

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS

FACULTAD DE INGENIERÍA

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA



PROYECTO DE GRADO

**ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE COLOIDES DE SALMUERA
DE FLOTACIÓN DE LA PLANTA DE CLORURO DE
POTASIO DE YACIMIENTOS DE LITIO BOLIVIANOS**

Para optar al título de ingeniero químico

POSTULANTE: Univ. Carlos Gustavo Pizza Mamani

TUTOR: Ing. Boris Párraga Andrade

COTUTOR: Ing. Josue Catari Ramos

LA PAZ – BOLIVIA

MARZO 2023



**UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS
FACULTAD DE INGENIERIA**



LA FACULTAD DE INGENIERIA DE LA UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS AUTORIZA EL USO DE LA INFORMACIÓN CONTENIDA EN ESTE DOCUMENTO SI LOS PROPÓSITOS SON ESTRICTAMENTE ACADÉMICOS.

LICENCIA DE USO

El usuario está autorizado a:

- a) Visualizar el documento mediante el uso de un ordenador o dispositivo móvil.
- b) Copiar, almacenar o imprimir si ha de ser de uso exclusivamente personal y privado.
- c) Copiar textualmente parte(s) de su contenido mencionando la fuente y/o haciendo la cita o referencia correspondiente en apego a las normas de redacción e investigación.

El usuario no puede publicar, distribuir o realizar emisión o exhibición alguna de este material, sin la autorización correspondiente.

TODOS LOS DERECHOS RESERVADOS. EL USO NO AUTORIZADO DE LOS CONTENIDOS PUBLICADOS EN ESTE SITIO DERIVARA EN EL INICIO DE ACCIONES LEGALES CONTEMPLADAS EN LA LEY DE DERECHOS DE AUTOR.

DEDICATORIA

A mis padres, Juan Carlos Pizza y María Luz Mamani por haberme apoyado incondicionalmente a lo largo de la realización de este trabajo y en mi vida académica, a mis hermanos Mariel y Cristhian que me permitieron su compañía y alivio en los mejores y peores momentos, a mi familia por el apoyo constante y confianza inquebrantable y a mi cachorrita por la compañía en las noches de estudio y desvelo. Todo es para ellos.

AGRADECIMIENTOS

En primera instancia al componente humano de la carrera de Ingeniería Química de la Universidad Mayor de San Andrés, cuna de mis estudios universitarios y lugar donde adquirí los conocimientos que esgrimiré en mi vida profesional y académica.

A mis tutores Ing. Boris Párraga Andrade e Ing. Josué Catari Ramos cuyo apoyo, atención y motivación constante impulsaron e hicieron transitable la realización del presente trabajo.

A Yacimientos de Litio Bolivianos por haberme abierto las puertas de la institución y proporcionado las herramientas para poder aprender y aportar en el gran proyecto de la industrialización de los recursos naturales de nuestra Bolivia.

A mis compañeros y personas que transitaron conmigo mi vida universitaria, sin su apoyo, ayuda, motivación y competencia, nunca habría podido haber llegado tan lejos ni haber tenido experiencias y lecciones de vida tan importantes. Siempre se los atesorará en el corazón.

Simplemente gracias totales.

RESUMEN

Existe una necesidad de estudios de procesos de sedimentación y clarificación de salmueras alternativos y o paralelos a los que se encuentran instalados en la planta industrial de cloruro de potasio de Yacimientos de Litio Bolivianos, el presente estudio plantea la posibilidad de la eliminación de aquellos coloides de cristales suspendidos en salmuera que no pueden ser separados fácilmente por simple gravedad, esto mediante su adsorción sobre sílice floculado con poliacrilamida de alto peso molecular. Se hizo un análisis de los flóculos de sílice, se halló su capacidad de adsorción y la influencia de la temperatura en este proceso. Generando un nuevo campo de estudio para la clarificación de salmueras.

ABSTRACT

There is a need to study alternative brine sedimentation and clarification processes and or parallel to those that are installed in the Bolivian Lithium Deposits potassium chloride industrial plant, the present study raises the possibility of eliminating those crystal colloids suspended in brine that cannot be easily separated by simple gravity, by adsorption on silica flocculated with high molecular weight polyacrylamide. An analysis of the silica flocs was made, their adsorption capacity and the influence of temperature in this process were found. Generating a new field of study for brine clarification.

Índice Principal

Capítulo I – Introducción	1
1. Antecedentes, Diagnóstico y Planteamiento del Problema	1
1.1 Antecedentes.....	1
1.1.1 Yacimientos de Litio Bolivianos	2
1.1.2 Planta Industrial de Cloruro de Potasio	4
1.2 Diagnóstico	8
1.3 Planteamiento del Problema.....	9
1.4 Objetivos	11
1.4.1 Objetivo General.....	11
1.4.2 Objetivos Específicos	11
1.5 Alcance, Justificación e Impactos Del Proyecto De Grado	11
1.5.1 Alcance	11
1.5.2 Justificación Técnica	12
1.5.3 Justificación Académica.....	12
1.5.4 Justificación Económica.....	12
1.5.5 Justificación Social.....	13
1.5.6 Justificación Ambiental.....	13
Capitulo II – Marco Teórico y Conceptual	14
2.1 Dispersiones en soluciones	14
2.2 Estabilidad Coloidal	15
2.2.1 Fuerzas Intermoleculares de Van der Waals	17
2.2.2 Fuerzas Intermoleculares de London	18
2.2.3 Fuerzas Intermoleculares Repulsivas	18
2.3 Aplicación sobre Coloides Liofóbicos — Teoría DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek).....	20
2.3.1 Fuerzas de Atracción Entre Partículas	20
2.3.2 Fuerzas de Repulsión Entre Partículas	21
2.4 Potencial Z	29
2.5 Efectos de la fuerza iónica en la interacción entre distintos tipos de superficies.....	32
2.5.1 Interacción entre superficies de sílice en medios iónicos.....	34
2.5.2 Influencia del tamaño y valencia de los cationes en solución en la interacción entre superficies de sílice	37

2.5.4 Fuerzas de Hidratación	43
2.5.4 Interacción Hidrofóbica.....	44
2.5.5 Efecto iones en solución sobre el potencial zeta de la sílice	44
2.6 Floculación de sílice con polímeros de alto peso molecular	46
2.6.1 Poliacrilamida catiónica y mecanismo de floculación	46
2.6.2 Mecanismo de floculación de sílice con poliacrilamida.	48
2.6.2 Conformación del floculante.	50
2.6.3 Viscosidad de sistemas sílice-floculante con diferentes iones en solución.	51
2.6.4 Análisis y dimensión fractal de los flóculos.	55
2.7 Adsorción	57
2.7.1 Fisiosorción.....	58
2.7.2 Isotermas de Adsorción	60
2.8 Determinación superficie específica de flóculos de sílice.	66
2.9 Floculación de sílice con poliacrilamida y adsorción de cristales de NaCl.....	67
Capítulo III – Metodología Experimental.....	71
3.1 Metodología de la Investigación.	71
3.2 Caracterización de la salmuera de flotación de cloruro de potasio.	71
3.2.1 Preparación de muestras para caracterización.	72
3.2.2 Análisis de Na ⁺ , K ⁺ y Li ⁺	73
3.2.3 Análisis de Mg ⁺² y Ca ⁺²	73
3.2.4 Análisis de SO ₄ ⁻²	73
3.2.5 Análisis de Cl ⁻	74
3.2.6 Análisis de insolubles.	74
3.3 Proceso planteado de floculación y adsorción.	75
3.4 Análisis factorial preliminar.....	76
3.5 Dosis óptima de floculante.....	78
3.5.1 Preparación de floculante.	78
3.5.2 Análisis turbidimétrico.	80
3.6 Análisis fractal de los flóculos de sílice.....	80
3.7 Determinación superficie específica de los flóculos.	81
3.8 Isotermas de Adsorción	83
Capítulo IV – Resultados Experimentales	84

4.1 Caracterización de salmuera de flotación.	84
4.1.1 Composición másica	84
4.1.2 Composición química.....	84
4.2 Análisis factorial preliminar.....	85
4.3 Dosis optima de floculante.....	89
4.4 Análisis de los flóculos.	93
4.4.1 Determinación superficie específica flóculos de sílice	93
4.4.2 Análisis fractal de los flóculos generados	98
4.4.3 Cálculo de la dimensión fractal.....	99
4.5 Isotermas de Adsorción	102
4.6 Adsorción en salmuera sintética.....	111
Capítulo V – Análisis de Resultados, Conclusiones y Recomendaciones	114
5.1 Análisis de la salmuera.	114
5.2 Dosis de floculante	114
5.3 Análisis de los flóculos generados	114
5.3.1 Superficie Específica.....	114
5.3.1 Dimensión fractal de los flóculos.....	115
5.4 Isotermas de Adsorción	116
5.5 Conclusiones	119
5.6 Recomendaciones	119
5.7 Bibliografía	121
ANEXOS	126

Índice de Figuras

Figura 1. Concentraciones de potasio en muestras de salmuera del Salar de Uyuni y salares cercanos en suroeste de Bolivia.....	2
Figura 2. Perspectiva de Industrialización YLB.....	3
Figura 3. Planta industrial de cloruro de potasio.	5
Figura 4. Esquema de tratamiento por sedimentación de las corrientes de pulpas provenientes de diferentes procesos dentro de la planta de producción de cloruro de potasio de YLB.	7
Figura 5. Salmuera de flotación con coloides en suspensión.	8
Figura 6. salmuera de flotación sin tratar y en la derecha salmuera clarificada con el método previamente mencionado.....	14
Figura 7. Clasificación de las dispersiones según el tamaño de las partículas.....	14
Figura 8. Dipolo Permanente.....	17
Figura 9. Dos dipolos a distancia r.	18
Figura 10. Modelos de Potencial Intermolecular.....	19
Figura 11. Cálculo de interacciones entre dos partículas.....	20
Figura 12. Modelo de Helmholtz.....	22
Figura 13. Distribución de iones a lo largo de la capa difusa.	22
Figura 14. Modelo doble capa eléctrica de Stern.....	23
Figura 15. Esquema de una partícula coloidal rodeada por la doble capa. Tratamiento físico-químico de aguas residuales: coagulación-floculación.....	24
Figura 16. Repulsión Electrostática por Capas Difusas.....	25
Figura 17. Variación relativa de los tres tipos de fuerza.....	27
Figura 18. Potencial total de la interacción en función de la distancia.....	28
Figura 19. Representacion gráfica potencial Z.....	35
Figura 20. Fotografías interacción de partículas.....	34
Figura 21. Fuerza dividida por el radio coloidal frente a la separación de superficies (rojo) NaCl, (verde) KCl, (azul) CsCl a (a) 50 mM pH 5,5 y (b) 100 mM pH 5,5.....	35
Figura 22. (a) Adhesión en electrolitos acuosos 1:1 y 2:1 en función de la concentración de sal. (b) Las mismas curvas mostradas en función de las fuerzas iónicas correspondientes de las soluciones; las curvas de sales 2:1.....	38
Figura 23. Adhesión entre superficies de sílice en función de la fuerza iónica en electrolitos acuosos 3:1, 2:1 y 1:1 a pH 5,5 (AlCl ₃ a pH 3,8).....	39

Figura 24. Fotografías de interacción de partículas para el sistema sílice (carga negativa)/NaCl (carga positiva). (a) Sílice (malla 200) partículas dispersas en salmuera saturada. b) NaCl como partículas dispersas en salmuera saturada. (c) Agregación de partículas de sílice y NaCl en salmuera saturada.....	41
Figura 25. Curvas fuerza/radio AFM vs distancia de separación obtenidas en salmuera saturada. (a) Esfera de sílice con carga negativa/sustrato de KCl con carga negativa. (b) Esfera de sílice con carga negativa/sustrato de NaCl con carga positiva.	42
Figura 26. Potencial zeta de la sílice en agua pura y en agua salada a pH 7 y 9. Concentraciones de sal 0.05, 0.1 y 0.3 M. La concentración de sal aumenta de derecha a izquierda para cada catión.....	45
Figura 27. Representación esquemática de la adsorción de cationes de la serie metales alcalinos monovalentes (cloruros) sobre sílice.....	46
Figura 28. Unidad de poliacrilamida	47
Figura 29. Microfotografías con zoom óptico 4x a pH 2, 7 y 11 con floculante aniónico en agua destilada (a) - (c) y en presencia de NaCl 0,03 M (d) a (f)	51
Figura 30. Viscosidad de suspensiones de sílice formuladas al 40% p / p, pH 7 a diferentes velocidades de cizallamiento en función de la dosis de floculante (aniónico o catiónico) y el tipo de sal disuelta. Fotogramas (a) y (b) a 150 s^{-1}	52
Figura 31. Representación esquemática del efecto de los cationes del agua de mar tanto en la estructura local del agua como en la configuración adoptada por un floculante aniónico. Los iones considerados en orden creciente de hidratación son $\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+}$. La afinidad partícula-floculante está representada por flechas rojas.	54
Figura 32. Un cuadrado se puede dividir en N^2 piezas autosimilares, cada una con un factor de aumento N.....	56
Figura 33. Triángulo de Sierpinski.	57
Figura 34. Adsorción física y química.....	58
Figura 35. Tipos de isothermas según la IUPAC.....	61
Figura 16. Adsorción de poliacrilamida catiónica sobre sílice a pH 5,6, medida durante los ensayos de floculación.....	68
Figura 37. Adsorción de a) dímero de NaCl sobre sílice b) cubo de NaCl en un agujero y c) un cubo sobre un dímero de Si.....	69
Figura 38. Adsorción de NaCl sobre silicio.....	69
Figura 39. Punto de recolección salmuera de estudio.....	71
Figura 40. Preparación de muestras para análisis químico	72
Figura 41. Espectrómetro UV.....	74
Figura 42. Filtrado de salmuera para análisis de insolubles.....	74
Figura 43. Proceso planteado de floculación y adsorción.....	75
Figura 44. Agitador mecánico usado en pruebas.....	77

