se coloca el cilindro concéntrico conteniendo la solución en el reómetro.
- Finalmente se da inicio a las mediciones las cuales van a reportarse en el monitor de la computadora en todo el tiempo establecido de medición.
- Al término de la prueba se guardan los resultados y se procede a medir la siguiente muestra. De la cantidad restante de los 100 ml para cada suspensión se midió la conductividad y el pH.



Figura 42. Cilindro concéntrico conteniendo la suspensión de sílice momento antes de colocarlo dentro del reómetro Rheolab.

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. Caracterización de las partículas

4.1.1. Composición química por Análisis Químico y Difracción de rayos X

4.1.1.1. Composición química por análisis químicos

Se presenta en la tabla IV, los resultados de los análisis químicos de las partículas sólidas, así como algunos datos adicionales. Los análisis se llevaron a cabo en el laboratorio del Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma San Luis Potosí (México).

Tabla IV. Análisis químico de las partículas

Partícula	Fórmula	Análisis Químicos	Diámetro (μm)	Peso Molecular
Galena	PbS	Pb: 84.3%, SiO ₂ : 0.58%	< 5	239.3
Grafito	C	SiO ₂ : 0.41%, Ca, Mg: < 0.1%	< 20	12.01
Rutilo	TiO ₂	Pureza 91% como mínimo	< 1	79.9
Sílice	SiO ₂	Pureza 99 %	0.5-10	60.08

De los resultados en la tabla IV, se puede concluir que la muestra de galena contiene una pureza de aproximadamente 97.34%, mientras que la de grafito un 99%, la muestra de rutilo un 91% como mínimo y finalmente la sílice una pureza de 99%.

4.1.1.2. Composición química por difracción de rayos X

4.1.1.2.1. Difractogramas de galena, grafito, rutilo y sílice

Las figuras 43, 44, 45 y 46 presentan los difractogramas obtenidos, de los análisis por difracción de rayos X de las muestras de galena, grafito, rutilo y sílice respectivamente que se tuvo como material de experimentación.

Cada difractograma obtenido para cada muestra se comparo con su respectivo patrón de difracción estándar, llegando a la misma conclusión para las 4 muestras, donde efectivamente concuerdan los picos de los valores de 2θ encontrados experimentalmente con los establecidos en los patrones estándar para cada muestra respectiva, por lo tanto se comprueba mas aún la pureza de las partículas de mineral estudiadas.

Cabe resaltar que el estudio de difracción de rayos X solo registra a las especies minerales con un contenido mayor al 5%.

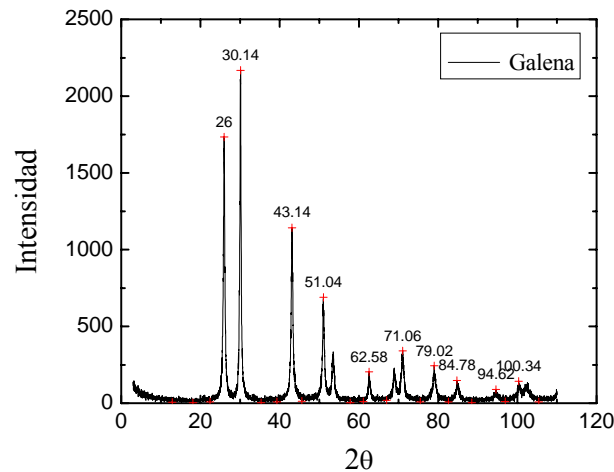


Figura 43. Diffractograma de rayos X del mineral Galena.

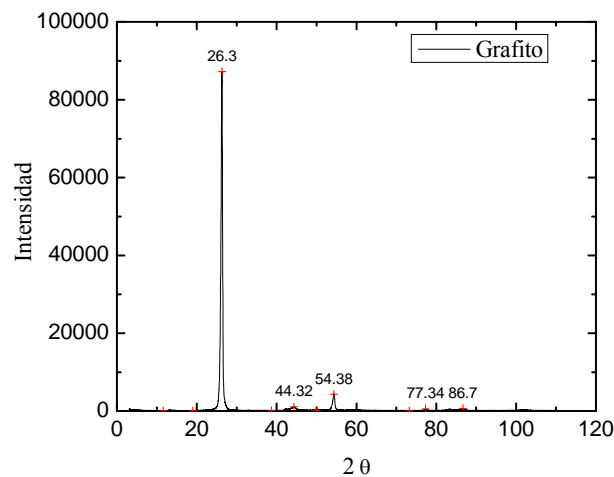


Figura 44. Diffractograma de rayos X del mineral Grafito.

Finalmente se puede concluir que tanto por medio de los análisis químicos y el estudio realizado por difracción de rayos X, las muestras presentan una gran pureza, lo que garantiza que las pruebas que mas adelante serian hechas, eran con minerales de calidad apropiada.

4.1.2. Tamaño individual de las partículas

Los tamaños individuales de las partículas fueron obtenidos sólo para algunas, siendo el tamaño individual de la sílice 4.21 μm , mientras que para la galena fue de 4.89 μm . Para las partículas de grafito y rutilo no se pudo obtener su tamaño individual, debido a limitaciones de la técnica de análisis de tamaño de partícula.

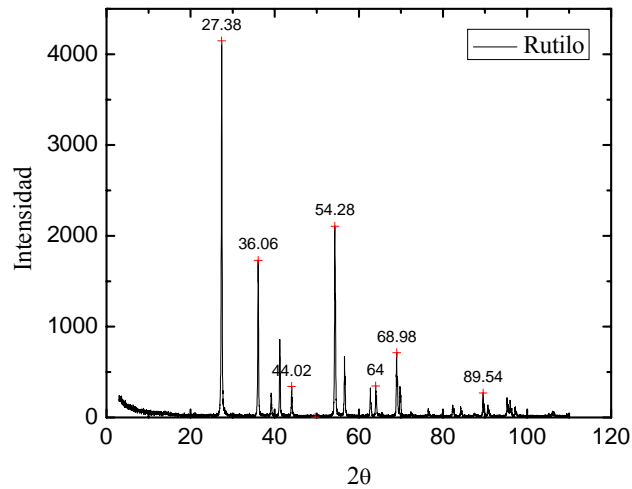


Figura 45. Diffractograma de rayos X del mineral Rutilo.

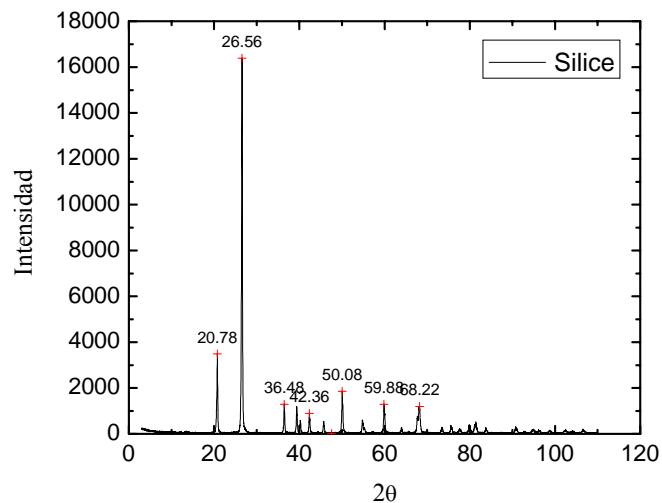


Figura 46. Diffractograma de rayos X del mineral Sílice.

4.1.3. Observación en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

4.1.3.1. Partículas de rutilo

En la figura 47 se observa las imágenes obtenidas en el microscopio electrónico de barrido, utilizando la modalidad de electrones secundarios, en ellas se aprecian claramente las formas y tamaños de las partículas de rutilo, de las cuales se puede concluir que la forma de las partículas tienen una tendencia esférica, también se observa que los tamaños de las partículas son menores a 1 μm , teniendo la mayor cantidad de estas un tamaño de partícula entre 0.1 μm y 0.3 μm .

Por lo tanto podemos comentar que la técnica que se utilizo MEB fue la mas indicada para poder observar las formas de las partículas y corroborar los tamaños de estas ya conocidas.

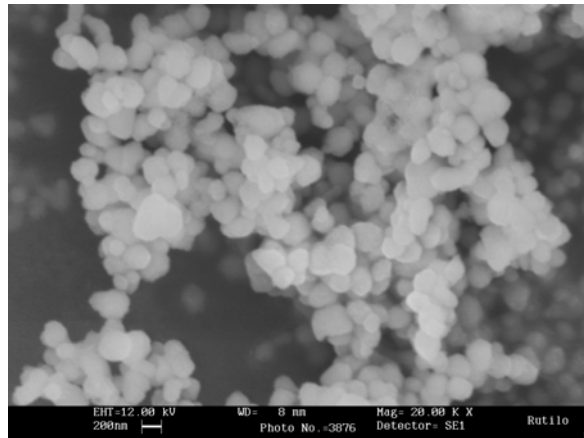
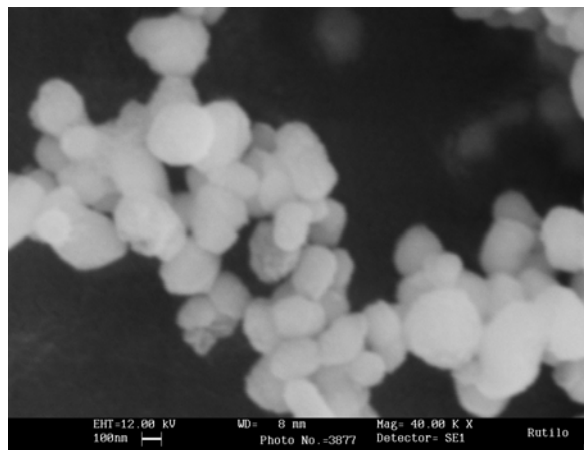
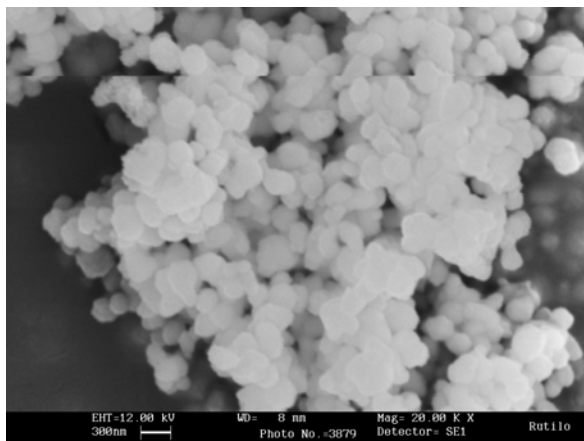
**A****B****C**

Figura 47. Imágenes de las partículas de rutilo obtenidas en el microscopio electrónico de barrido bajo la modalidad de electrones secundarios a diferentes condiciones (A: 12.00 KV, distancia de trabajo: 8 mm y magnificación: 20.00 KX, B: 12.00 KV, distancia de trabajo: 8 mm y magnificación: 40.00 KX, C: 12.00 KV, distancia de trabajo: 8 mm y magnificación: 20.00 KX).