Figura 45. Preparación de floculante catiónico para las pruebas experimentales	78
Figura 46. Poliacrilamida catiónica.....	91
Figura 47. Procedimiento para las pruebas de <i>Jar-Test</i>	92
Figura 48. Turbidímetro usado en pruebas.....	80
Figura 49. Curva de calibración para mediciones de turbidez de la salmuera de flotación.....	80
Figura 50. Fotografía de flóculos tomada con microscopio óptico	81
Figura 51. Determinación superficie específica de los flóculos de sílice con azul de metileno.....	82
Figura 52. Soluciones patrón para calibración de una curva de absorción de azul de metileno	82
Figura 53. Floculación y adsorción a 35°C	83
Figura 54. Determinación de los isotermas de adsorción	83
Figura 55. Curva de calibración turbidimétrica.....	100
Figura 56. Superficie de respuesta diseño experimental.....	88
Figura 57. Turbidez agua a diferentes concentraciones de sílice.....	92
Figura 58. Curvas de resultados de floculación de sílice (1% y 0,5%) a diferentes dosis de floculante.....	92
Figura 59. Absorbancia azul de metileno a diferentes concentraciones	93
Figura 60. Isotherma de Henry a 15°C para azul de metileno.	95
Figura 61. Isotherma de Langmuir a 15°C para azul de metileno.....	96
Figura 62. Isotherma de BET a 15°C para azul de metileno.....	97
Figura 63. Imágenes de floculos obtenidas con una ampliación de 30 veces..	99
Figura 64. Proyección en escala de grises de las imágenes obtenidas con una ampliación de 30 veces, flóculos formados por partículas de sílice de 0,3 a 0,1 mm: 0,1 a 0,075 mm e inferiores a 0,075 mm.....	99
Figura 65. División y conteo de cajas de un flóculo generado (sílice menor a 75 mm).	100
Figura 66. Regresión lineal representativa de un floculo formado con menor a 0-75 mm....	101
Figura 67. Regresión lineal representativa de un floculo formado con sílice de 0,1 a 0,075 mm	102
Figura 68. Regresión lineal representativa de un floculo formado con sílice de 0,1 a 0,3 m...101	
Figura 69. Turbidez de salmuera a diferentes concentraciones de coloides en suspensión. Fuente: Elaboración propia.....	103

Figura 70. Isoterma linealizada de adsorción (15°C) de coloides de salmuera sobre flóculos de sílice (Henry).....	108
Figura 71. Isoterma linealizada de adsorción (15°C) de coloides de salmuera sobre flóculos de sílice (Langmuir)	108
Figura 72. Isoterma linealizada de adsorción (15°C) de coloides de salmuera sobre flóculos de sílice (Freundlich)	109
Figura 73. Isoterma linealizada de adsorción (15°C) de coloides de salmuera sobre flóculos de sílice (Jovavic)	109
Figura 74. Isoterma linealizada de adsorción (15°C) de coloides de salmuera sobre flóculos de sílice (BET)	110
Figura 75. Diagrama de pares iónicos Na, K, SO ₄ , y Cl. y Mg, K, SO ₄ , y Cl.	112
Figura 76 Isotermas experimentales de adsorción de coloides de salmuera sobre flóculos de sílice a 15°C.....	117

Índice de Tablas

Tabla 1. Superficies de piscinas evaporación.	4
Tabla 2. Tipos y Características de Coloides.	16
Tabla 3. Valores de potenciales Z y características de la suspensión.	29
Tabla 4. Resultados de electroforesis por láser Doppler para cuasi equilibrio de distintas sales	31
Tabla 1. Diferencias fisiosorción y quimiosorción.....	59
Tabla 6. Niveles superior e inferior de experimentación del análisis factorial preliminar	84
Tabla 7. Composición masica salmuera de flotación.....	85
Tabla 8. Composición química salmuera de flotación.....	85
Tabla 9. Parámetros de diseño experimental	86
Tabla 10. Concentraciones de calibrado de curva de absorción.....	87
Tabla 11. Resultados de grado de clarificación de las pruebas de diseño experimental.....	89
Tabla 12. Parámetros optimos de trabajo según el diseño experimental	89
Tabla 13. Dosis de floculante pruebas Jar-Test.....	89
Tabla 14. Resultados de absorbancia de sílice en agua.....	90
Tabla 15. Resultados de clarificación para sílice (0,5%) introducido en agua.....	91
Tabla 16. Resultados de clarificación para sílice (1%) introducido en agua y salmuera respectivamente	91

Tabla 17. Curva de calibración adsorción de azul de metileno	93
Tabla 18. Resultados adsorción de azul de metileno	94
Tabla 19. Capacidad de floculación de distintos tamaños de sílice	98
Tabla 20. Valores de dimensión fractal.....	102
Tabla 21. Curva de calibración de concentraciones de salmuera de flotación	103
Tabla 22. Valores de trabajo para la obtención de los isothermas de adsorción	104
Tabla 23. Resultados adsorción de coloides sobre flóculos de sílice a 15°C.....	104
Tabla 24. Resultados adsorción de coloides sobre flóculos de sílice a 35°C.....	105
Tabla 25. Datos para las ecuaciones de isothermas de adsorción linealizadas.....	116
Tabla 26. Resultados adsorción de coloides sobre flóculos de sílice a 15°C en salmuera sintética.....	116
Tabla 27. Valores de dimensión fractal de flóculos de sílice de distintos tamaños.....	116
Tabla 28. Ecuaciones de diferentes modelos de isothermas obtenidos experimentalmente. ...	116
Tabla 29. Comparación de capacidad de adsorción frente a floculación en salmuera sintética	118

Índice de Anexos

ANEXO 1 COMPOSICIÓN FASE LÍQUIDA DE LA SALMUERA DE FLOTACION	126
ANEXO 2 COMPOSICIÓN FASE SÓLIDA DE LA SALMUERA DE FLOTACION.....	126
ANEXO 3 SÍLICE DE 0,106-0,300 μm , 0,106-0,075 μm Y MENOR A 0,075 μm	126
ANEXO 3 FOTOS BAJO MICROSCOPIO DE FLÓCULOS DE SILICE 0,106-0,300 μm , 0,106-0,075 μm Y MENOR A 0,075 μm	126
ANEXO 4 DISTRIBUCIÓN GRANULOMÉTRICA DE FLÓCULOS DE SILICE 0,106-0,300 μm , 0,106-0,075 μm Y MENOR A 0,075 μm	126
ANEXO 5 BALANCE MÁSSICO Y SOLUCIÓN DE SISTEMA DE ECUACIONES PARA FORMULACION DE SALMUERA SÍNTETICA DE FLOTACIÓN	126
ANEXO 6 SUPERFICIES ESPECÍFICAS DE BENTONITA Y CAOLIN	126
ANEXO 7 NORMA DE REQUISITOS GENERALES PARA LA COMPETENCIA DE LOS LABORATORIOS DE ENSAYO Y CALIBRACION	126
ANEXO 8 FICHA TÉCNICA DEL LABORATORIO DE ANÁLISIS QUÍMICO DE YLB DENTRO DEL CATÁLOGO DE ORGANISMOS ACREDITADOS POR IBNORCA	126
ANEXO 9 FICHA TÉCNICA DEL LABORATORIO DE ANÁLISIS QUÍMICO DE YLB DENTRO DEL CATÁLOGO DE ORGANISMOS ACREDITADOS POR IBNORCA.....	135

Capítulo I – Introducción

1. Antecedentes, Diagnóstico y Planteamiento del Problema

1.1 Antecedentes

En Bolivia, se encuentra el salar de Uyuni, que contiene salmueras subterráneas compuestas de litio, potasio, boro, sodio, calcio, magnesio, sulfatos y cloruros. En la actualidad la empresa estatal Yacimientos de Litio Bolivianos explota estos recursos. Mediante una planta piloto para la obtención de carbonato de litio y una planta industrial para la producción de cloruro de potasio. (YLB página web, 2021)

El interés de la explotación del Litio y otros recursos del Salar de Uyuni cobró mayor interés con los estudios de Francois Risacher, científico francés, que daba los primeros pasos en procura de establecer la existencia de Litio en la salmuera de Uyuni. Sus primeros estudios y perforaciones se iniciaron a mediados de los años 70 en el marco de un acuerdo entre la francesa ORSTOM, actual IRD, y la UMSA. Las conclusiones de este trabajo que alcanzó una perforación de 120 m. de profundidad, determinaron una reserva de 8,9 millones de toneladas de Litio.

En uno de los primeros estudios respecto a la exploración de los recursos evaporíticos (Ericksen, Vine y Ballon, 1977) mencionan que “Un muestreo de salmueras superficiales y cercanas a la superficie (a profundidades de 50 cm) en los salares de Uyuni y Coipasa. Indican la presencia de grandes cantidades de litio y potasio potencialmente recuperable. Estas salmueras, que son ricas en cloruro y bajas en sulfato y carbonato, se ha encontrado que contienen 80-1510 ppm de Li y hasta un 2,4% de K. Un área de unos 2500 km² en el parte centro-este y sureste del salar muestra un predominio de valores de litio de 300-600 ppm y

valores de potasio de 0,6-1,2%. La escasa evidencia sugiere que las salmueras en algunas áreas contienen mayores cantidades de litio y potasio en profundidad que en la superficie, quizás como resultado de las capas de densidad de las salmueras. Las relaciones promedio Li / K de las salmueras son ligeramente diferentes en cada uno de los salares, que van desde un mínimo de 0,025 en el Salar de Coipasa hasta un máximo de 0.050 en Uyuni. El magnesio está presente en todas las salmueras y su concentración es similar a la de potasio”.

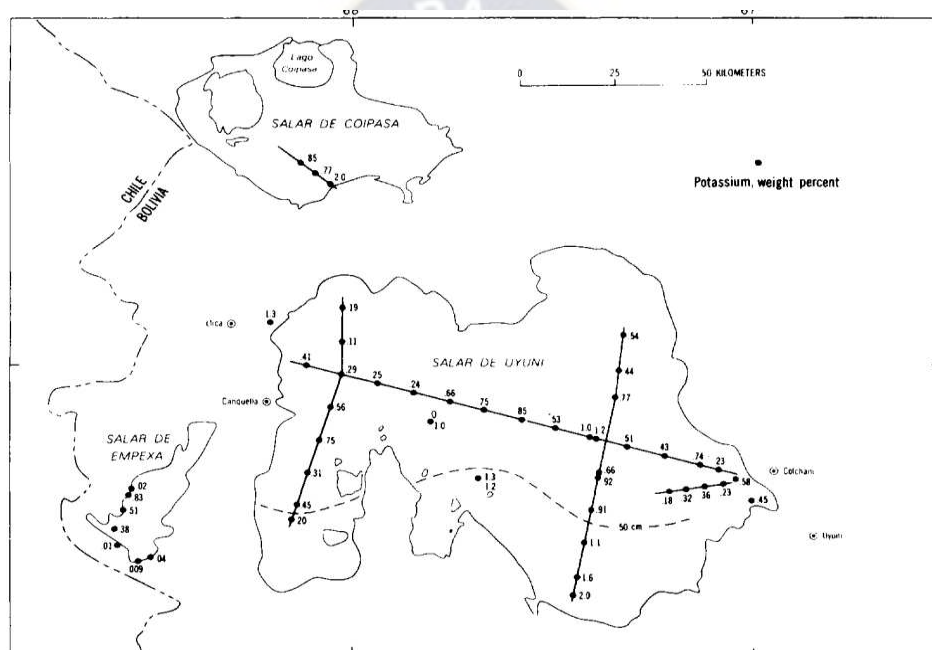


Figura 1. Concentraciones de potasio en muestras de salmuera del Salar de Uyuni y salares cercanos en suroeste de Bolivia, (Ericksen, Vine y Ballon, 1977).

1.1.1 Yacimientos de Litio Bolivianos

El memorial institucional de 2018 publicado en la página oficial de la institución indica que a partir del Decreto Supremo N° 29496, promulgado por el presidente Juan Evo Morales el 1ro de abril de 2008, se inician los primeros pasos del proyecto de industrialización de los recursos evaporíticos, en este documento génesis, se instruye a la Corporación Minera de Bolivia

(COMIBOL), la creación dentro de su estructura institucional, de una instancia responsable de la industrialización de los recursos evaporíticos del Salar de Uyuni.

En cumplimiento del Decreto Supremo N° 29496, el Directorio de la Corporación Minera de Bolivia (COMIBOL) determina la creación de la Dirección Nacional de Recursos Evaporíticos, que luego se denominará Gerencia Nacional de Recursos Evaporíticos por Resolución del Directorio de COMIBOL N° 4366/2010.

A inicios de la gestión 2017, con la nueva disposición Orgánica del Poder Ejecutivo, se crea el Ministerio de Energía mediante Decreto Supremo N° 3058 del 22 de enero de 2017, que en su Artículo 3 (Estructura Jerárquica), crea bajo la dependencia de este ministerio, el Viceministerio de Altas Tecnologías Energéticas (Litio, Energía Nuclear), que entre sus atribuciones se establece: “Ejercer tuición sobre la entidad nacional para la explotación integral de los recursos evaporíticos”.

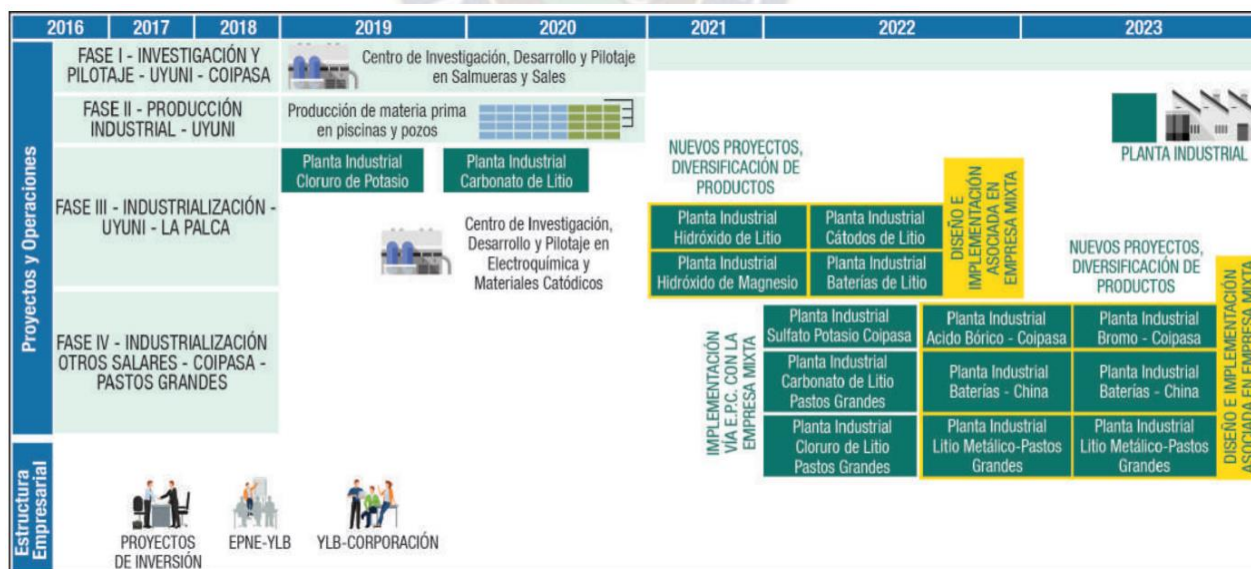


Figura 2. Perspectiva de Industrialización YLB. Extraído del memorial institucional 2019

1.1.2 Planta Industrial de Cloruro de Potasio

La planta industrial de sales de potasio fue inaugurada en octubre de 2018. En la gestión 2019 comenzó el proceso de estandarización de parámetros adecuados para la operación y proceso de producción de sales de potasio. Durante la gestión 2019 se ha trabajado con diferentes proporciones de Silvinita, sales mixtas A y sales mixtas B para preparar mezclas como materia prima. Lo cual fue un verdadero reto por parte del personal de planta quienes fueron adquiriendo más conocimiento y dando soluciones alternativas en las áreas correspondientes de procesamiento como: alimentación, desmagnesio, flotación, lixiviación y secado, con la finalidad de mantener la calidad de producto. (Memoria institucional YLB, 2019)

El proceso inicia en las piscinas industriales, que constan de 20 líneas de evaporación de producción a escala industrial, cada línea consta de 8 piscinas en serie distribuidas en 5 etapas de cristalización fraccionada (Halita, Silvinita, Sales Mixtas; Sulfato de Litio y Salmuera Residual). La superficie de evaporación total a una capacidad máxima consta de:

Tabla 2. Superficies de piscinas evaporación.

	Etapa					
	Halita	Silvinita	Sales Mixtas	Sulfato de litio	Residual	Total
Superficie (m ²)	14 001 400	1 802 920	4 000 400	602 600	602 600	21 010 320

Superficies totales de evaporación para cada etapa de cosecha, extraído del memorial institucional (YLB, 2019)

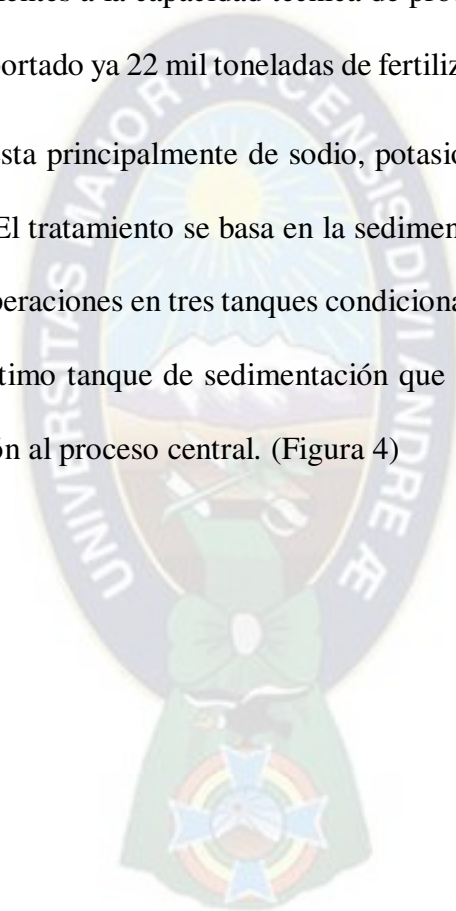
El proceso productivo de obtención de cloruro de potasio contempla las siguientes etapas:

1. Acopio y transporte de los cristales de silvinita hacia la planta industrial de cloruro de potasio, específicamente al sector del buzón de alimentación.
2. Alimentación de los cristales de silvinita.
3. Molienda primaria y secundaria, para asegurar la granulometría requerida en las siguientes etapas del proceso.
4. Clasificación del producto intermedio de la molienda, para garantizar que existe la mayor superficie de contacto, que es preciso tener en las siguientes fases del proceso.
5. Lavado de este producto intermedio para su acumulación y dosificación junto al reactivo colector, para ingresar en el sistema de flotación scavenger, flotación cleaner y flotación rougher.
6. Lixiviación para luego pasar a la separación sólido líquido en filtros especializados para este fin.
7. Secado y envasado.



Figura 3. Planta industrial de cloruro de potasio. Extraído de Memorial Institucional (YLB 2019)

El proceso de obtención de cloruro de potasio implica operaciones de flotación y elutriación. (Memoria Institucional YLB, 2020). Estos procesos producen pulpas (mezclas de salmuera y sales). Que deben ser separadas para que la salmuera pueda volver a ser reutilizada en el proceso central. La sedimentación de las pulpas de flotación, lixiviación y colas se llevan a cabo en tanques de sedimentación de considerable envergadura, ya que se deben separar cantidades de salmuera y cristales equivalentes a la capacidad técnica de producción de la planta que, a fines de mayo de 2021, había exportado ya 22 mil toneladas de fertilizante potásico (La Razón, 2021). Esta salmuera está compuesta principalmente de sodio, potasio, cloruro y sulfatos. (Memorial Institucional YLB, 2019). El tratamiento se basa en la sedimentación de los distintos efluentes provenientes de distintas operaciones en tres tanques condicionados en paralelo. Para luego unir las tres corrientes en un último tanque de sedimentación que clarifica aún más las salmueras para su posterior reinyección al proceso central. (Figura 4)



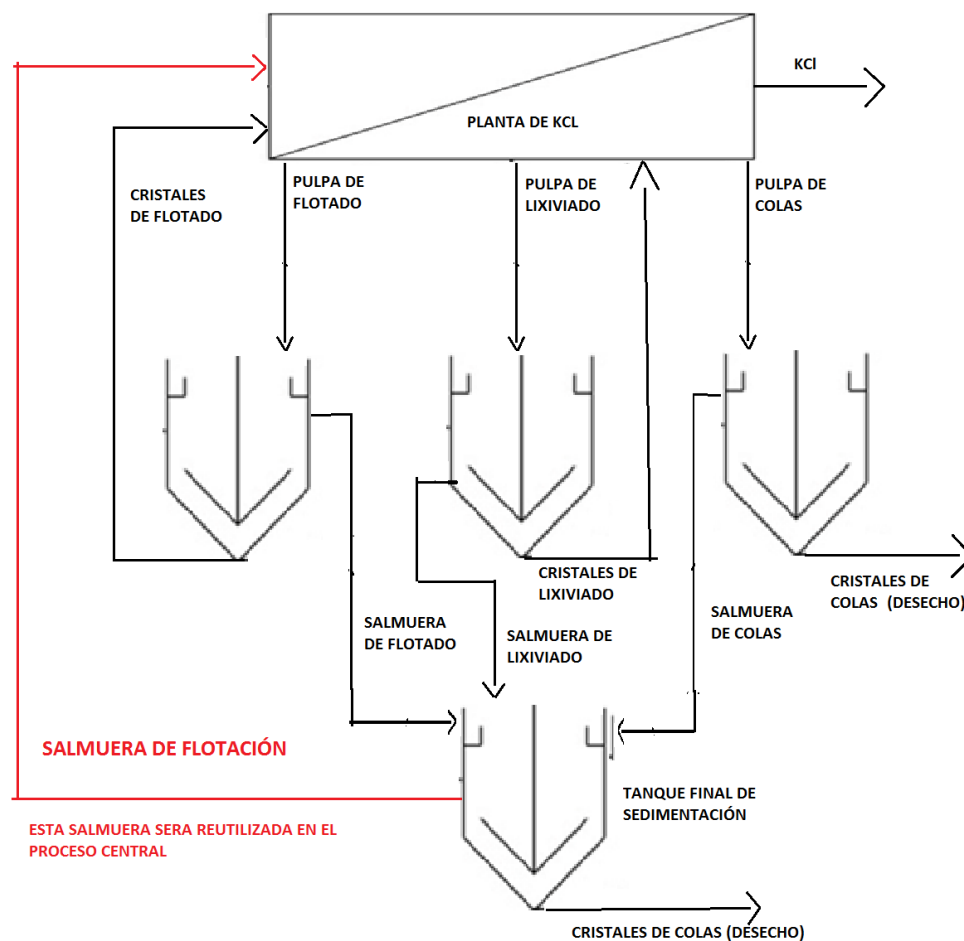


Figura 4. Esquema de tratamiento por sedimentación de las corrientes de pulpas provenientes de diferentes procesos dentro de la planta de producción de cloruro de potasio de YLB.
(Elaboración propia)

Como se puede observar el único tratamiento que se aplica a estas pulpas para separar la fase sólida (cristales) de la líquida (salmuera) está dado por la vía de la sedimentación gravitatoria, proceso insuficiente para separar completamente ambas fases, ya que la salmuera de flotación que se reinyectara al proceso central tiene el aspecto mostrado en la figura 5:

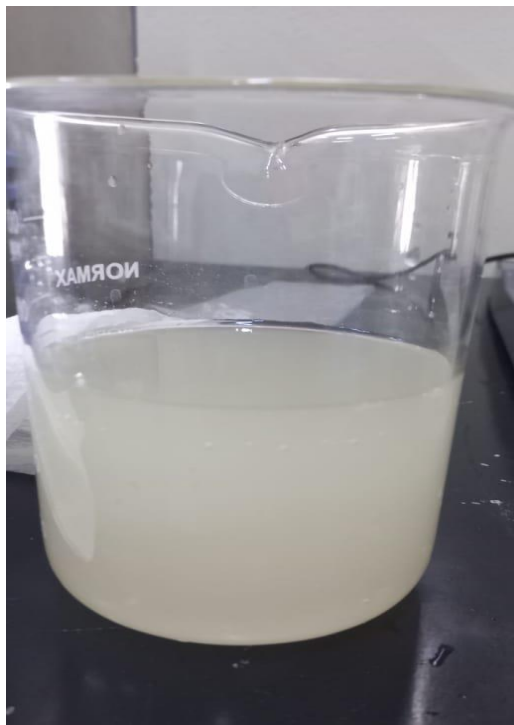


Figura 5. Salmuera de flotación, con coloides en suspensión. Fuente: Elaboración propia
Existe una notable turbidez, producto de una incompleta separación de la fase sólida de la líquida.