4.1.3.2. Partículas de sílice

De la figura 48 muestra las imágenes obtenidas en el microscopio electrónico de barrido, utilizando la modalidad de electrones secundarios, en ellas de igual forma que con el rutilo se aprecian claramente las formas de las partículas de sílice, siendo estas de forma irregular.

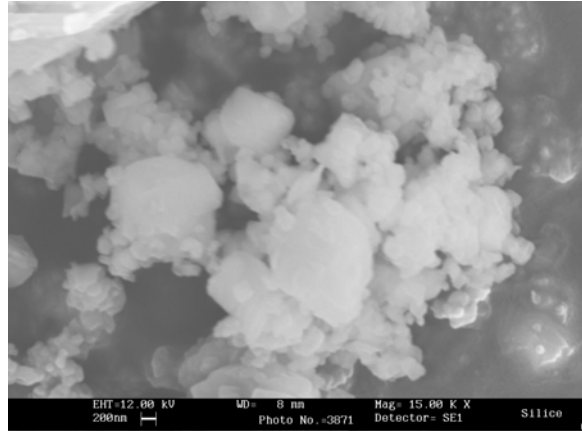
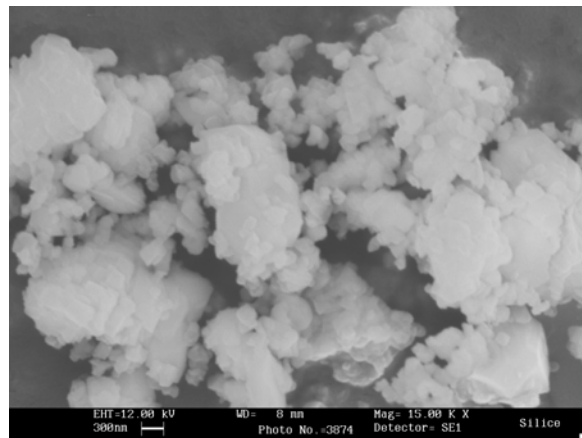
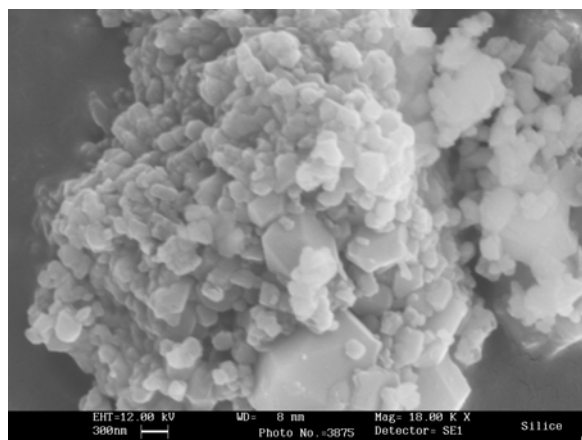
**A****B****C**

Figura 48. Imágenes de las partículas de sílice ($4.21 \mu\text{m}$) obtenidas en el microscopio electrónico de barrido bajo la modalidad de electrones secundarios a diferentes condiciones (A: 12.00 KV, distancia de trabajo: 8 mm y magnificación: 15.00 KX, B: 12.00 KV, distancia de trabajo: 8 mm y magnificación: 15.00 KX, C: 12.00 KV, distancia de trabajo: 8 mm y magnificación: 18.00 KX).

4.2. Coagulación, dispersión de partículas sólidas en algunos medios

4.2.1. En soluciones acuosas

4.2.1.1 Suspensión de sílice

En la figura 49, se observa que el tamaño de partícula F_{80} no cambia notoriamente, cuando se está variando el valor de pH de la suspensión, comportándose de manera similar que su tamaño de partícula individual ($4.21 \mu\text{m}$). La razón de no realizarse la agregación de partículas de sílice cerca de su punto isoelectrico, como debe suponerse, es debido a su carácter hidrofílico, el cual, causa que exista una intensa fuerza de repulsión de hidratación, dispersando bien las partículas. En el artículo reportado por Yotsimoto y Yoon los resultados obtenidos por ellos son semejantes a los encontrados para la suspensión de sílice en un medio acuoso.

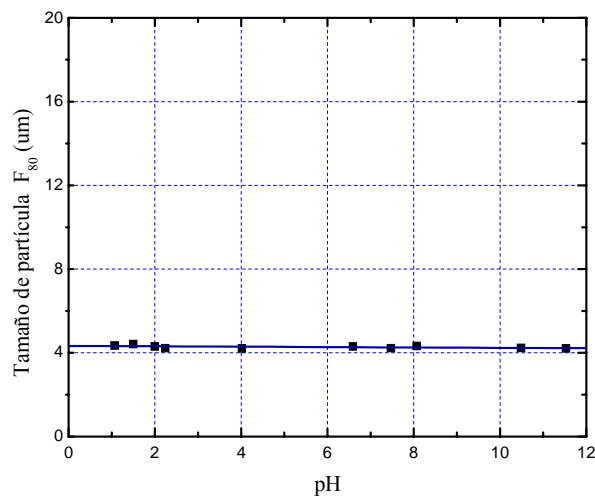


Figura 49. Tamaño de partícula F_{80} (μm) en función del pH, para la suspensión de sílice en medio acuoso.

4.2.1.2. Suspensión de galena

Para la suspensión de galena se observa en la figura 50 que ésta adquiere una forma de campana, pues este comportamiento es propio de algunos minerales tales como galena la cual tiene carácter hidrofóbico, debido a que su ángulo de contacto es mayor a 64° .

En el artículo reportado por Yotsimoto y Yoon se menciona que “las fuerzas hidrofóbicas son detectadas cuando $\theta > 64^\circ$, mientras que las fuerzas de hidratación son apreciables cuando $\theta < 15^\circ$, de donde θ es el ángulo de contacto. Para partículas las cuales tienen el ángulo de contacto entre 15° y 64° las fuerzas estructurales son despreciables. Luego en el sistema de galena-medio acuoso, existirán las fuerzas hidrofóbicas de atracción, provocando que las partículas se aglomeren, lo cual es visto en la figura 50.

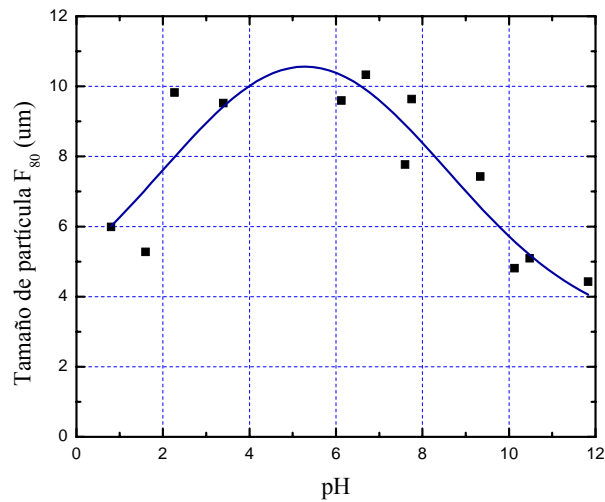


Figura 50. Tamaño de partícula F_{80} (μm) en función del pH, para la suspensión de galena en medio acuoso.

4.2.1.3. Suspensión de rutilo

La figura 51, presenta las pruebas realizadas con rutilo en medio acuoso, a diferentes porcentajes en peso, esto se realizó para decidir la cantidad de rutilo adecuada para realizar las pruebas en el espectrofotómetro, de acuerdo a los resultados iniciales obtenidos decidimos utilizar la cantidad de 0.02% para facilitar las pruebas, puesto que si se realizaría con una cantidad un poco mayor el valor de % transmitancia instantánea hubiera dado un valor de cero, para lo cual el tiempo de evaluación total en las dispersiones hubiera sido largo. De otra manera si se hubiera realizado las pruebas con una cantidad menor a 0.02% el valor de % transmitancia instantánea hubiera sido muy alto lo cual el tiempo de evaluación en las dispersiones hubiera sido muy corto.

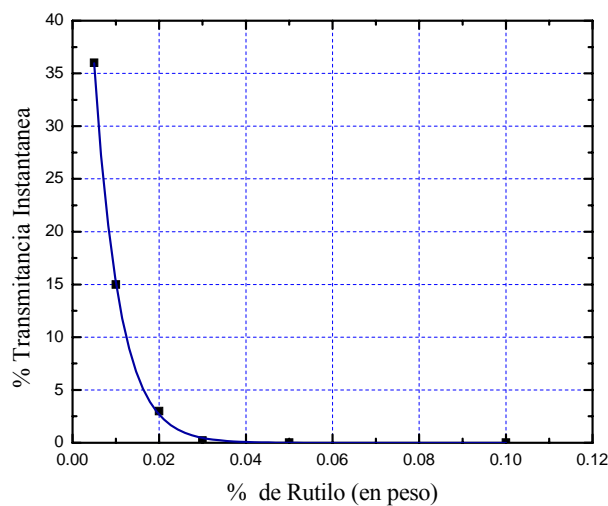


Figura 51. Obtención de la concentración de rutilo necesaria para la realización de las pruebas de dispersión utilizando el espectrofotómetro.

Para las pruebas realizadas en la investigación se obtuvieron mediciones de % de transmitancias en función del tiempo a diferentes valores de pH, de ahí se obtiene la figura 52 (tiempo total 2 días), en donde se observa que a pHs entre 8 y 8.6 se tendrá un mayor tamaño de partícula, pues es el punto de mayor % transmitancia, luego esto nos expresa que habrá una mayor aglomeración en ese punto.

Lo reportado por Yotsimoto y Yoon y lo obtenido en la investigación representan algo similar, pues en ambos trabajos se observa que habrá una mayor aglomeración cerca de su punto isoeléctrico, mientras que en los demás intervalos de pH habrá una dispersión debido a las fuerzas electrostáticas.

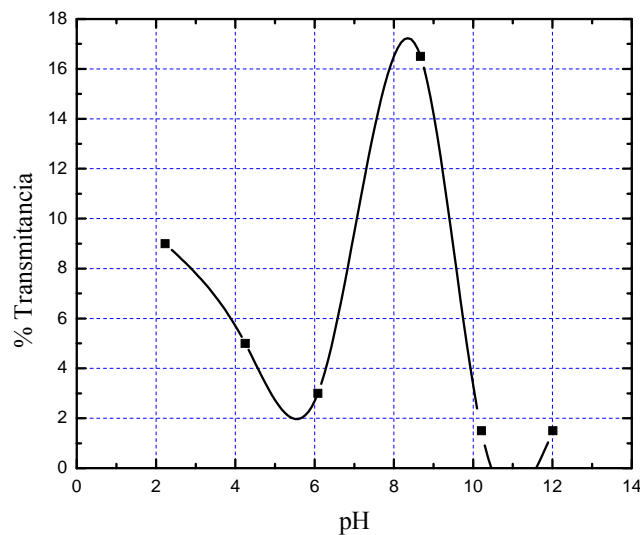


Figura 52. % Transmitancia en función del pH, para la suspensión de rutilo en medio acuoso.