1.2 Diagnóstico

(Aguilar et. al., 2002) Indica que usualmente la sedimentación por gravedad trae consigo un tratamiento secundario llamado floculación, proceso fisicoquímico mediante el cual, con la adición de sustancias denominadas floculantes, se aglutinan las sustancias coloidales presentes en el agua, facilitando de esta forma su decantación.

Para la floculación de los coloides de cristales la planta solo dispone de solo un tipo de floculante, este es de tipo orgánico (poliacrilamida de alto peso molecular). Se ha observado la incapacidad de dicho agente de aglomerar los coloides en suspensión del seno de salmueras, esto puede deberse a que el floculante no se comporta como debe en agua a altas fuerzas iónicas.

La presencia de partículas que no logran sedimentar en los tanques sedimentadores si precipitan y forman costras en etapas posteriores del proceso, provocando la programación de periodos de mantenimiento que irrumpen en el trabajo continuo de la planta.

Además, Ai, Li y Zhao, (2020) indican que la presencia de sales de magnesio perjudica de manera considerable el grado de recuperación de la silvita en los procesos de flotación.

1.3 Planteamiento del Problema

Existe extensa bibliografía acerca de estudios de coagulación, floculación y sedimentación de aguas residuales de diferentes tipos, todos con el fin de optimizar y establecer parámetros óptimos de trabajo para una correcta separación de la materia en suspensión (Aguilar et. al., 2002), sin embargo, el estudio de sedimentación y clarificación de salmueras con partículas de sales en suspensión es limitado.

La floculación de coloides de cristales en suspensión con el floculante disponible no es factible sin embargo se ha observado en experimentos previos realizados en una investigación individual propia que la floculación de sílice si es factible. Si la sílice es introducida en la salmuera de flotación y es floculada esto a la vez trae consigo como efecto paralelo la clarificación casi total de la salmuera, ya que los coloides pasan a ser un adsorbato que se une a la sílice floculada que funge como adsorbente. (Figura 6)

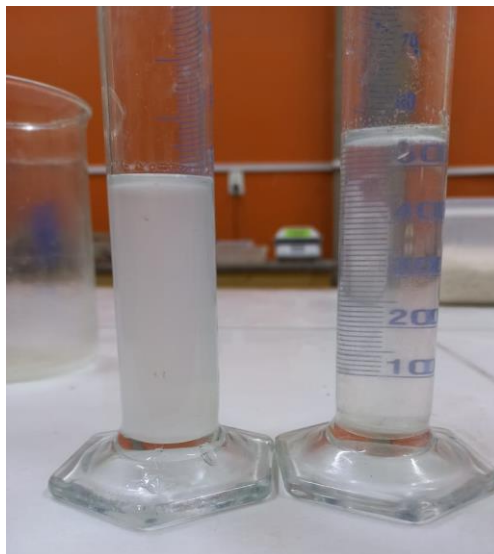


Figura 6. En la izquierda salmuera de flotación sin tratar y en la derecha salmuera clarificada con el método previamente mencionado. Fuente: Elaboración propia

El problema entonces será hallar el rendimiento y capacidad de adsorción de la sílice, además de evaluar otros factores como la temperatura y concentración de coloides en suspensión. Para así poder evaluar la viabilidad y o conveniencia de un eventual escalamiento, así como también abrir un campo de estudio que permita darnos opciones para la eliminación de partículas finas en suspensión de diferentes tipos de salmueras.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo General

- Estudiar la adsorción de coloides en suspensión presentes en la salmuera de flotación de la planta de cloruro de potasio de YLB, a consecuencia del contacto con flóculos generados por la inserción de núcleos de sílice.

1.4.2 Objetivos Específicos

- Analizar y caracterizar la composición de la salmuera de flotación de cloruro de potasio de la planta de cloruro de potasio de YLB.
- Proponer un proceso a nivel laboratorio de adsorción de los coloides presentes en la salmuera de flotación.
- Obtener información para el entendimiento de la naturaleza fisicoquímica del proceso.
- Realizar pruebas experimentales y hallar la capacidad de adsorción resultante.

1.5 Alcance, Justificación e Impactos Del Proyecto De Grado

1.5.1 Alcance

El presente proyecto de grado se desarrolla en el margen de la ingeniería de procesos y tiene carácter descriptivo y cuantitativo. En base a los antecedentes bibliográficos y experimentales de las tecnologías que integran los procesos de floculación y adsorción, se intentara demostrar que ambos procesos pueden tener un objetivo de clarificación de suspensiones de coloides en salmueras. Los procesos son experimentalmente viables por lo que su estudio estará sujeto a condiciones de observación, caracterización y cuantificación de las sustancias presentes.

1.5.2 Justificación Técnica

La posibilidad de reducir tiempos de retención y paros de mantenimiento provocados por la formación de deposiciones en forma de costras en el fondo de tanques de mezclado y una mejora en la eficiencia de recuperación de silvita en los procesos de flotación justifican la investigación y exploración del método de clarificación planteado.

Se espera que una eventual adaptación de tal proceso, acelere de manera significativa la separación de las partículas en suspensión, así evitándose la deposición de material sólido en etapas posteriores a la sedimentación, decantación que exige una continua atención y mantenimiento, deteniendo así la maquinaria operativa de la planta.

1.5.3 Justificación Académica

Se aplicarán conceptos y metodologías aprendidas en la casa de estudios como ser: cuantificación de sustancias en disolución y/o suspensión gracias a la química analítica cuantitativa, conceptos de floculación y coagulación gracias al estudio de almacenamiento y tratamiento de aguas y aplicación de modelos matemáticos de isothermas de adsorción, conocimientos adquiridos en materias como operaciones unitarias.

1.5.4 Justificación Económica

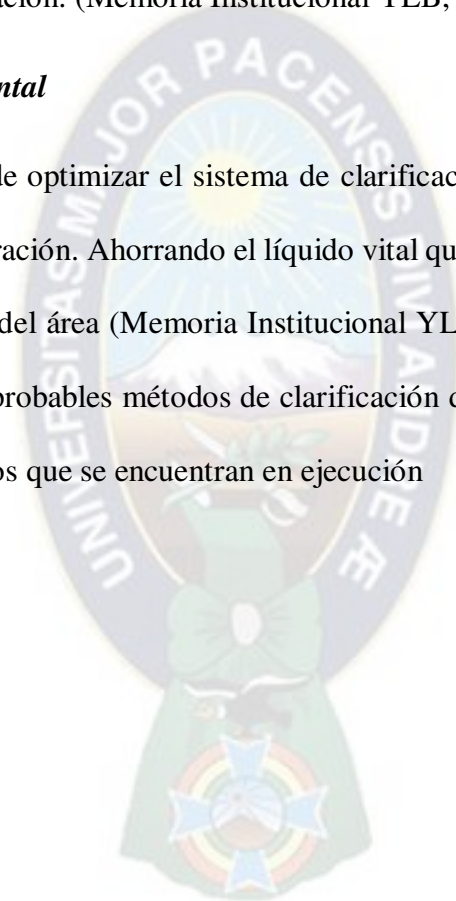
El proyecto se propone como una alternativa que, en función de resultados preliminares, demostrara o negara la capacidad de clarificación y aceleramiento de sedimentación de las pulpas. Así como también podrá demostrar la posibilidad de un eventual recorte en los tiempos de mantenimiento de planta y de sedimentación. Todo esto será sinónimo de recortes en gastos y una amplificación de la producción. Generando réditos económicos para la empresa.

1.5.5 Justificación Social

A nivel social un incremento del rendimiento y de las utilidades del sector. Permitirán a la empresa expandir su política social de apoyo comunitario. Así también provocara una mayor resiliencia económica dentro de la estructura de la empresa, estabilizando las fuentes laborales de los empleados. Todo esto en el orden del marco de apoyo social comunitario que la empresa viene dando desde su fundación. (Memoria Institucional YLB, 2019)

1.5.6 Justificación Ambiental

Uno de los propósitos de optimizar el sistema de clarificación de salmueras, es recortar el uso de agua para su regeneración. Ahorrando el líquido vital que es notoriamente escaso por las características geográficas del área (Memoria Institucional YLB, 2020). Así también se busca establecer principios para probables métodos de clarificación de otro tipo de salmueras que se trataran en futuros proyectos que se encuentran en ejecución



Capítulo II – Marco Teórico y Conceptual

2.1 Dispersiones en soluciones

En cualquier sistema sólido-líquido, según el grado de dispersión de la fase sólida, se pueden distinguir (Téllez de Peralta, 1978; Hutchison y Healy,1990):

- Dispersiones groseras, con un tamaño de partícula hasta 10^{-3} cm.
- Dispersiones coloidales, contienen partículas que son estables durante largos períodos de tiempo, debido a su diámetro tan pequeño, comprendido entre 10^{-3} y 10^{-6} cm.
- Disoluciones verdaderas, con tamaño de partícula inferior a 10^{-7} cm, y que por ello no se pueden conceptuar como verdaderos sistemas sólido-líquido. ^[10]

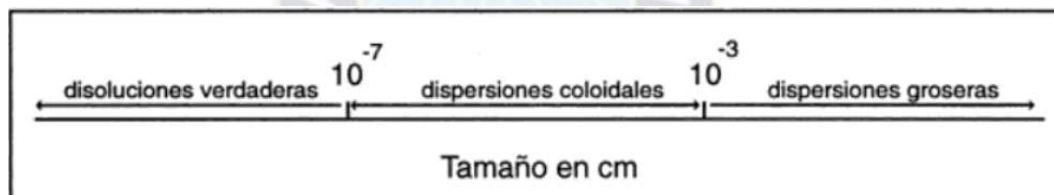


Figura 7. Clasificación de las dispersiones según el tamaño de las partículas. Extraído de Tratamiento físico-químico de aguas residuales: coagulación-floculación, pág. 15 (Aguilar,2002)

Según Aguilar, M. I., (2002) la separación de gran parte de las impurezas tiene lugar por sedimentación. Sin embargo, debido a que muchas de estas son demasiado pequeñas para obtener un proceso de eliminación eficiente por esta operación es preciso llevar a cabo el agregado de partículas para que estas obtengan un mayor tamaño y sean más fácilmente decantables con el fin de obtener una separación satisfactoria por sedimentación. Este proceso de agregado recibe el nombre genérico de coagulación.

2.2 Estabilidad Coloidal

Kruyt explica que el término estabilidad hace referencia a la tendencia de las partículas coloidales a mantenerse en suspensión. De lo dicho, se puede deducir que los términos estabilidad y coagulación son opuestos pues conforme mayor es esta tendencia (mayor estabilidad), más difícil es su unión en núcleos de mayor tamaño que favorezca su eliminación por sedimentación. (1952).

Los sistemas coloidales pueden clasificarse en dos grandes grupos:

Reversibles e irreversibles

- Coloides reversibles: aquéllos que son estables termodinámicamente. Como ejemplos de este tipo de coloides se puede citar las micelas de jabón y detergentes, proteínas y almidones.
- Coloides irreversibles: son coloides inestables termodinámicamente. Algunos ejemplos son las arcillas y óxidos metálicos.

Históricamente los coloides se han clasificado en liofóbicos y liofílicos que en sistemas acuosos los términos pasan a ser los términos hidrofóbicos e hidrofílicos respectivamente. Los coloides hidrofóbicos no reaccionan con el agua y las que si hidrofílicas. En el tratamiento de aguas hay que tener en cuenta que los coloides hidrofílicos pueden reaccionar químicamente con el coagulante usado en el proceso de tratamiento. Así los coloides hidrofílicos requieren mayor cantidad de coagulante que los hidrofóbicos, que no reaccionan químicamente con el coagulante. (Beltrán, 1980; Hutchison y Healy, 1990; Nemerow,1991).

Las principales diferencias entre los tipos de coloides vienen resumidas en la tabla 2.

Tabla 3. Tipos y Características de Coloides.

Características	Hidrofílico.	Hidrofóbico.
Tensión Superficial	Similar al medio.	Menor que el medio.
Viscosidad	Es muy similar a la de la fase dispersante sola.	Mayor que la de la fase dispersante sola.
Reacción a los electrolitos	Adición de pequeñas cantidades de electrolito pueden producir agregación.	Se requiere mayor cantidad de electrolito para producir una agregación.
Aplicación de un campo eléctrico	Las partículas migran en una dirección bajo la acción de un campo eléctrico.	Pueden migrar en ambas direcciones o no bajo la acción de un campo eléctrico.
Ejemplos	Óxidos, sulfuros, plata, metales.	Proteínas, almidones, gomas, virus, bacterias.

Extraído de Teorías relativas a la estabilidad de coloides liofóbicos (DLVO y Von Smoluchovski) (Salager, 2007)

La estabilidad de los sistemas coloidales se debe a las interacciones existentes entre las partículas. La mayoría de los autores hacen referencia a los siguientes (Lykema,1990; Hutchison y Healy,1990; O'Melia, 1991; Kusters,1991)

- Fuerzas de London-Van der Waals.
- Interacción eléctrica.

- Fuerza de hidratación.
- Interacción hidrofóbica.
- Interacción estérica.

2.2.1 Fuerzas Intermoleculares de Van der Waals

Las fuerzas intermoleculares atractivas que propuso Van der Waals hace ya más de un siglo para explicar el comportamiento de los gases no-ideales, resultan de tres efectos diferentes llamados de orientación (Keesom), de inducción (Debye) y de dispersión (London). Estos efectos se basan sobre la existencia de un dipolo (permanente, inducido o fluctuante) en las moléculas, y por lo tanto conviene primero recordar algunas nociones electrostáticas.

Dipolo Permanente

Un dipolo es un doblete eléctrico con dos cargas de mismo valor (q) y de signo contrario, separadas por una distancia (a). El momento dipolar (m) es el producto: $m=qa$. Ciertas moléculas asimétricas, particularmente las que tienen grupos funcionales oxigenados o nitrogenados, poseen un momento dipolar permanente no-nulo. En ausencia de campo eléctrico, una molécula, que posea o no un momento dipolar permanente, tiende a orientarse en forma aleatoria. En presencia de un campo eléctrico E , los dipolos están sometidos a un par de fuerzas que tienden a orientarlos en la dirección del campo en la medida que lo permite la agitación térmica.

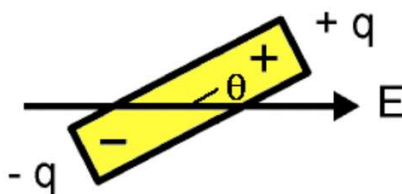


Figura 8. Dipolo Permanente, extraído de Teorías relativas a la estabilidad de coloides liofóbicos (DLVO y Von Smoluchovski) (Salager, 2007)

Dipolo Inducido por un Campo

Si una molécula que no posee un momento dipolar permanente está sometida a un campo eléctrico E , este produce una deslocalización de carga por distorsión de la nube electrónica, la cual resulta en la aparición de un momento dipolar inducido.

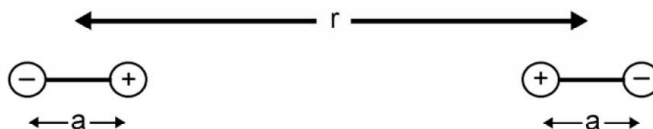


Figura 9. Dos dipolos a distancia r . Extraído de Teorías relativas a la estabilidad de coloides liofóbicos (DLVO y Von Smoluchovski) (Salager, 2007)

2.2.2 Fuerzas Intermoleculares de London

Las interacciones de Keesom y de Debye no permiten explicar la atracción entre moléculas como H_2 o CH_4 que no poseen momento dipolar permanente. London introdujo la noción de momento dipolar fluctuante; en ésta la configuración electrónica de una molécula cambia permanentemente y en cada instante existe un momento dipolar no-nulo, a pesar de que el valor promedio sea nulo. Estos momentos dipolares fluctuantes inducen momentos dipolares en las moléculas vecinas. London desarrolló una argumentación compleja basada sobre la sincronización de la orientación de los momentos de las moléculas vecinas para minimizar la energía del sistema. (Salager, 2007)

2.2.3 Fuerzas Intermoleculares Repulsivas

Cuando se acercan dos moléculas, llega el momento en que están en “contacto”. Si se consideran las moléculas como esferas rígidas incompresibles, la distancia mínima de

acercamiento de dos moléculas es la suma de los radios. Para cualquier distancia menor se puede suponer una energía repulsiva infinita.

En realidad, este modelo no es adecuado; al acercarse dos moléculas, empiezan a interactuar sus nubes electrónicas, lo que resulta en una repulsión llamada estérica porque corresponde a la noción de contacto. La fuerza repulsiva intermolecular varía como una exponencial decreciente de la distancia.

La figura 10 indica la forma de este potencial, el cual presenta un mínimo para el valor de r que corresponde al contacto entre las moléculas. Este valor de r corresponde a la distancia intermolecular en los estados condensados, la cual es inferior al tamaño molecular, y por lo tanto puede considerarse esencialmente cero a la escala de las partículas coloidales. Las fuerzas repulsivas intermoleculares actúan por lo tanto a muy corta distancia. No se deben confundir con las fuerzas repulsivas de las dobles capas eléctricas de dos partículas que provienen de un defecto de electroneutralidad cerca de la superficie. (Salager, 2007)

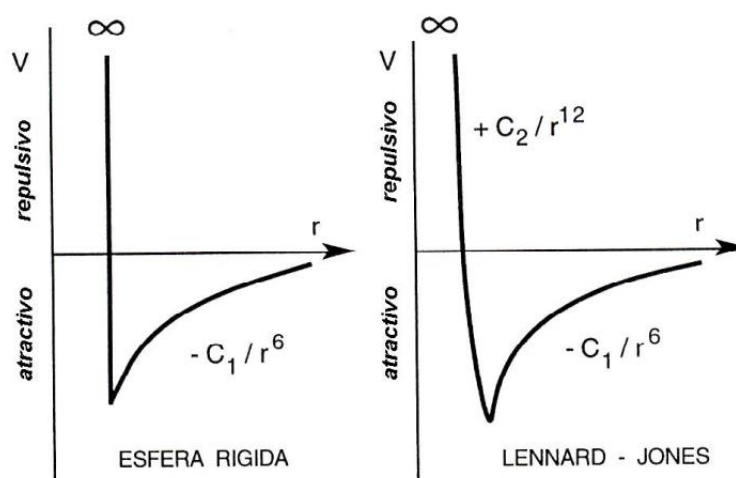


Figura 10. Modelos de Potencial Intermolecular. Extraído de de Teorías relativas a la estabilidad de coloides liofóbicos (DLVO y Von Smoluchovski) (Salager, 2007)

2.3 Aplicación sobre Coloides Liofóbicos — Teoría DLVO (Derjaguin, Landau, Vervey y Overbeek)

Tanto Derjaguin y Landau en la Unión Soviética como Vervey y Overbeek en Holanda, desarrollaron en los años 1940 una teoría sobre la estabilidad de los coloides liofóbicos, conocida hoy en día como teoría DLVO por las iniciales de los apellidos de los investigadores mencionados. La base de la teoría DLVO es la demostración que, por ser aditivas las fuerzas de interacción molecular de Van der Waals, su rango de acción puede extenderse al tamaño coloidal. En cuanto a las fuerzas de repulsión son esencialmente las de repulsión electrostática debido a la presencia de la doble capa eléctrica.

2.3.1 Fuerzas de Atracción Entre Partículas

Cuando dos partículas coloidales (1) y (2) (figura 11) están cerca una de otra, se puede decir que las fuerzas de Van der Waals se aplican a cada par de moléculas de las partículas. Si se suman las contribuciones individuales de las interacciones entre cada molécula de (1) con cada molécula de (2), se obtiene la interacción total.

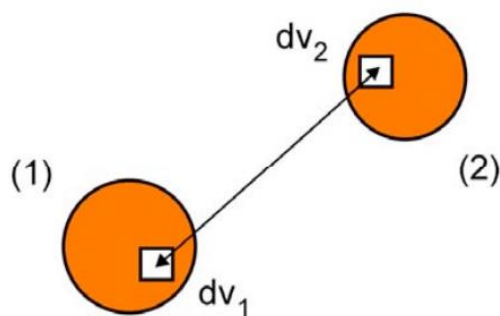


Figura 11. Cálculo de interacciones entre dos partículas. Extraído de Teorías relativas a la estabilidad de coloides liofóbicos (DLVO y Von Smoluchovski) (Salager, 2007)

2.3.2 Fuerzas de Repulsión Entre Partículas

La atracción electrostática de los contraiones hacia la superficie de las partículas da lugar a un gradiente de concentración, de tal modo que la agitación térmica al azar puede ocasionar que estos iones difundan desde la superficie de la partícula hacia la masa principal de la disolución, en donde su concentración es menor. Existe, por tanto, dos fenómenos competitivos (difusión y atracción electrostática) que extienden la carga en el agua sobre una capa difusiva, dentro de la cual la concentración en exceso de los contraiones es mayor en la zona adyacente a la superficie de la partícula y disminuye gradualmente al alejarse de la interfase sólido-agua (Weber, 1979). El conjunto de disolución rígida y capa difusiva recibe el nombre de doble capa (rígida una y móvil la otra).

Modelo de Helmholtz-Perrin

Helmholtz (1879) propuso el primer modelo de la doble capa eléctrica en el cual concibió la separación de carga en la interfase metal-electrolito y propuso que la carga en la solución se encuentra adyacente a la superficie del electrodo, de manera que existen dos planos de carga con polaridad distinta separados por una distancia de orden molecular. Helmholtz consideró el ordenamiento de cargas positivas y negativas en forma rígida en ambos lados de la interfase, además de proponer una caída lineal en el potencial para cada límite de fase.

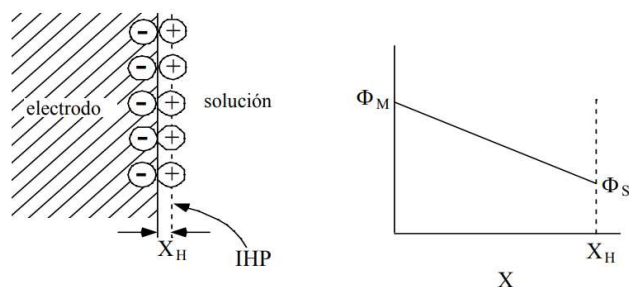


Figura 12. Modelo de Helmholtz. Extraído de Estudio electrocinético de la adsorción de iones en electrodos líquidos y sólidos mediante técnicas de impedancia y modulación de la capacitancia. (Larios, 2007)

Modelo de Gouy-Chapman

Gouy y Chapman (1910-1913) simultáneamente consideraron un modelo en donde tanto el potencial como la concentración del electrolito tienen influencia sobre la estructura de la doble capa eléctrica. Gouy y Chapman propusieron que la doble capa eléctrica es difusa y no compacta como en el caso propuesto por Helmholtz y denominaron a esta, “doble capa difusa”

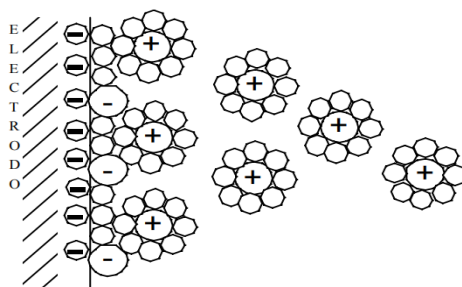


Figura 13. Distribución de iones a lo largo de la capa difusa. Extraído de Estudio electrocinético de la adsorción de iones en electrodos líquidos y sólidos mediante técnicas de impedancia y modulación de la capacitancia. (Larios, 2007)

El modelo de Gouy-Chapman, aunque muestra elementos coherentes con los resultados experimentales, exhibe también numerosas fallas en sus predicciones. Sin embargo, se ha demostrado que para soluciones diluidas y a potenciales cercanos al potencial de carga cero, el modelo describe adecuadamente el comportamiento experimental.

Modelo de Stern

En el modelo de Gouy-Chapman, la capacitancia diferencial se incrementa de manera ilimitada debido a que los iones son considerados como cargas puntuales que se pueden acercar sin límite a la superficie del electrodo. Los iones tienen tamaño finito y no pueden acercarse a la superficie más allá de su radio iónico. Si los iones están solvatados, el espesor de la primera capa de solvente debe adicionarse al radio iónico y también debe un espesor extra cuando existe solvente adsorbido en la superficie del electrodo, tal como se esquematiza en la figura 14. (Larios, 2007)

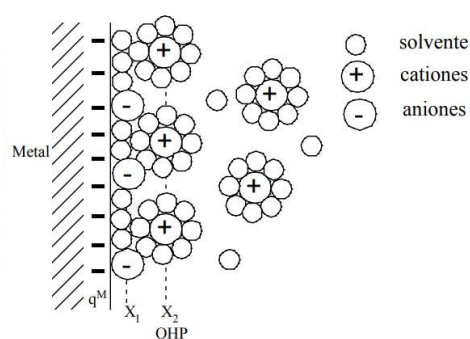


Figura 14. Modelo doble capa eléctrica de Stern. Extraído de Estudio electrocinético de la adsorción de iones en electrodos líquidos y sólidos mediante técnicas de impedancia y modulación de la capacitancia. (Larios, 2007)

A baja concentración de electrolito y bajos potenciales el modelo de Gouy-Chapman es apropiado, sin embargo, a concentraciones de electrolito alta y potenciales altos, la carga se compacta cerca de la frontera donde la distancia es cero y el sistema se comporta de acuerdo al modelo de Helmholtz.