4.2.1.4. Suspensión de grafito

En las figuras 53 y 54, se observa que existe una mayor aglomeración de las partículas de grafito a pHs bajos (probablemente cerca de su punto isoeléctrico), en el cual el % de transmitancia es mayor luego de un tiempo total de 4 minutos.

En la figura 54 se ve claramente que el % de transmitancia va disminuyendo en cuanto el valor de pH va aumentando, lo que indica que las partículas de grafito se encuentran unidas a valores de pH ácido (sedimentación rápida) mientras que habrá un aumento progresivo de dispersión en cuanto se disminuye la acidez de la suspensión de grafito en agua.

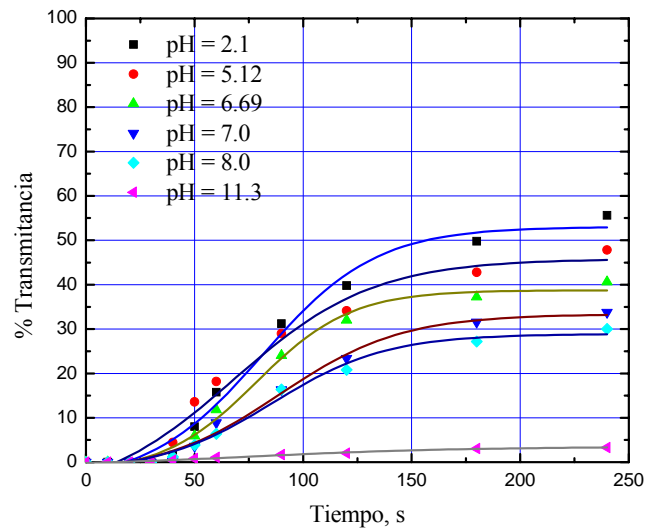


Figura 53. % Transmitancia en función del tiempo, (en segundos) para la suspensión de grafito en medio acuoso, variando el pH.

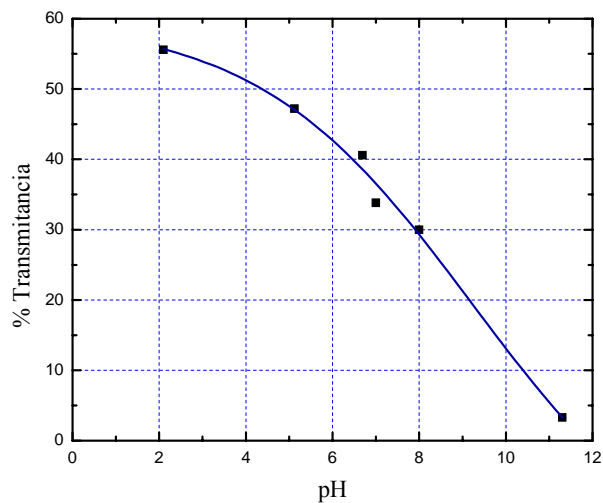


Figura 54. % Transmitancia (al final de 240 segundos) en función del pH, para la suspensión de grafito en medio acuoso.

4.2.2. En alcohol

4.2.2.1. Suspensión de sílice

La figura 55, presenta las pruebas realizadas con sílice en medio acuoso, a diferentes porcentajes en peso, esto se realizó para decidir la cantidad de sílice adecuada y así realizar las pruebas en el espectrofotómetro con dicho porcentaje, de acuerdo a los resultados iniciales obtenidos decidimos utilizar el 0.25% para facilitar las pruebas.

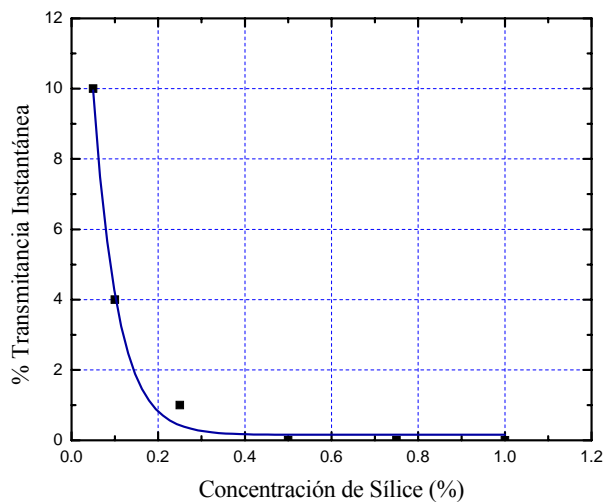


Figura 55. Obtención de la concentración de sílice necesaria para realización de las pruebas de dispersión en medio alcohol, utilizando el espectrofotómetro.

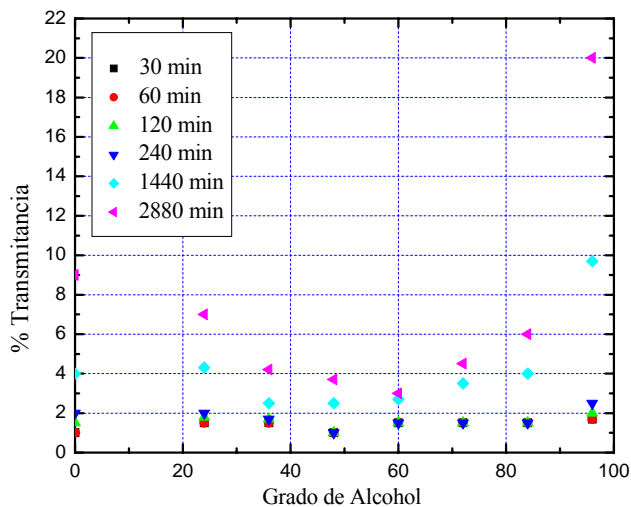


Figura 56. % Transmittancia en función del grado de alcohol para la dispersión de sílice a diferentes tiempos.

En la figura 56, % transmittancia en función al grado de alcohol para diferentes tiempos, se observa que existe un aumento en la estabilidad de la dispersión sílice-alcohol en cuanto se va aumentando el grado de alcohol, llegando a una mayor estabilidad cuando el medio tiene un grado de alcohol entre 50 y 60, para de ahí comenzar a disminuir.

4.3. Dispersión de partículas en soluciones acuosas con dispersantes

4.3.1. Dispersión de galena con adición de hexametáfosfato de sodio, ácido tánico y silicato de sodio

De las figuras 57 y 58 vemos que tanto los dispersantes hexametáfosfato de sodio y ácido tánico tienen un comportamiento similar, ambos dispersan bien las partículas de galena llevándolas hasta un tamaño aproximadamente de $F_{80}=5.2\mu\text{m}$ con una concentración de menos de 90×10^{-6} mol/l. Mientras el silicato de sodio (figura 59) de la misma forma dispersa bien las partículas de galena $F_{80}=5.45\mu\text{m}$ con una concentración mínima de 556mg/l.

Cabe resaltar que para todas las pruebas de galena con dispersantes antes de colocar las diferentes concentraciones, se llevo la suspensión a un valor de pH en donde la suspensión presentaba la mayor aglomeración de partículas, lo cual se puede observar de la figura 50, siendo el valor de pH entre 5 y 6, por lo tanto para una concentración de 0 mol/l los tamaños de partículas estarán en el rango de 10 μm tal como se presentan en las figuras 57,58 y 59.

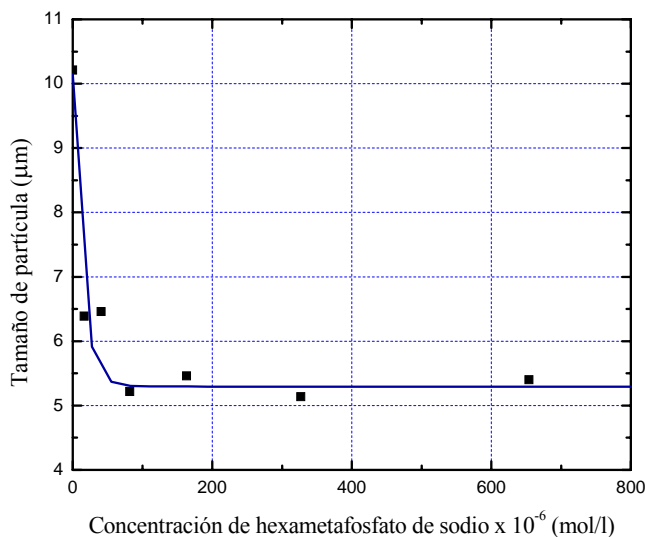


Figura 57. Tamaño de partícula F_{80} (μm) en función de la concentración (mol/l) de hexametáfosfato de sodio, para la dispersión de galena en medio acuoso.

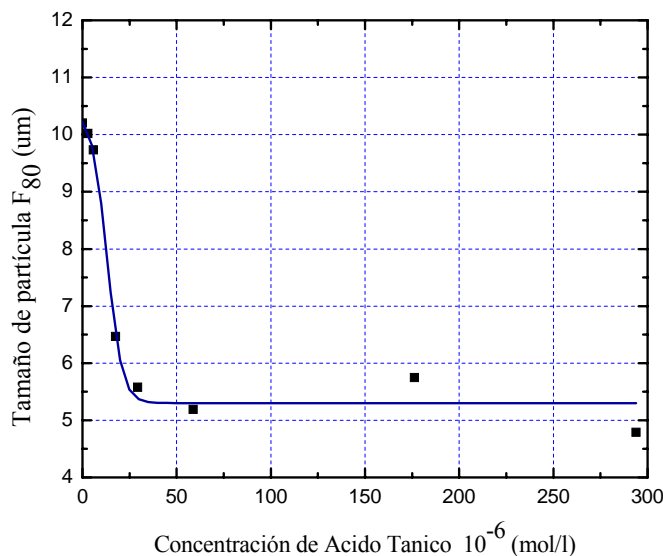


Figura 58. Tamaño de partícula F_{80} (μm) en función de la concentración (mol/l) de ácido tánico, para la dispersión de galena en medio acuoso.

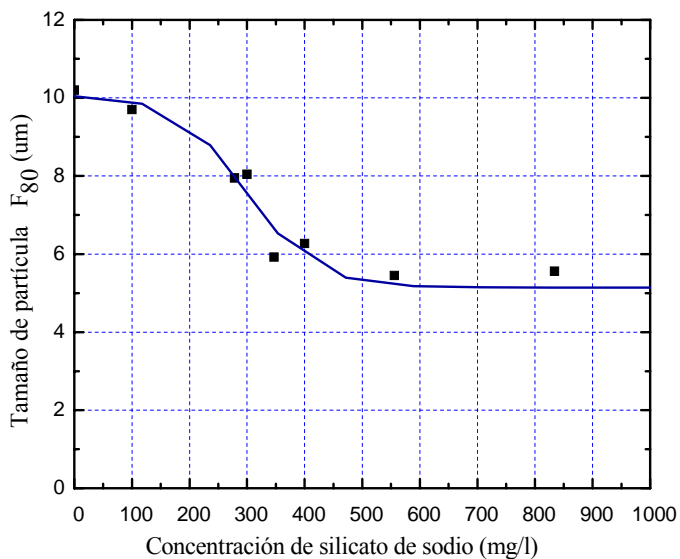


Figura 59. Tamaño de partícula F_{80} (μm) en función de la concentración (mg/l) de silicato de sodio, para la dispersión de galena en medio acuoso.