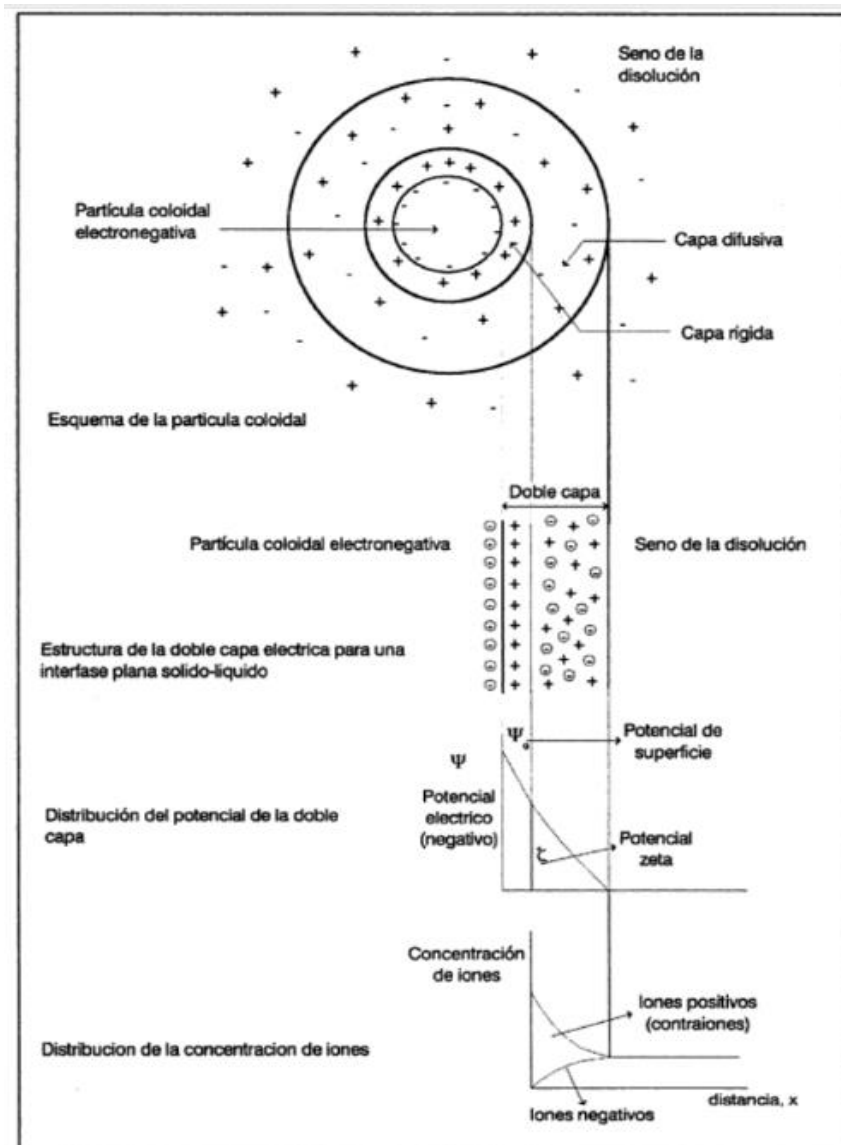


Figura 15. Esquema de una partícula coloidal rodeada por la doble capa. Tratamiento físico-químico de aguas residuales: coagulación-floculación (Aguilar, 2002)

La figura 15 ilustra entonces el modelo de una doble capa eléctrica sobre un coloide con carga superficial negativa. Las fuerzas de repulsión entre moléculas actúan a muy corta distancia ($1/r^{12}$) y por lo tanto no tienen efecto sobre las partículas excepto cuando entren “en contacto”, es decir cuando la distancia es del orden del tamaño molecular. Se llaman fuerzas repulsivas estéricas, y son las fuerzas dominantes cuando la distancia entre partículas es esencialmente cero; impiden que haya compenetración de la materia de las partículas en contacto.

En la interfase entre la partícula liofóbica y el solvente se forma una doble capa eléctrica compuesta de una capa adsorbida fija y de una capa difusa dentro del solvente. La capa difusa se extiende en el solvente a distancia variable según el sistema, típicamente de 100 - 1000 Å. La capa difusa posee una carga eléctrica neta que puede resultar en fuerzas no nula. Al acercarse dos partículas, las cargas contenidas en las capas difusas interactúan en forma repulsiva.

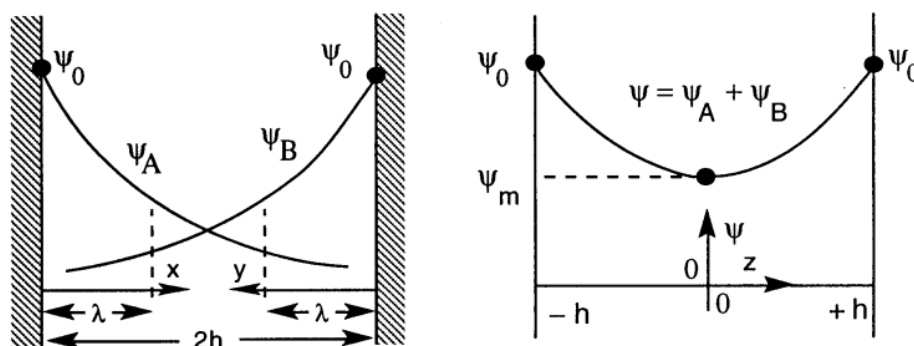


Figura 16. Repulsión Electrostática por Capas Difusas. Extraído de Tratamiento físico-químico de aguas residuales: coagulación-floculación. (Aguilar, 2007)

2.3.3 Combinación de Fuerzas Atractivas y Repulsivas

Se dispone ahora de los fundamentos para discutir lo que ocurre cuando dos partículas se acercan como consecuencia del movimiento browniano. La energía potencial total de interacción está dada por la suma de las contribuciones atractivas V_A (Van der Waals) y repulsivas V_R (electrostática):

$$V = V_A + V_R \quad (1)$$

Es importante señalar que existen grandes diferencias en cuanto a la posibilidad que tiene el experimentador de modificar estas fuerzas. Las fuerzas de Van der Waals son prácticamente independientes del solvente, mientras que las fuerzas electrostáticas repulsivas pueden alterarse considerablemente al cambiar la concentración, la valencia y la naturaleza de los electrolitos.

Por otra parte, conviene señalar que las fuerzas de atracción y las fuerzas de repulsión no varía de la misma forma en función de la distancia interparticular. La fuerza de repulsión electrostática varía como una exponencial decreciente de la distancia, mientras que las fuerzas atractivas de Van der Waals disminuyen en función de una cierta potencia n (1 a 3) de la distancia. Adicionalmente a distancia esencialmente cero (contacto) las fuerzas de repulsión estéricas actúan como la potencia duodécima de la distancia. Llamando x la distancia entre partículas, se puede decir que:

Para x esencialmente cero (contacto) la fuerza dominante es la repulsión estérica:

$$x^{-12} \gg x^{-n} \text{ y } \exp(-x/\lambda) \quad (2)$$

Para x pequeño la fuerza dominante es la atracción de Van der Waals (n de 1 a 3).

$$x^{-n} > \exp(-x/\lambda) \quad (3)$$

Para x mediano, la fuerza dominante puede ser la repulsión electrostática ya que decrece más lentamente que la fuerza de Van der Waals.

Para x grande, de nuevo las fuerzas atractivas de Van der Waals dominan.

Según la intensidad y la extensión de las fuerzas repulsivas se puede tener un cierto rango de distancia en el cual dominan las fuerzas repulsivas. En tal rango la dispersión coloidal es estable.

(Salager, 2007)

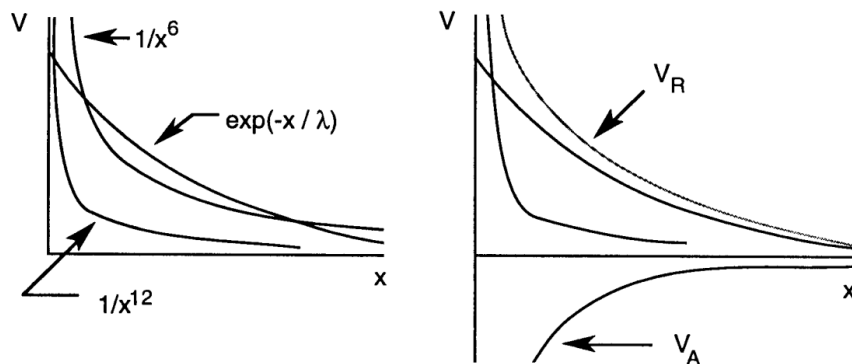


Figura 17. Caso 1 y 2, Variación relativa de los tres tipos de fuerza. Extraído de Teorías relativas a la estabilidad de coloides liofóbicos (DLVO y Von Smoluchovski) (Salager, 2007)

La fuerza repulsiva estérica en $1/r^{12}$ no se considera en la teoría DLVO, pero queda entendido que a distancia muy cerca de cero las fuerzas repulsivas impiden la compenetración de las partículas, y que por lo tanto la energía potencial se torna siempre positiva después de entrar en contacto las partículas.

Para el caso 1 las fuerzas de repulsión son muy débiles, por ejemplo, porque λ es muy pequeño o ψ_0 es muy bajo. En tal caso las fuerzas de atracción dominan a cualquier distancia. Dos partículas se acercarán espontáneamente hasta llegar a la distancia de contacto en la cual las fuerzas estéricas impiden la compenetración. En tal caso se produce espontáneamente lo que se llama la aglomeración o coagulación de las partículas coloidales.

Para el caso 3 o 4 las fuerzas de repulsión dominan, incluso a gran distancia; para poder aglomerarse, las partículas deberán acercarse con una energía cinética suficiente para vencer la barrera representada por la altura del máximo V_m . En el caso 4 la barrera es considerablemente mayor que la energía cinética impartida por el movimiento Browniano y la dispersión coloidal será estable.

Así también en el caso 3 puede ser que una cierta proporción de las partículas poseen una energía cinética suficiente para vencer la barrera de potencial y aglomerarse, dependiendo de los casos.

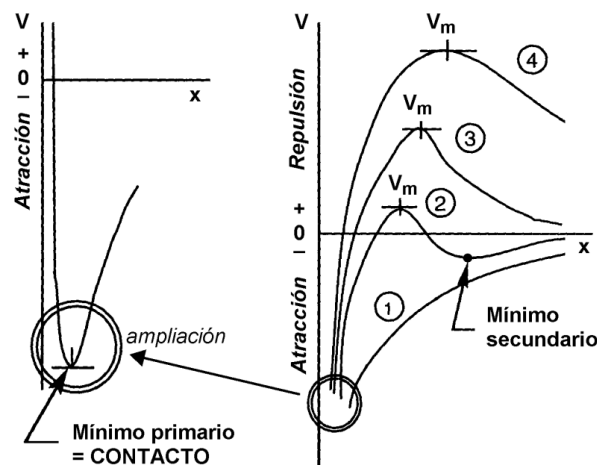


Figura 18. Caso 3 y 4, Potencial total de la interacción en función de la distancia. Extraído de Teorías relativas a la estabilidad de coloides liofóbicos (DLVO y Von Smoluchovski)

Además de las características del caso 3 en lo que se refiere a la barrera energética que representa el máximo, el caso 2 presenta un mínimo secundario cuyas características son las siguientes: gran distancia interparticular, mínimo poco profundo, por lo tanto, poca estabilidad. En este mínimo secundario se tiene un sistema llamado floculado, poco estable, pero de muy fácil obtención. En muchos casos la profundidad de este mínimo no es suficiente frente a las fuerzas de agitación del movimiento Browniano. Cuando existe un mínimo secundario, se hace la diferencia entre la floculación a gran distancia y la aglomeración o coagulación que corresponde al mínimo profundo (estable) y situado a pequeña distancia, esencialmente al contacto. En muchos casos sin embargo se habla de floculación para ambos estados. (Salager, 2007)

2.4 Potencial Z

Es importante destacar el concepto de plano de corte, que es una superficie imaginaria que separa la capa rígida de la capa difusa. El potencial en el plano de corte se conoce como potencial zeta (ζ). Físicamente el potencial zeta se define como el trabajo necesario para traer la unidad de carga desde el infinito al plano de corte. En otro aspecto el potencial zeta es un parámetro físico que caracteriza la carga electrostática de las partículas que, a su vez, es el origen del movimiento de éstas hacia el polo de carga opuesta cuando se encuentran bajo la acción de un campo eléctrico.

Los valores de parámetros electrocinéticos tales como el potencial zeta van a ser indicativos de la estabilidad de la suspensión coloidal. El potencial zeta como parámetro relacionado con la carga de los coloides refleja la capacidad de estos de adsorber iones y moléculas dipolares. En el orden práctico, casi todos los coloides del agua son electronegativos, con un valor del potencial zeta, comprendido entre -14 y -30 mV. La adición del coagulante lleva a un cambio en la carga de la partícula desde negativa a positiva (González, 1983a; Marín, 1989; Gallardo y Estelrich, 1994). En la tabla 3 podemos ver una relación entre los valores del potencial zeta y las características de la suspensión coloidal.

Tabla 4. Valores de potenciales Z y características de la suspensión.

Valores de potencial zeta (ζ)	Características de la suspensión
+3 a 0 mV	Aglomeración máxima y precipitación.
-1 a -5 mV	Excelente aglomeración y precipitación.

-5 a -10 mV	Buena aglomeración y precipitación.
-11 a -20 mV	Comienzo de la aglomeración.
-21 a -30 mV	Ligera estabilidad.
-31 a -40 mV	Sin agregados, estabilidad media.
-41 a -50 mV	Buena estabilidad.
-51 a -60 mV	Estabilidad muy buena.
-61 a -80 mV	Excelente estabilidad.
-81 mV en adelante	Estabilidad máxima.

Tratamiento físico-químico de aguas residuales: coagulación-floculación. (Aguilar, 2002)

(Miller y Yalamanchili, 1991) Han realizado mediciones de movilidad electroforética sin equilibrio mediante electroforesis láser-Doppler para partículas de haluros alcalinos. Estas medidas se han realizado por primera vez y permiten obtener el signo de la carga superficial para los haluros alcalinos en sus salmueras saturadas.

En general, los resultados se pueden explicar a partir de la teoría de hidratación de iones de red simplificada; sin embargo, el cloruro de potasio.

Sobre la base de este análisis, se pueden explicar sobre el comportamiento de dispersión/agregación de partículas en condiciones saturadas. Además, la naturaleza de la adsorción del colector (surfactante) y el comportamiento en procesos de flotación. (Miller y Yalamanchili, 1991)

Tabla 5. resultados de electroforesis por láser Doppler para cuasi equilibrio de distintas sales

Haluro de álcali	Número de observaciones	Rango de	Movilidad electroforética (um/sVcm)
Fluoruros			
LiF	5	+0.175 a +0,271	+0.221
NaF	4	+0.112 a +0.171	+0.162
KF	5	+0.061 a +0.083	+0.084
CsF	9	+0.04 a +0.135	+0.065
RbF	3	+0.486 a +0.813	+0.0582
Cloruros			
LiCl	4	-0.497 a -0.733	-0.641
NaCl	5	+0.124 a +0.216	+0.163
KCl	6	-0.33 a -0.0467	-0.421
CsCl	3	+0.164 a +0.27	+0.213
RbCl	4	+0.0325 a +0.081	+0.397
Bromuros			
LiCl	7	-0.224 a -0.375	-0.320
NaCl	3	-0.252 a -0.342	-0.211
KCl	3	-0.388 a -0.496	-0.459
CsCl	5	-0.078 a -0.106	-0.086
RbCl	3	+0.064 a 0.081	+0.072

Extraído de Surface charge of alkali halide particles as determined by Laser-Doppler electrophoresis. (Miller y Yalamanchili, 1991)

2.5 Efectos de la fuerza iónica en la interacción entre distintos tipos de superficies

Cuando la masa principal de la disolución contiene una concentración iónica intensa (fuerza iónica intensa), la capa difusiva es tan compacta que ocupa menor volumen y no se extiende tanto en la disolución. (Salager, 2007)

También se ha visto que, debido a la existencia de la carga primaria, existe un potencial electrostático (voltaje) entre la superficie de la partícula y la masa principal de la disolución. Este potencial tiene un valor máximo en la superficie de la partícula y disminuye a medida que nos alejamos de la misma. Esta disminución con la distancia viene influenciada por las características de la capa difusiva, y por el número y tipo de iones presentes en la masa principal de la disolución. Para una fuerza iónica intensa, el potencial disminuye a cero a una distancia corta (Figura 19).

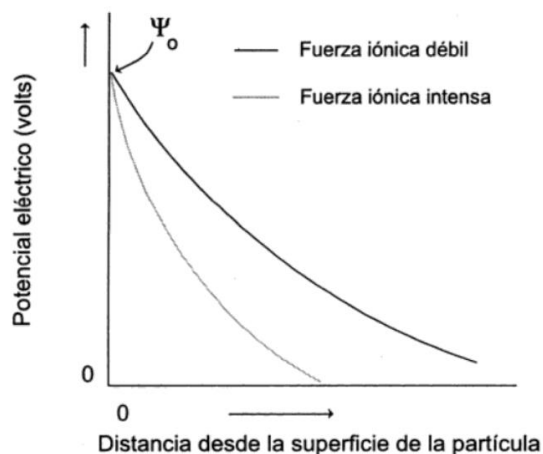


Figura 19. Representación gráfica del potencial Z. Extraído de Tratamiento físico-químico de aguas residuales: coagulación-floculación. (Aguilar, 2002)

Una consecuencia importante de la carga superficial desarrollada por partículas de haluros de álcalis es la estabilidad de dichas suspensiones de partículas y la medida de interacción de partículas. Miller y Yalamanchili explican que la teoría el DLVO es sólo de utilidad limitada para describir la estabilidad de las suspensiones en medios altamente salinos. Esto es

especialmente cierto a altas fuerzas iónicas tal como es el caso de las suspensiones de partículas de sales solubles incluyendo los sistemas de haluros alcalinos.

La interacción entre partículas de sales en medio altamente ionico ha sido estudiada por microscopía óptica, que muestra claramente que, cuando haluros alcalinos de carga opuesta son examinados como una mezcla binaria de partículas, existe una agregación significativa en relación con el comportamiento de las partículas de sal individuales a la misma concentración, en cuyo caso tienden a permanecer dispersos (Miller y Yalamanchili, 1992). Alguna evidencia de esta interacción de partículas en el sistema KCl/NaCl ha sido dado por (Roman et al. 1984). Como otro ejemplo, se considero el KCl (-0.421 pm/seg/v/cm)/ CsCl (+0,397 pm/seg/v/cm), donde la aparente la diferencia en la carga superficial está bien establecida. Como se muestra de las fotografías presentadas en la figura 21. Las partículas están claramente agregadas y bastante estables, en comparación con una suspensión que consta de una sola sal que está claramente dispersa. Por consiguiente, Miller y Yalamanchili concluyen que estas observaciones proporcionan evidencia que la teoría DLVO es inadecuada para describir partículas interacción en estos sistemas y que las fuerzas de hidratación estructural deben ser consideradas con el fin de explicar la dispersión del estado observado a estas altas fuerzas iónicas. (1992)

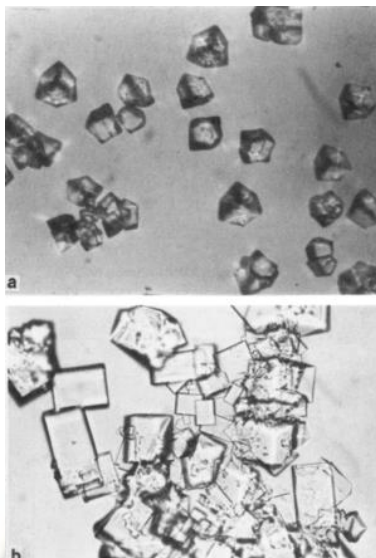


Figura 20. Fotografías interacción de partículas: (a) CsCl (- 50um) partículas en salmuera saturada; (b) KCl mixto (-100um)/CsCl (-75 um) partículas en salmuera saturada. Extraído de Surface charge of alkali halide particles as determined by Laser-Doppler electrophoresis. (Miller y Yalamanchili, 1991)

2.5.1 Interacción entre superficies de sílice en medios iónicos

Dishon , Zohar. y Sivan (2009) lanzaron una serie de experimentos centrados en caracterizar las diferencias en la interacción entre dos superficies de sílice, medidas por AFM, en presencia de tres soluciones de sal monovalente: NaCl, KCl, y CsCl. Encontraron que el comportamiento cualitativo era similar para todas las sales. A concentraciones inferiores a 2 mM no se observó condensación de cationes y las dos superficies se repelieron entre sí debido al solapamiento de sus respectivas capas dobles. Con la adición de sal, los cationes comenzaron a condensarse en las superficies de sílice, neutralizándolos finalmente a una determinada concentración específica de iones. Cuando se acercó a la neutralidad, la repulsión decreciente fue desplazada gradualmente por la atracción de van der Waals (vdW), excepto, quizás, en pequeñas separaciones. La adición de sal más allá de la neutralización condujo a un exceso de condensación de cationes e inversión de carga. Como resultado, reapareció la repulsión eléctrica de doble capa, esta vez entre las dos superficies sobrecargadas positivamente. De acuerdo con

experimentos previos, encontramos que la tendencia la condensación creció linealmente con el radio del ion desnudo, $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$. Curiosamente, la atracción en el punto de neutralidad fue independiente del tipo de ion.

“Nuestra interpretación de la repulsión reemergente es diferente a la identificación previa del mismo fenómeno por la nueva repulsión por hidratación que toma un carácter más consecuente en las mediciones.” (Dishon , Zohar. y Sivan, (2009)

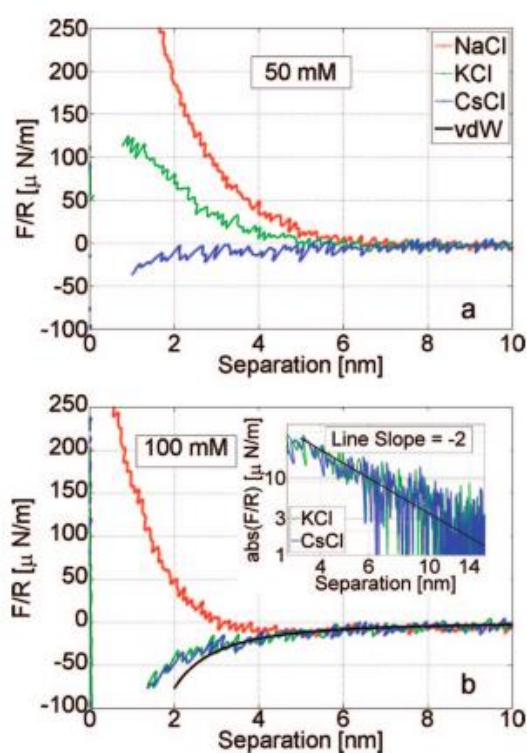


Figura 21. Fuerza dividida por el radio coloidal frente a la separación de superficies (rojo) NaCl, (verde) KCl, (azul) CsCl a (a) 50 mM pH 5,5 y (b) 100 mM pH 5,5. Extraído de From repulsion to attraction and back to repulsion: the effect of NaCl, KCl, and CsCl on the force between silica surfaces in aqueous solution. (Dishon , Zohar. y Sivan, (2009)

En el mismo experimento que (Dishon , Zohar. y Sivan, 2009) demuestran que los mismos dos objetos pueden repelerse entre sí en un ambiente rico en sodio y atraerse en una concentración similar de potasio. Queda por comprobar si tal transición de repulsión a atracción debido a efectos específicos de iones se produce también entre proteínas, ácidos nucleicos,

membranas, etc., ya que puede afectar a nuestra percepción de la interacción entre biomoléculas en su entorno natural. Con la concentración de sal aumentada a 200 mM, la interacción en presencia de NaCl también se vuelve atractiva, excepto en pequeñas separaciones donde comienza la repulsión de corto alcance.

En el experimento mostraron también que para una distancia de 3 nm, la atracción en presencia de CsCl se ha vuelto más pequeña en comparación con KCl, lo que indica un inicio de sobrecarga de la sílice por exceso de Cs⁺ iones que se condensan en su superficie. El mismo fenómeno se observa en mayor medida en soluciones 500 mM. En analogía con las mediciones de fuerza en función del pH, argumentaron que los iones de cesio continúan acumulándose en las superficies de sílice, ahora cargadas positivamente, generando una pronunciada repulsión eléctrica de doble capa de corto alcance. En separaciones más grandes domina la atracción.

La comparación entre las curvas de KCl y NaCl revela una ligera desviación de la primera hacia una interacción menos atractiva, lo que indica el inicio de la inversión de carga por el K condensado de K⁺. Esta ligera desviación crece aún más a 1 M (no se muestra). Se ha informado inversión de carga por los mismos cationes para los coloides de sílice en base a medidas de potencial. (Israelachvili, 1991). Estas observaciones también destacan que la condensación y capacidad de adsorción de los cationes sobre la superficie sigue la serie de Hofmeister, que determina la capacidad de los cationes de formar estructuras organizadas en el espacio en el proceso de solvatación, demostrando que cationes maker (que organizan mejor el agua) son peores a la hora de adsorberse sobre sílice que cationes breaker (que distorsionan el agua) como el cesio.

2.5.2 Influencia del tamaño y valencia de los cationes en solución en la interacción entre superficies de sílice

Los mismos autores previamente mencionados en un estudio posterior (2011), realizaron la aplicación de mediciones AFM complementarias, para la medición de la fuerza de separación frente a la fuerza de adhesión, revelando los efectos combinados del tamaño y la carga del catión (valencia) en la interacción entre las superficies de sílice en tres cloruros metálicos 1:1, 2:1 y 3:1. En disoluciones acuosas de diferentes concentraciones. La interacción entre las superficies de sílice en soluciones salinas 1:1 y 2:1 se explica pueden completamente por la atracción de Van der Waals (VdW) independiente de iones y la repulsión eléctrica de doble capa modificada por la adsorción específica de cationes en las superficies de sílice. La clasificación deducida de la capacidad de adsorción de cationes monovalentes y divalentes (capacidad de adsorción) a sílice, $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Na^{+} < Sr^{2+} < K^{+} < Cs^{+}$, sigue el tamaño desnudo del catión, así como la energía de solvatación del catión (figura 18), pero no se correlaciona con el radio iónico hidratado o con el volumen o la densidad.