4.3.2. Dispersión de grafito en medio acuoso con adición de hexametáfosfato de sodio y ácido tánico

De las figuras 60 y 61 se observa que para las dispersiones de grafito en medio acuoso, cuando se adiciona los dispersantes hexametáfosfato de sodio y ácido tánico, se realiza la

dispersión de las partículas aglomeradas, obteniendo hasta un tamaño de partícula entre 15 y 16 μm .

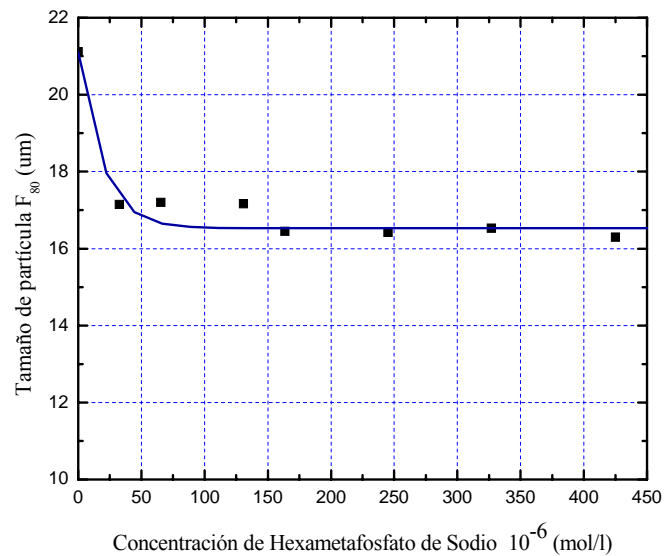


Figura 60. Tamaño de partícula F_{80} (μm) en función de la concentración de hexametáfosfato de sodio (mol/l), para la dispersión de grafito en medio agua.

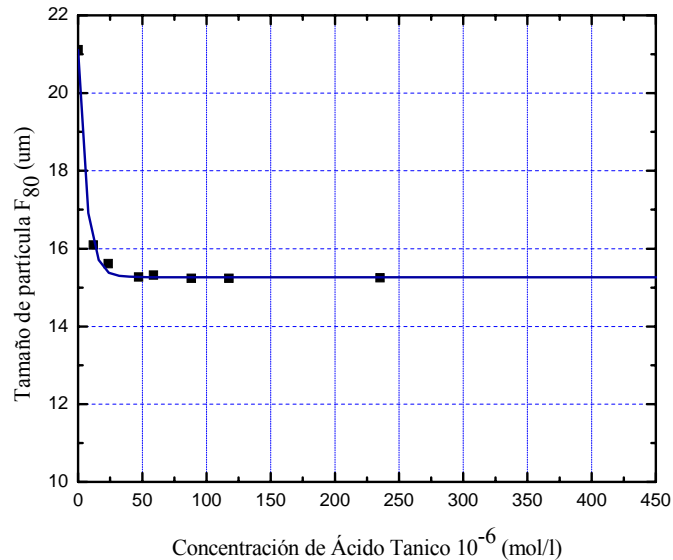


Figura 61. Tamaño de partícula F_{80} (μm) en función de la concentración (mol/l) de ácido tánico, para la dispersión de grafito en medio agua.

Los resultados encontrados en la figura 61, también fueron encontrados de manera similar en la figura 62, pero ahora midiendo el % de transmitancia en función de la concentración de ácido tánico, pues como se observa en cuanto se aumenta la concentración de dispersante el % de transmitancia disminuye hasta un mínimo que es de 0% para un tiempo

total de medición de 30 minutos, lo cual indica que las partículas en cuanto se va aumentando la cantidad de dispersante estas se van dispersando más y más quedando al final totalmente dispersadas.

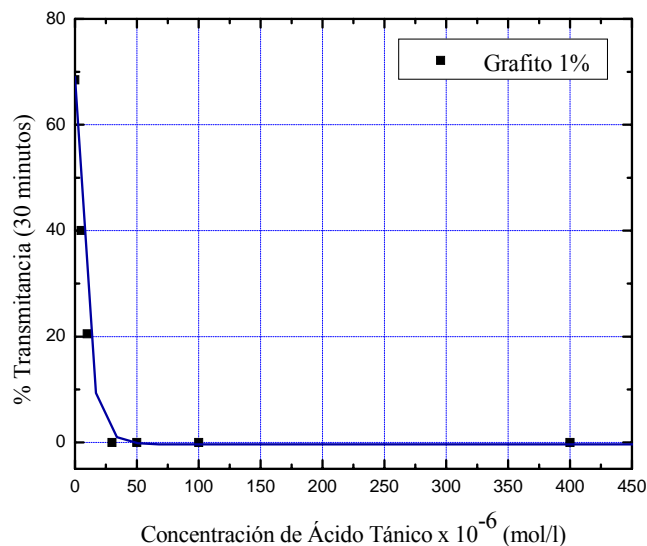


Figura 62. % Transmitancia en función de la concentración (mol/l) de ácido tánico, para la dispersión de grafito en medio acuoso.

4.3.3. Dispersión de rutilo en medio acuoso con adición de hexametáfosfato de sodio

En la figura 63, % de transmitancia en función del tiempo, para un tiempo total de hasta 48 horas, el comportamiento apreciado es comprendido, debido a que existirá un mayor % de transmitancia (partículas de mayor tamaño) cuando no se añade dispersante, mientras que aumentando la concentración de dispersante hexametáfosfato se realizara una mayor dispersión manifestándose con un valor menor de % de transmitancia.

En los resultados además se observa claramente que bastara solo una concentración pequeña de hexametáfosfato de sodio (16.3×10^{-6} mol/l) para que la suspensión presente una dispersión aceptable de las partículas de rutilo, aumentando la estabilidad en cuanto se aumenta progresivamente esta cantidad.

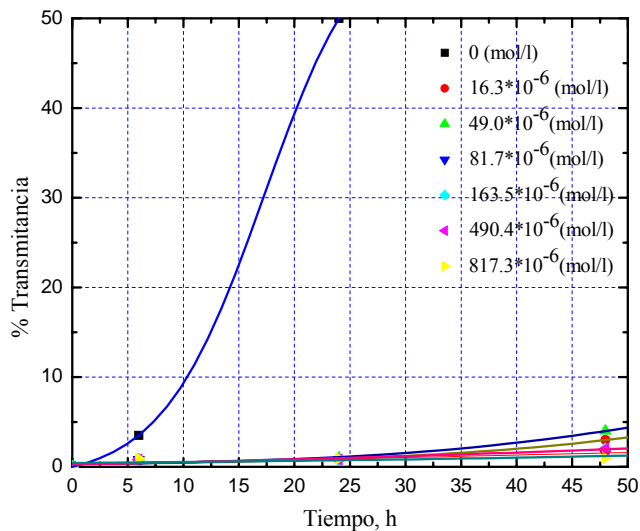


Figura 63. % Transmitancia en función del tiempo (horas) para dispersión de rutilo en medio acuoso, adicionando el dispersante hexametáfosfato de sodio (mol/l).

4.3.4. Dispersión de rutilo en medio acuoso con adición de metasilicato de sodio

En la figura 64, % transmitancia en función del tiempo, para un tiempo de 2 días, el comportamiento de las dispersiones de rutilo a concentraciones baja 10^{-6} mol/l y alta 10^{-3} mol/l de metasilicato de sodio son similares, presentando un valor de % transmitancia alta.

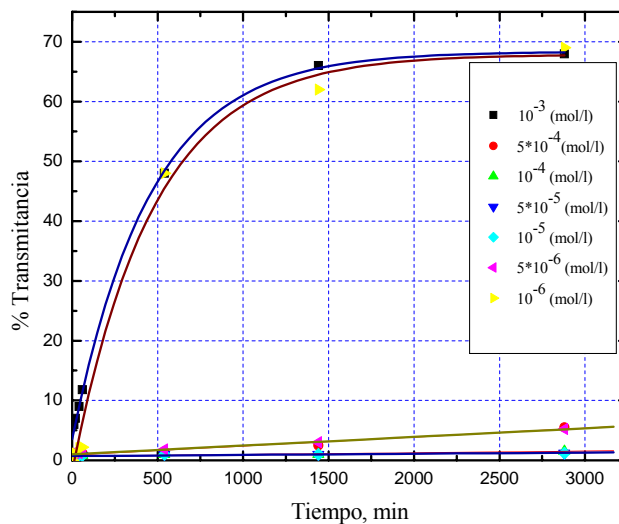


Figura 64. % Transmitancia en función del tiempo (min) para dispersión de rutilo en medio acuoso, adicionando el dispersante metasilicato de sodio (mol/l).

4.4. Efecto de hidrofobicidad en la dispersión de partículas en suspensiones acuosas

4.4.1. Dispersión de sílice con adición de amina

En la figura 65 se observa que el tamaño de partícula F_{80} (μm) de la sílice va aumentando en cuanto se aumenta la concentración de amina disuelta (mg/l), esto sucede hasta cierta adición de amina, en la cual a partir de ahí se mantiene constantemente su tamaño. La razón que exista un aumento del tamaño de partícula de la sílice siendo este un mineral hidrofílico, es que la amina va convirtiendo la superficie de la sílice en hidrofóbica, aumentando el ángulo de contacto inicial que tenía. De ahí las fuerzas que predominan e interactúan entre las partículas son las fuerzas de atracción hidrofóbicas.

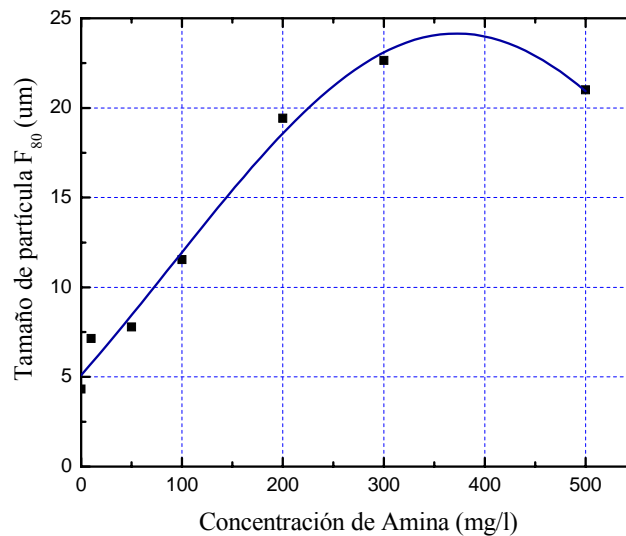


Figura 65. Tamaño de partícula F_{80} (μm) de sílice, en función de la concentración de amina (mg/l).

4.5. Potencial Zeta

4.5.1. Potencial zeta de sílice

4.5.1.1. Potencial zeta de sílice (4.21 μm)

En la figura 66 se observa el gráfico de potencial zeta en función del pH, de las partículas de sílice cuyo tamaño fue $\cong 4.21 \mu\text{m}$. De la figura se observa que el punto isoeléctrico se encuentra a un valor de $\text{pH} \cong 1.4$, siendo negativa su superficie a valores de pH más altos.

La prueba se realizó utilizando como electrolito cloruro de sodio NaCl (0.01M) y a una concentración de partículas de 0.01%.

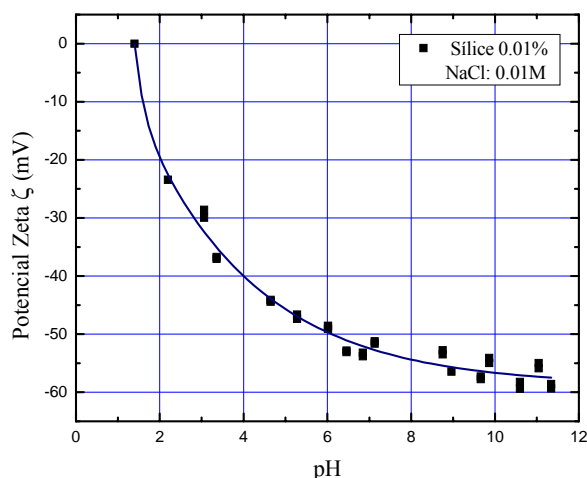


Figura 66. Potencial zeta de sílice (4.21 μm) en función del pH, en medio de cloruro de sodio (0.01M) como electrolito.

4.5.1.2. Potencial zeta de sílice (14 nm)

4.5.1.2.1. A una concentración 0.01M de electrolito NaCl

En la figura 67 se observa el gráfico de potencial zeta en función del pH, de las partículas de sílice cuyo tamaño fue $\cong 14 \text{ nm}$. De la figura se muestra que el punto isoeléctrico se encuentra a un valor de $\text{pH} \cong 1.8$, siendo positiva su superficie a valores de pH más bajos que 1.8 y negativa a valores de pH más altos que el mencionado. Este resultado además concuerda con muchos textos que presentan tablas de valores de puntos isoeléctricos de partículas en las que se realizaron pruebas electroforéticas.

Las condiciones de prueba fueron utilizando como electrolito cloruro de sodio NaCl (0.01M) y a una concentración de partículas de 0.01%.

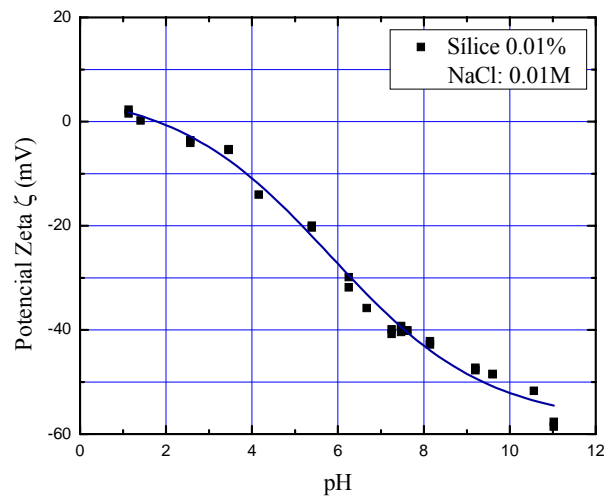


Figura 67. Potencial zeta de sílice (14 nm) en función del pH, en medio de cloruro de sodio (0.01M) como electrolito.

4.5.1.2.2. A una concentración 0.02M de electrolito NaCl

En la figura 68 se observa el gráfico de potencial zeta en función del pH, de las partículas de sílice cuyo tamaño fue $\cong 14$ nm. De la forma similar a la figura 67 se muestra que el punto isoelectrico se encuentra a un valor de $\text{pH} \cong 1.8$.

La prueba se realizo de igual manera que la anterior solo con la diferencia que la concentración de electrolito cloruro de sodio NaCl fue aumentada a 0.02M.

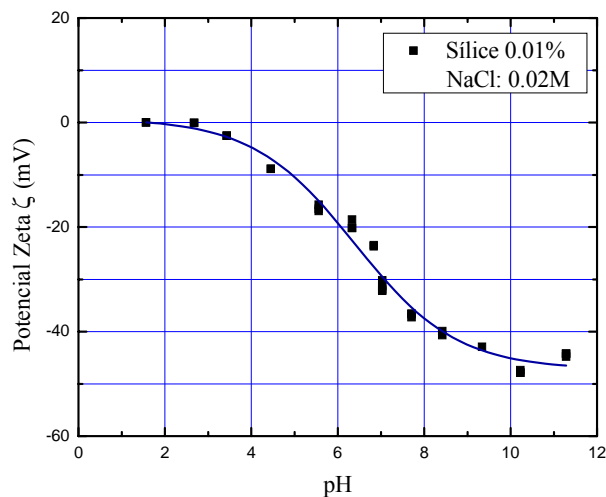


Figura 68. Potencial zeta de sílice (14 nm) en función del pH, en medio de cloruro de sodio (0.02M) como electrolito.

Finalmente en la figura 69 se presenta en una sola grafica las 2 curvas de potencial zeta de las partículas de sílice (figuras 67 y 68).

De esta figura se observa que a una concentración mayor de electrolito (0.02M) la curva se comprime con respecto a la curva de concentración menor de electrolito (0.01M), manteniendo ambas igual forma e igual el valor del punto isoelectrico ($\text{pH} \cong 1.8$). La razón de que la curva de mayor concentración de electrolito tenga valores de potencial zeta menores a un mismo pH que la curva de menor concentración es debido a que al tener mayor concentración de electrolito se comprime la doble capa eléctrica disminuyendo por lo tanto el valor del potencial zeta.

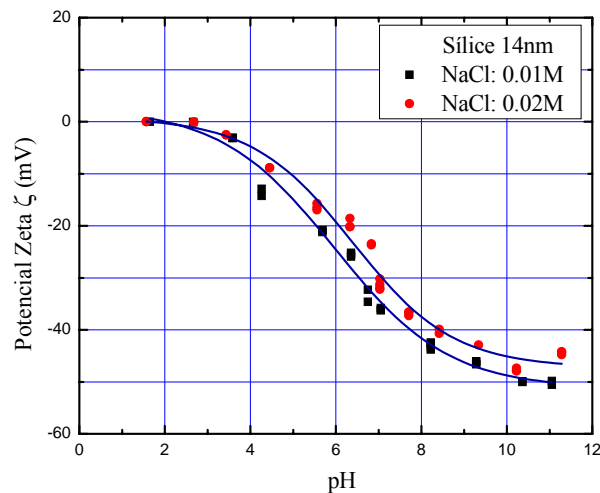


Figura 69. Potencial zeta de sílice (14 nm) en función del pH, en medio de cloruro de sodio, a distintas concentraciones de electrolito (0.01M y 0.02M).

4.5.2. Potencial zeta del rutilo

4.5.2.1. Potencial zeta de rutilo

En la figura 70 se observa el gráfico de potencial zeta en función del pH, de las partículas de rutilo cuyo tamaño son $< 1 \mu\text{m}$. De la figura se muestra que el punto isoelectrico se encuentra a un valor de $\text{pH} \cong 7.7$, siendo positiva su superficie a valores de pH más bajos y negativa a valores de pH más altos.

La prueba de igual manera que para las anteriores se realizó utilizando como electrolito cloruro de sodio NaCl (0.01M) y a una concentración de partículas de 0.01%.

Se resalta en este resultado que lo que se pensaba en los resultados de la figura 52 (% de transmitancia en función del pH) fue corroborado con el potencial zeta de rutilo por lo que podemos concluir que en el punto isoelectrico (p.i.e) y pequeñas cercanías de este, las partículas de rutilo se aglomeran mientras que a pHs menores ó mayores que el p.i.e las

partículas comienzan a dispersarse debido a la repulsión electrostática entre las cargas de las partículas.

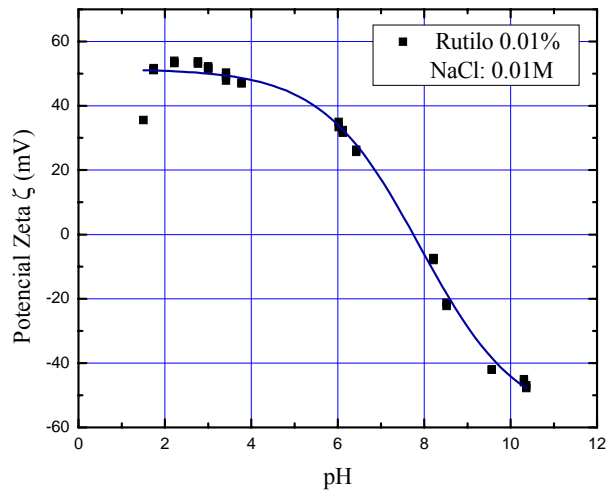


Figura 70. Potencial zeta de rutilo ($< 1 \mu\text{m}$) en función del pH, en medio de cloruro de sodio (0.01M) como electrolito.

4.5.2.2. Potencial zeta del rutilo con adición de hexametáfosfato de sodio

De la figura 71 se puede observar que estas pruebas se realizaron teniendo un pH inicial de 7.60 (p.i.e), mostrando que en cuanto se aumenta la cantidad de dispersante hexametáfosfato de sodio las partículas de rutilo van adquiriendo valores de potencial zeta más negativos (concentración de 0 a $100 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$), esto se debe a la adsorción específica de los aniones fosfato sobre las partículas de rutilo adquiriendo por lo tanto carga negativa. Luego esto trae una fuerte repulsión coulombica, la cual mantiene separadas a las partículas de rutilo realizando una buena dispersión entre las partículas.

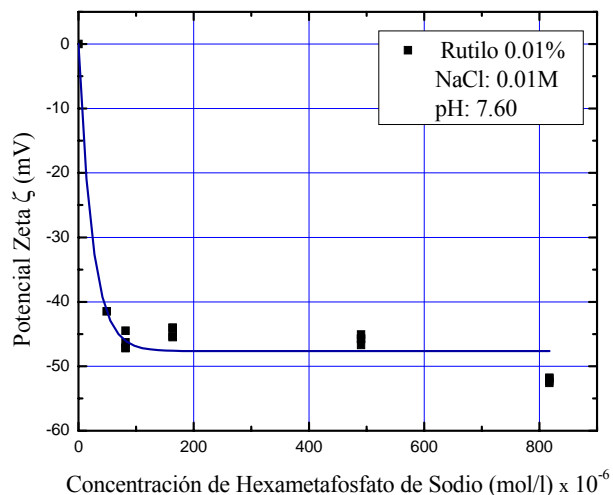


Figura 71. Potencial zeta de rutilo ($< 1 \mu\text{m}$) en función de la concentración de hexametáfosfato de sodio (mol/l), a pH inicial constante (7.60) en medio de cloruro de sodio (0.01M) como electrolito.

4.5.2.3. Potencial zeta del rutilo con adición de metasilicato de sodio

De la figura 72 se puede observar que estas pruebas se realizaron teniendo un pH inicial de 7.46, por lo que a una concentración 0 mol/l de metasilicato de sodio el potencial zeta es positivo $\cong +10\text{mV}$.

La figura muestra que en cuanto se aumenta la cantidad de dispersante metasilicato de sodio las partículas de rutilo van adquiriendo valores de potencial zeta más negativos (concentración de 0 a 140×10^{-6} mol/l), esto se debe a la adsorción específica de aniones silicato sobre las partículas de rutilo adquiriendo por lo tanto carga negativa. Luego esto trae una fuerte repulsión coulombica, la cual mantiene separadas a las partículas de rutilo realizando una buena dispersión entre las partículas.

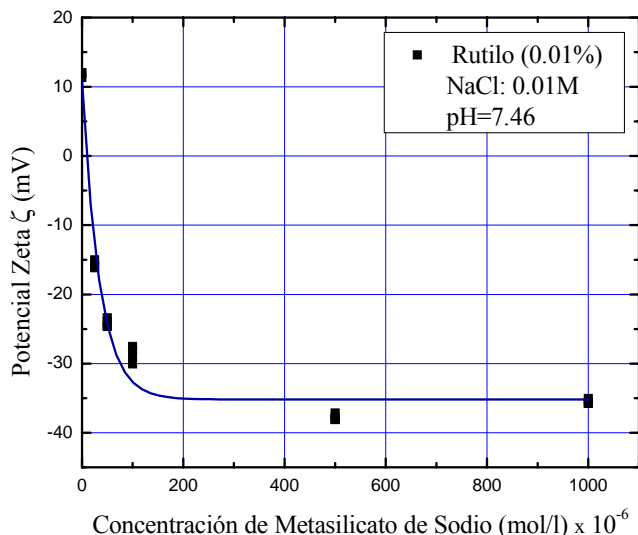


Figura 72. Potencial zeta de rutilo ($< 1 \mu\text{m}$) en función de la adición de metasilicato de sodio (mol/l), a pH inicial constante (7.46) en medio de cloruro de sodio (0.01M) como electrolito.

4.5.3. Potencial zeta de grafito

En la figura 73 se observa el gráfico de potencial zeta en función del pH de las partículas de grafito cuyo tamaño fueron $< 20 \mu\text{m}$. De la figura además se muestra que el punto isoeléctrico se encuentra a un valor de $\text{pH} \cong 4.0$, siendo positiva su superficie a valores de pH más bajos y negativa a valores de pH más altos.

La prueba de igual manera que para las anteriores se realizó utilizando como electrolito cloruro de sodio NaCl; pero ahora con una concentración mayor (0.02M). La razón de no haber realizado las pruebas con 0.01M como en las otras pruebas fue debido a que la conductividad reportada por el zetámetro fue baja por lo que se tuvo que aumentar la

concentración del electrolito, esto para que la movilidad electroforética sea reportada. La concentración de partículas fue la misma de las pruebas anteriores 0.01%.

Se observa que las pruebas respaldan también los resultados obtenidos en la figura 54 (% de transmitancia en función del pH cuando el grafito se encuentra en medio acuoso, pudiendo concluir que la aglomeración entre las partículas ocurre a pHs entre 2 y 4 esto debido a que se encuentra su punto isoeléctrico muy cerca.

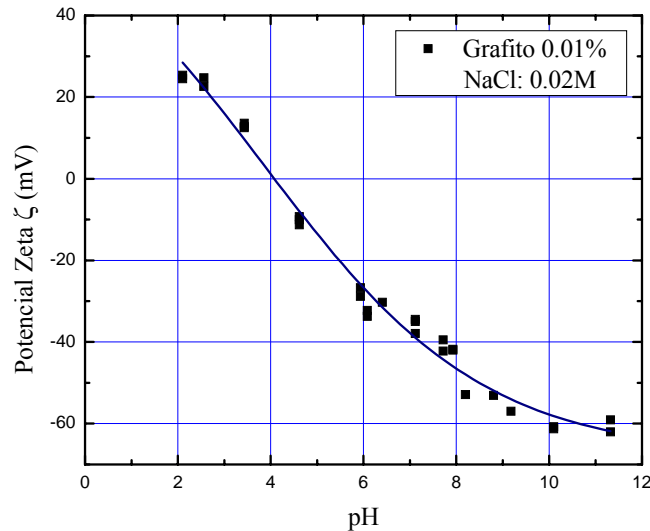


Figura 73. Potencial zeta de grafito ($< 20 \mu\text{m}$) en función del pH, en medio de cloruro de sodio (0.02M) como electrolito.

4.5.3.1. Potencial zeta del grafito con adición de hexametáfosfato de sodio

De la figura 74 se puede observar que estas pruebas se realizaron teniendo un pH inicial de 3.98 por lo tanto a una concentración 0 mol/l de hexametáfosfato de sodio su potencial zeta será $\cong 0$ mV, mostrando que en cuanto se aumenta la cantidad de dispersante las partículas de grafito van adquiriendo valores de potencial zeta más negativos (concentración de 0 a 350×10^{-6} mol/l), esto se debe a la adsorción específica de los aniones fosfato sobre las partículas de grafito adquiriendo por lo tanto carga negativa manifestándose con una fuerte repulsión coulombica, la cual mantiene separadas a las partículas de grafito realizando una buena dispersión entre las partículas.

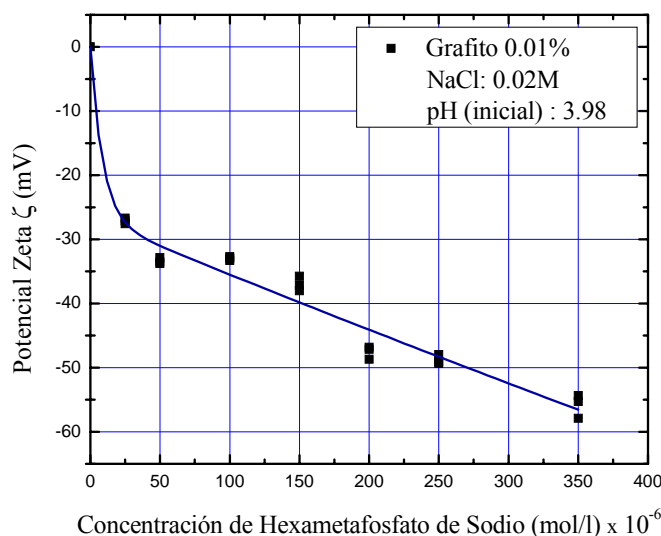


Figura 74. Potencial zeta de grafito ($< 20 \mu\text{m}$) en función de la concentración de hexametáfosfato de sodio (mol/l), a pH inicial constante (3.98) en medio de cloruro de sodio (0.02M) como electrolito.

4.6. Viscosidad de dispersiones de sílice nanométrico en diferentes medios electrolitos

Cuando partículas liofílicas están inmersas en un líquido las moléculas del líquido cerca de las superficies de las partículas pueden orientarse hacia las superficies para formar capas o películas debido a las fuertes interacciones atractivas entre las moléculas y las superficies. Este fenómeno es llamado solvatación (ó hidratación cuando el líquido es agua), siendo la capa que se forma llamada capa de solvatación (ó capa de hidratación) ó película de solvatación (ó película de hidratación).

En la investigación realizada se determinó el espesor de las películas de solvatación sobre las partículas esféricas de sílice de tamaño $\cong 14\text{nm}$, estando sumergidas en medios electrolitos (NaCl y AlCl_3) a diferentes concentraciones. La determinación del espesor de la película de solvatación (ΔR) fue realizada mediante la aplicación de la ley de viscosidad para dispersiones deducida por Einstein (ecuación 42).

Para el inicio de las pruebas de medición de las viscosidades de las dispersiones se tuvo antes que establecer las condiciones de temperatura y de velocidad de corte requeridas por el reómetro, las cuales fueron de 20°C y 1000 1/s respectivamente.

4.6.1. Viscosidad de dispersiones de sílice en NaCl

Los resultados obtenidos de las mediciones de las viscosidades para las suspensiones de sílice en medio del electrolito cloruro de sodio se presentan en la tabla V. La tabla indica claramente el aumento de viscosidad en cuanto se aumenta la concentración del cloruro de sodio (0, 0.2M, 0.6M y 1M), también se puede observar en cada prueba realizada para una misma concentración de electrolito que en cuanto se aumenta la fracción de volumen de las partículas de sílice (ϕ) la viscosidad de la suspensión aumenta también.

Tabla V. Viscosidades de suspensiones de sílice nanométrico a diferentes fracciones de volumen (ϕ) y concentración de electrolito cloruro de sodio (NaCl) a una temperatura de 20 °C.

Viscosidad (η) en diferentes fracciones de volumen (ϕ) en medio de NaCl (T: 20 °C)								
# Muestra	Agua-Sílice		Agua-Sílice 0.2M		Agua-Sílice 0.6M		Agua-Sílice 1.0M	
	ϕ	η	ϕ	η	ϕ	η	ϕ	η
Estándar	0.000000	1.0942	0.000000	1.1129	0.000000	1.1860	0.000000	1.1815
1	0.000480	1.1317	0.001062	1.2256	0.001015	1.2818	0.001001	1.2835
2	0.001173	1.1809	0.001971	1.3424	0.002026	1.4504	0.001905	1.4819
3	0.002355	1.2959	0.003138	1.4026	0.003092	1.6024	0.002879	1.7408
4	0.003640	1.3782	0.003995	1.5733	0.004076	1.8451	0.003965	1.9419
5	0.004672	1.5288	0.005125	1.7285	0.004948	2.0746	0.005119	2.2559
6			0.005860	1.9056	0.005794	2.3270	0.006474	2.6567

De ahí, a partir de los valores de la tabla V se construyo la tabla VI que presenta la viscosidad relativa (η/η_0) de la suspensión de sílice como una función de la fracción de volumen de partículas sólidas en la suspensión (ϕ).

Tabla VI. Viscosidades relativas (η/η_0) de suspensiones de sílice nanométrico a diferentes fracciones de volumen (ϕ) y concentración de electrolito cloruro de sodio (NaCl) a una temperatura de 20 °C.

Viscosidad Relativa(η/η_0) en diferentes fracciones de volumen (ϕ) en medio de NaCl (T: 20 °C)								
# Muestra	Agua-Sílice		Agua-Sílice 0.2M		Agua-Sílice 0.6M		Agua-Sílice 1.0M	
	ϕ	η/η_0	ϕ	η/η_0	ϕ	η/η_0	ϕ	η/η_0
Estándar	0.000000	1.0000	0.000000	1.0000	0.000000	1.0000	0.000000	1.0000
1	0.000480	1.0343	0.001062	1.1013	0.001015	1.0808	0.001001	1.0863
2	0.001173	1.0792	0.001971	1.2063	0.002026	1.2229	0.001905	1.2543
3	0.002355	1.1844	0.003138	1.2604	0.003092	1.3512	0.002879	1.4734
4	0.003640	1.2596	0.003995	1.4137	0.004076	1.5558	0.003965	1.6436
5	0.004672	1.3972	0.005125	1.5532	0.004948	1.7493	0.005119	1.9093
6			0.005860	1.7123	0.005794	1.9621	0.006474	2.2485

Ahora de acuerdo a la teoría de viscosidad de dispersión de Einstein, la viscosidad de una dispersión diluida de esferas sólidas puede ser aproximadamente expresada por la ecuación [27], para ello de los valores obtenidos se obtuvo la grafica viscosidad relativa (η/η_0) en función de la fracción de volumen de sílice (ϕ) (figura 75).

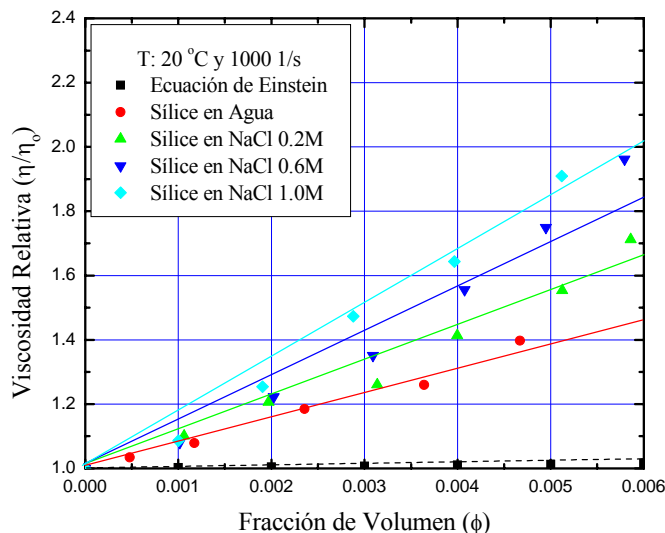


Figura 75. Viscosidad (η/η_0) de suspensiones de sílice nanométrico en función de la fracción de volumen de partículas de sílice (ϕ) suspendidas en agua y medio electrolito cloruro de sodio a diferentes concentraciones (mol/l).

De la figura 75 se puede observar que las mediciones resultantes de la viscosidad de las suspensiones de sílice cambian con la fracción de volumen pudiendo ser graficadas como una línea recta, pero con diferentes pendientes para diferentes medios, siendo las pendientes de las líneas: 81.75 para agua, 116.79 para la solución electrolito NaCl 0.2M, 164.35 para la solución electrolito NaCl 0.6M y 195.61 para la solución electrolito NaCl 1M, mientras que para la teoría de Einstein una pendiente de 2.5 (Recta casi horizontal).

Estos resultados pueden sugerir que la sílice fina tiene un gran volumen en la suspensión que en el vacío, donde si el volumen incrementó esto podría ser debido a la formación de películas de solvatación sobre las partículas de sílice.

Como sugirieron Derjaguin y sus colaboradores, las películas de solvatación tienen propiedades tales como una gran fuerza mecánica y una estructura como el hielo, así ellos pueden considerarla como una parte de las partículas sólidas.

Finalmente mediante la ecuación [42] se calcularon los espesores de la película de solvatación sobre la sílice fina en suspensión de agua, y electrolito cloruro de sodio de concentraciones 0.2, 0.6 y 1M respectivamente. Los resultados son mostrados en la tabla VII.

Tabla VII Espesor de las películas de solvatación sobre sílice nanométrica en varias suspensiones de NaCl.

Suspensión	Radio (nm)	k	ΔR (nm)
Agua	7	81.75	15.38
Electrolito NaCl 0.2 M	7	116.79	18.21
Electrolito NaCl 0.6 M	7	164.35	21.25
Electrolito NaCl 1.0 M	7	195.61	22.94

A la misma vez realizadas estas pruebas se midieron los valores de conductividad y pH teniendo como resultados los valores indicados en la tabla VIII, de los cuales se puede observar que en cuanto se aumenta la fracción de volumen de sílice para una determinada concentración de electrolito NaCl, la conductividad y el pH disminuyen.

Una observación adicional es que en cuanto se aumenta la concentración del electrolito la conductividad aumenta, pues era de esperarse este resultado debido a que existirá una mayor cantidad de iones lo que hace que haya mayor conductividad.

Tabla VIII. Conductividades y valores de pH de las suspensiones de sílice nanométrico a diferentes fracciones de volumen y concentración de electrolito cloruro de sodio (NaCl) a una temperatura de 20 °C.

Sílice 14nm-NaCl 0.2M			Sílice 14nm-NaCl 0.6M			Sílice 14nm-NaCl 1.0M		
# Muestra	Promedio de Conductividad (mS)	Promedio PH	# Muestra	Promedio de Conductividad (mS)	Promedio PH	# Muestra	Promedio de Conductividad (mS)	Promedio PH
Estándar	17.79	5.84	Estándar	45.60	6.09	Estándar	73.85	6.01
1	17.21	5.31	1	37.16	5.32	1	69.00	4.74
2	16.87	5.08	2	30.88	4.98	2	68.10	4.54
3	16.93	4.71	3	34.40	5.07	3	63.70	4.34
4	15.21	4.60	4	30.60	4.56	4	63.60	4.29
5	14.91	4.58	5	31.20	4.50	5	63.30	4.21
6	15.50	4.61	6	27.23	4.47	6	62.95	4.12

4.6.2. Viscosidad de dispersiones de sílice en $AlCl_3$

Los resultados obtenidos de las mediciones de las viscosidades para las suspensiones de sílice en medio del electrolito cloruro de aluminio se presentan en la tabla IX. La tabla indica claramente el aumento de viscosidad en cuanto se aumenta la concentración de cloruro de aluminio (0, 0.2M, 0.5M y 0.8M), también se puede observar en cada prueba

realizada para una misma concentración de electrolito que en cuanto se aumenta la fracción de volumen de las partículas de sílice (ϕ) la viscosidad de la suspensión aumenta también.

Tabla IX. Viscosidades de suspensiones de sílice nanométrico a diferentes fracciones de volumen (ϕ) y concentración de electrolito cloruro de aluminio (AlCl_3) a una temperatura de 20 °C.

Viscosidad (η) en diferentes fracciones de volumen (ϕ) en medio de AlCl_3 (T: 20 °C)								
# Muestra	Agua-Sílice		Agua-Sílice 0.2M		Agua-Sílice 0.5M		Agua-Sílice 0.8M	
	ϕ	η	ϕ	η	ϕ	η	ϕ	η
Estándar	0.000000	1.0942	0.000000	1.2756	0.000000	1.5038	0.000000	1.8592
1	0.000480	1.1317	0.001047	1.3479	0.000964	1.5863	0.001022	1.9920
2	0.001173	1.1809	0.002131	1.4144	0.002127	1.6423	0.001998	2.0656
3	0.002355	1.2959	0.002967	1.4918	0.003005	1.7431	0.003173	2.1695
4	0.003640	1.3782	0.003987	1.5690	0.004102	1.8567	0.004069	2.2759
5	0.004672	1.5288	0.004644	1.6166	0.005009	1.9879	0.004851	2.3319
6			0.006201	1.7627	0.006074	2.0567		

De ahí, a partir de los valores de la tabla IX se construyó la tabla X que presenta la viscosidad relativa (η/η_0) de la suspensión de sílice como una función de la fracción de volumen de partículas sólidas en la suspensión (ϕ).

Tabla X. Viscosidades relativas de suspensiones de sílice nanométrico a diferentes fracciones de volumen (ϕ) y concentración de electrolito cloruro de aluminio (AlCl_3) a una temperatura de 20 °C.

Viscosidad Relativa(η/η_0) en diferentes fracciones de volumen (ϕ) en medio de AlCl_3 (T: 20 °C)								
# Muestra	Agua-Sílice		Agua-Sílice 0.2M		Agua-Sílice 0.5M		Agua-Sílice 0.8M	
	ϕ	η/η_0	ϕ	η/η_0	ϕ	η/η_0	ϕ	η/η_0
Estándar	0.000000	1.0000	0.000000	1.0000	0.000000	1.0000	0.000000	1.0000
1	0.000480	1.0343	0.001047	1.0567	0.000964	1.0549	0.001022	1.0714
2	0.001173	1.0792	0.002131	1.1088	0.002127	1.0921	0.001998	1.1110
3	0.002355	1.1844	0.002967	1.1695	0.003005	1.1592	0.003173	1.1669
4	0.003640	1.2596	0.003987	1.2300	0.004102	1.2347	0.004069	1.2241
5	0.004672	1.3972	0.004644	1.2673	0.005009	1.3220	0.004851	1.2542
6			0.006201	1.3818	0.006074	1.3677		

De igual manera a la anterior prueba con NaCl, de acuerdo a la teoría de viscosidad de dispersión de Einstein, la viscosidad de una dispersión diluida de esferas sólidas puede ser aproximadamente expresada por la ecuación [27], para ello de los valores obtenidos se obtuvo la gráfica viscosidad relativa (η/η_0) en función de la fracción de volumen de sílice (ϕ) (figura 76).

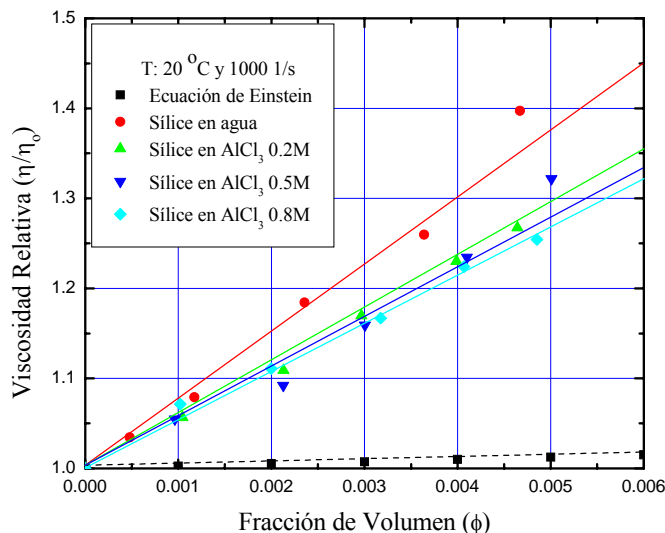


Figura 76. Viscosidad (η/η_0) de suspensiones de sílice nanométrico en función de la fracción de volumen de partículas de sílice (ϕ) suspendidas en agua y medio electrolito cloruro de aluminio a diferentes concentraciones (mol/l).

De la figura 76 se puede obtener las diferentes pendientes para los diferentes medios, siendo las pendientes de las líneas: 81.75 para agua, 61.72 para la solución electrolito AlCl_3 0.2M, 63.16 para la solución electrolito AlCl_3 0.5M y 46.33 para la solución electrolito AlCl_3 0.8M, mientras que para la teoría de Einstein una pendiente de 2.5 (Recta casi horizontal).

Estos resultados expresan que la sílice fina tiene un mayor volumen en la suspensión que en el vacío. Si el volumen incrementó esto podría ser debido a la formación de películas de solvatación sobre las partículas de sílice.

Como sugirieron Derjaguin y sus colaboradores las películas de solvatación tienen propiedades tales como una gran fuerza mecánica y una estructura como el hielo, así ellos pueden considerarla como una parte de las partículas sólidas.

Finalmente mediante la ecuación [42] se calcularon los espesores de la película de solvatación sobre la sílice fina en suspensión de agua, y electrolito cloruro de aluminio de concentraciones 0.2, 0.5 y 0.8M respectivamente. Los resultados son mostrados en la tabla XI.

Tabla XI Espesor de las películas de solvatación sobre sílice nanométrica en varias suspensiones de AlCl_3 .

Suspensión	Radio (nm)	k	ΔR (nm)
Agua	7	81.75	15.38
Electrolito AlCl_3 0.2 M	7	61.72	13.38
Electrolito AlCl_3 0.5 M	7	63.16	13.54
Electrolito AlCl_3 0.8 M	7	46.33	11.52

A la misma vez realizadas estas pruebas se midieron los valores de conductividad y pH teniendo como resultados los valores indicados en la tabla XII, de los cuales se puede observar que en cuanto se aumenta la fracción de volumen de sílice para una determinada concentración de electrolito AlCl_3 , la conductividad y el valor de pH disminuyen.

Una observación adicional es que en cuanto se aumenta la concentración electrolito la conductividad aumenta, pues era de esperarse este resultado al igual que lo anterior debido a que existirá una mayor cantidad de iones lo que hace que haya mayor conductividad.

Tabla XII. Conductividades y valores de pH de las suspensiones de sílice nanométrico a diferentes fracciones de volumen y concentración de electrolito cloruro de aluminio (AlCl_3) a una temperatura de 20 °C.

Sílice 14nm- AlCl_3 0.2M			Sílice 14nm- AlCl_3 0.5M			Sílice 14nm- AlCl_3 0.8M		
# Muestra	Promedio de Conductividad (mS)	Promedio PH	# Muestra	Promedio de Conductividad (mS)	Promedio PH	# Muestra	Promedio de Conductividad (mS)	Promedio PH
Estándar	37.50	3.144	Estándar	70.45	2.980	Estándar	90.380	2.572
1	31.80	3.136	1	60.20	3.005	1	77.900	2.570
2	31.70	3.077	2	59.82	2.998	2	77.700	2.567
3	32.30	3.035	3	59.30	2.983	3	76.980	2.555
4	32.20	2.964	4	59.80	2.759	4	74.800	2.550
5	32.00	2.931	5	61.36	3.079	5	76.700	2.559
6	31.70	2.866	6	57.58	3.015	6	75.780	2.500

5. CONCLUSIONES

De acuerdo a las pruebas realizadas podemos llegar a las siguientes conclusiones:

a) A través de mediciones de tamaño de partícula (F_{80}) y % de transmitancia en una suspensión, se puede conocer cuando se realiza una dispersión ó en tal caso una aglomeración de las partículas. Otra manera también de conocer es mediante pruebas de turbidez, eficiencias de sedimentación y velocidad de mojabilidad de la partícula, tal como lo realizaron otros investigadores.

b) La estabilidad de las partículas de sílice observada en el medio acuoso, es debido a su carácter hidrofílico, generando las fuerzas de repulsión de hidratación. Las fuerzas de hidratación otorgan que exista en el sistema acuoso una buena dispersión de partículas. Sin embargo esta propiedad de hidrofiliidad en la sílice puede ser cambiada mediante la adición de amina, la cual convierte a las partículas de sílice en hidrofóbicas, realizándose desde luego la aglomeración de partículas.

c) Los resultados han demostrado que la estabilidad de dispersión, en las suspensiones sílice-alcohol se incrementa conforme como el grado de alcohol aumenta, alcanzando un máximo en el rango de grado de alcohol entre 50 y 60 seguido por una disminución en la estabilidad.

d) Para las partículas de rutilo y grafito respectivamente en las graficas de potencial zeta y de dispersión en medios acuosos variando el pH se observa que cerca del punto isoeléctrico de cada partícula existirán fuerzas electrostáticas nulas entre cada una del mismo mineral, las cuales ocasionan la aglomeración, mientras que habrá repulsión a valores de pHs distintos del punto isoelectrico debido a las cargas de las partículas que tienen, debiendo presentar el mismo comportamiento el mineral galena.

e) La teoría DLVO extendida es una herramienta muy importante para poder predecir y comprender la estabilidad de las distintas dispersiones, esto porque en ella se incluyen los aportes de las fuerzas repulsivas de hidratación ó solvatación (entre las partículas hidrofílicas ó liofílicas), las fuerzas atractivas hidrofóbicas (entre partículas hidrofóbicas), las fuerzas de repulsión estéricas (cuando se absorben polímeros), entre otras.

f) El uso de los dispersantes es una de las mejores maneras para poder obtener una buena dispersión (otra forma seria mediante la dispersión física, pero es muy costosa), para ello se debe determinar cual es el dispersante mas adecuado para el sistema sólido-líquido a trabajar, siendo los factores a considerar: el medio de dispersión, costos, superficies de las partículas. Además de realizar previamente pruebas con distintos dispersantes como lo realizado en este trabajo.

g) Los mecanismos de dispersión de las partículas pueden resumirse y explicarse a través de los siguientes fenómenos:

- El incremento del potencial zeta de las partículas cuando es adsorbido el dispersante, tal es el caso del hexametáfosfato de sodio, silicato de sodio, metasilicato de sodio nano hidratado.
- La hidrofiliidad que adquieren las partículas al momento de la adsorción del dispersante, produciendo una película de hidratación de gran espesor, previniendo la agregación, tal es el caso utilizando el dodecil sulfato de sodio.
- La repulsión estérica producida entre las partículas a través de la adsorción de las moléculas de polímeros.

h) Las pruebas de potencial zeta confirmaron lo mencionado en la conclusión anterior, que cuando se agrega dispersantes inorgánicos tales como el hexametáfosfato de sodio, silicato de sodio y metasilicato de sodio nano hidratado el potencial zeta se hace más negativo en cuanto se va aumentando más la concentración del dispersante, por lo tanto se realiza una repulsión de origen electrostática.

i) La fórmula presentada para determinar el espesor de la película de solvatación sobre la base de la teoría de viscosidad de dispersiones realizada por Einstein permite calcular el espesor de la película de solvatación formada sobre las partículas de sílice en varios medios líquidos, estimada a través de la medición de viscosidad en una suspensión (η/η_0) como una función de la fracción de volumen de las partículas (ϕ).

h) De las pruebas realizadas en la viscosidad de dispersiones, de acuerdo a Einstein se llega a comprobar que efectivamente aumentando la fracción de volumen de las partículas (ϕ) en la suspensión, la viscosidad relativa (η/η_0) aumenta de manera lineal pudiendo fácilmente hallar su pendiente, pues el comportamiento lineal de la viscosidad es debido a que las suspensiones preparadas son fluidos Newtonianos.

i) Las pruebas realizadas de viscosidad utilizando el electrolito cloruro de sodio (NaCl) muestran que aumentando progresivamente la concentración del electrolito la película de solvatación va creciendo progresivamente llegando hasta duplicar el tamaño de partícula, sin embargo de las pruebas efectuadas con el electrolito cloruro de aluminio no se puede decir lo mismo debido que aumentando progresivamente la concentración del electrolito $AlCl_3$ la película de solvatación va disminuyendo progresivamente.

k) En las pruebas de realizadas de viscosidad se observó que para ambos electrolitos cloruro de sodio (NaCl) y cloruro de aluminio ($AlCl_3$) al aumentar la fracción de volumen de partículas (ϕ) el valor de la conductividad de la suspensión disminuye progresivamente.

l) También en las pruebas realizadas de viscosidad para las partículas de sílice suspendidas en medios electrolito se observó para ambos: cloruro de sodio (NaCl) y cloruro de aluminio (AlCl_3) que al aumentar la fracción de volumen de partículas (ϕ) el valor de pH de la suspensión disminuye progresivamente (tablas VIII y XII), esto debido a que en todas las muestras estándar (# muestra 0) el valor del pH fue siempre mayor al punto isoelectrico de la sílice nanométrica (pH =1.8) por lo que las partículas de sílice al entrar en contacto con la solución estándar adquieren una carga negativa dentro de la solución, luego los contraiones de las soluciones electrolito contrarrestan esta carga haciéndola menos negativa por lo que el valor de pH disminuye de acuerdo al potencial zeta.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Adamson W. Arthur, Gast P. Alice., 1997. “Physical Chemistry of Surfaces”, Wiley Interscience (Sixth edition). New York, 182-191.
2. Conley F. Robert., 1996. “A Guide to understanding and Formulating Slurries”, in: *Practical Dispersions*, Wiley-VCH. New York, 1-62.
3. Dobias Bohuslav., Qui Xueping., Rybinski von Wolfgang., 1999. *Solid-Liquid Dispersions*, Marcel Dekker Inc, Surfactant Science Series Vol. 81. New York, 1-11.
4. Fuerstenau W.D., 1962. “50TH Anniversary Volume” in: *Froth Flotation*, (The American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc). United States of America, 152.
5. Hackley A.Vincent., Somasundaran P., Lewis A.Jennifer., 2002. *Polimers in Particulate Systems*, Marcel Dekker Inc, Surfactant Sciences Series Vol. 104. New York, 27-104.
6. Hiemenz C. Paul., Rajagopalan Raj., 1997. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker Inc. New York, 462-619.
7. Israelachvili N Jacob., 1992. *Intermolecular and Surface Forces*, Academia Press Limited. New York, 83-133.
8. Kelly G Errol, 1990. Introducción al procesamiento de minerales, Limusa. México, 121-137.
9. Kissa Erik., 1999. “Characterizations Testing, and Measurement”, in: *DISPERSIONS*, Marcel Dekker Inc, Surfactant Science Series Vol. 84. New York, 173-191.
10. Laskowski J.S, Ralston J., 1992. “Developments in Mineral Processing”, in *Colloid Chemistry in Mineral Processing*, Elsevier Science Publishing Company Inc, Vol.12. Netherlands, 151-166.
11. Manual de Instrucciones del Analizador de Tamaño de Partícula por Difracción de Rayos Láser “Shimadzu” tipo SALD-1100 (V2.1). Corporación Kyoto, Japón.

12. Manual de Instrucciones del Zetámetro “COULTER DELSA 440”, 1987-1988. Corporación COULTER, USA.
13. McKay B. Robert., 1994. *Technological Applications of Dispersions*, Marcel Dekker Inc, Surfactant Science Series Vol. 52. New York, 12-24.
14. Miller A. Clarence., Neogi P., 1985. “Equilibrium and Dynamic Effects” in: *Interfacial Phenomena*, Marcel Dekker Inc. Surfactant Sciences Series Vol. 17. New York, 91-134.
15. Morrison D. Ian., Ross Sydney., 2002. *Colloidal Dispersions*, Wiley Interscience. New York, 316-419.
16. Prestidge A.C., Ralston J., 1996. “Contact Angle Studies of Particulate Sulphide Minerals”, *Int. Mineral Engineering*, Vol. 9, No. 1, 85-102.
17. Ren J., Song S., 2001. Dispersion of Silica Fines in Water-Ethanol Suspensions, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 238, 279-284.
18. Yotsumoto Hiroki, Yoon Roe-Hoan., 1993. Application of Extended DLVO Theory “Stability of Rutile Suspensions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 157, 426-433.
19. Yotsumoto Hiroki, Yoon Roe-Hoan., 1993. Application of Extended DLVO Theory “Stability of Silica Suspensions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 157, 434-441.