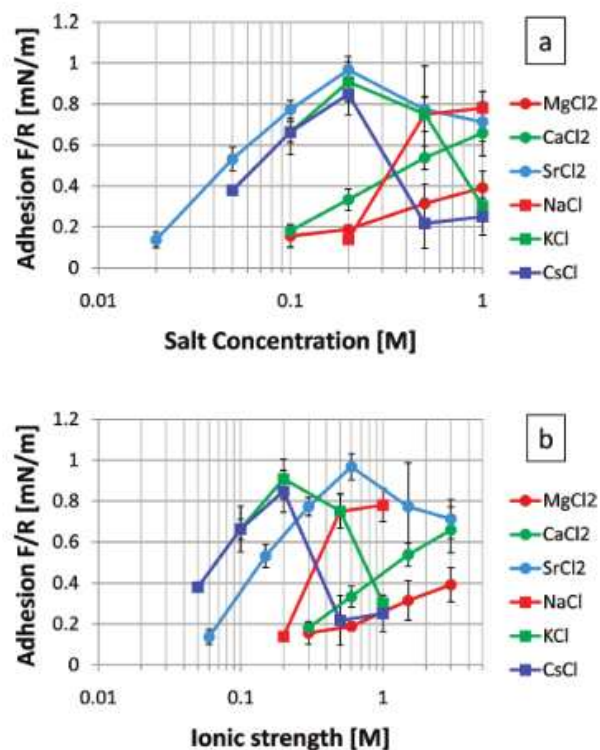


Figura 22. (a) Adhesión en electrolitos acuosos 1:1 y 2:1 en función de la concentración de sal. (b) Las mismas curvas mostradas en función de las fuerzas iónicas correspondientes de las soluciones; las curvas de sales 2:1. Extrados de “Effect of cation size and charge on the interaction between silica surfaces in 1: 1, 2: 1, and 3: 1 aqueous electrolytes” (Dishon , Zohar. y Sivan, 2009)

Así entonces se encontró que presencia de sales 3:1, la fenomenología gruesa de la fuerza entre las superficies de sílice en función de la concentración de sal se parece a la de los electrolitos 1:1 y 2:1. Sin embargo, deben notarse dos diferencias fundamentales. En primer lugar, la atracción entre las superficies de sílice es demasiado grande para atribuirse únicamente a la fuerza VdW (figura 22), lo que implica un mecanismo de atracción adicional o una gran modificación de la atracción VdW convencional.

En segundo lugar, la neutralización de las superficies de sílice ocurre a concentraciones de cationes trivalentes que son 3 órdenes de magnitud más pequeñas que las que caracterizan la neutralización de la superficie por cationes monovalentes y divalentes. Como consecuencia,

cuando se agregan cationes trivalentes a nuestra serie de capacidad de adsorción de cationes, la correlación con el tamaño del ion desnudo se rompe abruptamente. La fuerte capacidad de adsorción de los cationes trivalentes a la sílice contrasta con las expectativas directas basadas en la clasificación de las energías de solvatación catiónica, lo que sugiere un mecanismo de adsorción diferente que es inoperante o débil para los cationes monovalentes y divalentes. (Dishon , Zohar. y Sivan, 2009)

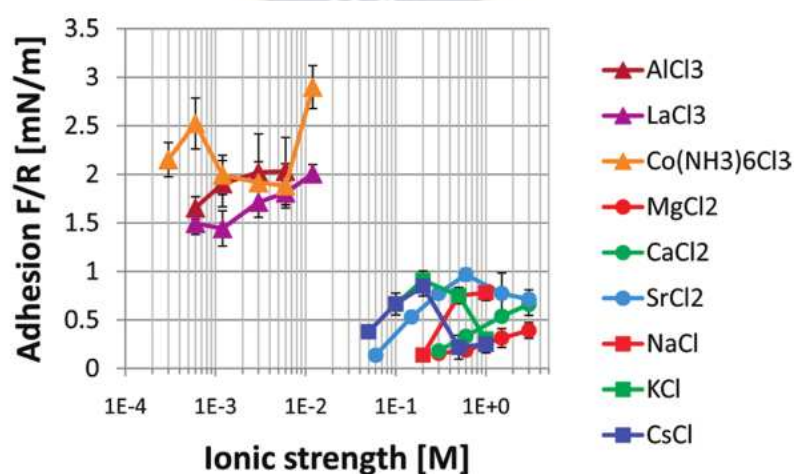


Figura 23. Adhesión entre superficies de sílice en función de la fuerza iónica en electrolitos acuosos 3:1, 2:1 y 1:1 a pH 5,5 (AlCl₃ a pH 3,8) Extrados de “Effect of cation size and charge on the interaction between silica surfaces in 1: 1, 2: 1, and 3: 1 aqueous electrolytes” (Dishon , Zohar. y Sivan, 2009)

Como se muestra en la figura 23, Evidentemente, los cationes trivalentes rompen la correlación entre la capacidad de adsorción de cationes y el tamaño desnudo de iones, que se mantuvo notablemente con cationes monovalentes y divalentes. Llegando a la siguiente conclusión “La interacción entre las dos superficies de sílice en presencia de cationes trivalentes toma una forma diferente en comparación con la de las sales 2:1 y 1:1. Las capacidades de adsorción a la sílice de los tres cationes trivalentes fueron mucho mayores que las que caracterizan a los cationes monovalentes y divalentes” (Dishon , Zohar. y Sivan, 2009).

La interacción de partículas de sal soluble en sus salmueras saturadas es de interés tanto desde una perspectiva fundamental como práctica. El estado de dispersión/agregación de partículas de haluros alcalinos se han determinado por microscopía óptica, en base a mediciones electrocinéticas fuera del equilibrio para haluros alcalinos. Estos resultados indican que el signo de la carga superficial tiene un efecto significativo en el grado de dispersión/agregación de partículas. La microscopía de fuerza atómica (AFM) se ha estado utilizando para medir directamente las fuerzas de interacción responsables de la estabilidad de estos agregados de haluros alcalinos observados en estudios de microscopía óptica. Estos resultados experimentales se pueden explicar en base a la teoría de la interacción polar interfacial.

Es importante destacar que se ha demostrado que la carga superficial desarrollada por estas partículas de haluros alcalinos en salmueras saturadas influye en la estabilidad de tales suspensiones de partículas y el grado de interacción de las partículas (Yalamanchili y Miller, 1994). La teoría DLVO solo tiene una utilidad limitada para describir la estabilidad de la suspensión (Israelachvili, 1992) Esto es especialmente cierto a altas fuerzas iónicas, como en el caso de las suspensiones de partículas de sal soluble. El grado de interacción de las partículas ha sido estudiado por microscopía óptica que muestra claramente que cuando las partículas de haluros alcalinos con cargas opuestas se examinan como una mezcla binaria, se produce una agregación significativa en relación con el comportamiento de las partículas de sal individuales con el mismo tamaño y concentración de partículas, en la que caso tienden a permanecer dispersos (Israelachvili, 1992). Las fotografías presentadas en la figura 24 muestran el grado de interacción entre las partículas de cuarzo (cargadas negativamente) y NaCl (cargadas positivamente) en salmuera saturada. Se puede observar a partir de estas fotografías que las partículas mezcladas se agregan claramente en comparación con una suspensión que consta de

solo partículas de cuarzo o solo de NaCl que está claramente dispersa. Estas observaciones muestran que la teoría DLVO es inadecuada para describir la interacción de partículas en estos sistemas. Específicamente, la estabilidad observada en sistemas que contienen solo un tipo de partícula (por ejemplo, solo cuarzo o solo NaCl, como se muestra en la figura 24 no puede explicarse mediante la teoría DLVO que predice la agregación de estas partículas de sal a distancias de separación más pequeñas debido a las Atracciones de Van der Waals.

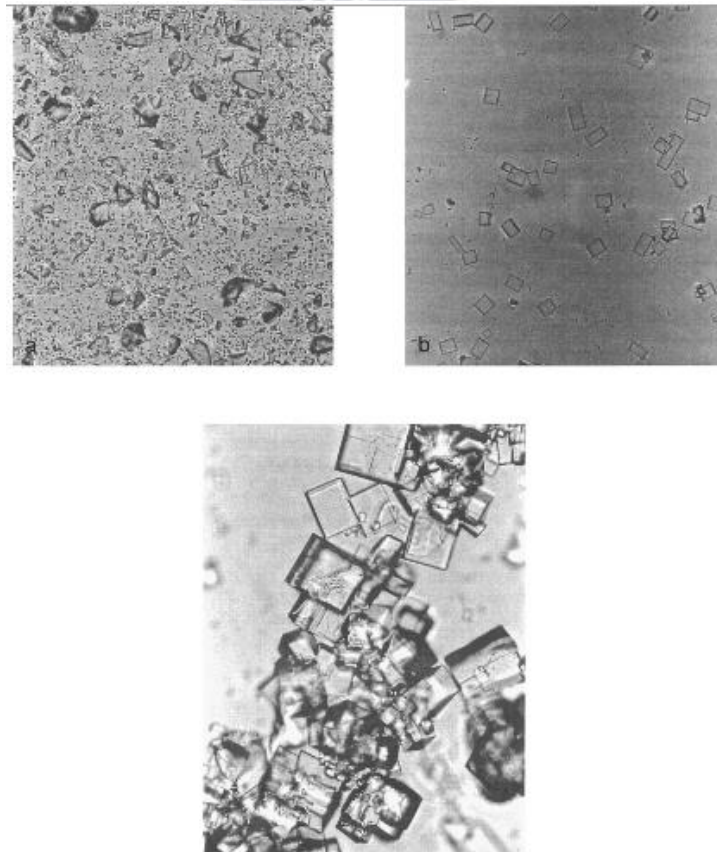


Figura 24. Fotografías de interacción de partículas para el sistema sílice (carga negativa)/NaCl (carga positiva). (a) Sílice (malla 200) partículas dispersas en salmuera saturada. b) NaCl como partículas dispersas en salmuera saturada. (c) Agregación de partículas de sílice y NaCl en salmuera saturada. Extraído de Interactions between dissimilar surfaces in high ionic strength solutions as determined by atomic force microscopy (Veeramasuneni, Yalamanchili y Miller, 1998)

Israelachvili et. al, (1992) mostró que la teoría DLVO no explica las fuerzas de interacción entre partículas cuando se acercan a menos de unos pocos nanómetros en soluciones acuosas con altas concentraciones de sal. La razón básica del fracaso de la teoría DLVO es que las propiedades del agua difieren en la región interfacial correspondiente a distancias de separación pequeñas y, en consecuencia, las fuerzas de interacción son bastante diferentes de las predichas por la teoría DLVO. Las fuerzas que no son DLVO que ocurren a distancias cortas se conocen como fuerzas estructurales o de hidratación. . (Veeramasuneni, Yalamanchili y Miller, 1998)

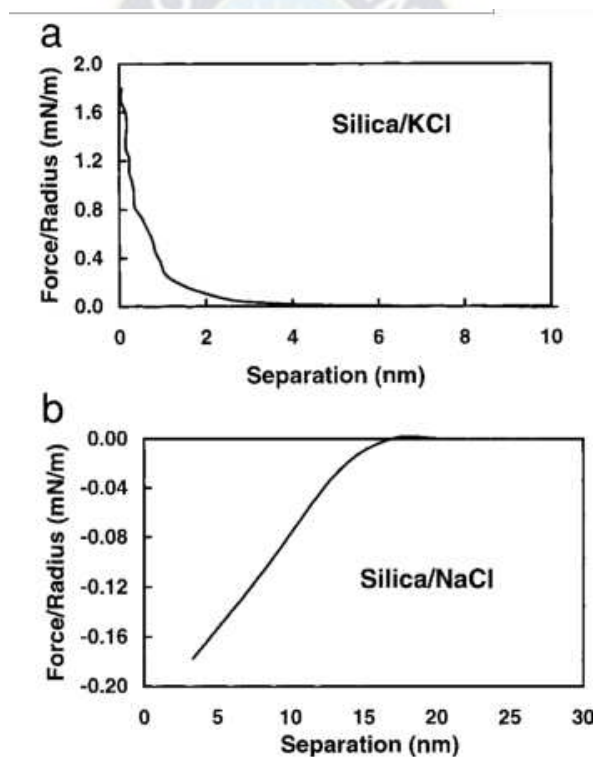


Figura 25. Curvas fuerza/radio AFM vs distancia de separación obtenidas en salmuera saturada. (a) Esfera de sílice con carga negativa/sustrato de KCl con carga negativa. (b) Esfera de sílice con carga negativa/sustrato de NaCl con carga positiva. Extraído de Interactions between dissimilar surfaces in high ionic strength solutions as determined by atomic force microscopy (Veeramasuneni, Yalamanchili y Miller, 1998)

En la figura 25 se puede observar que existe una energía de interacción repulsiva entre superficies hidrófilas con carga similar (NaCl/NaCl y sílice/KCl), mientras que existe una energía de interacción atractiva entre superficies hidrófilas con carga opuesta (sílice/NaCl) a

fuerzas iónicas altas. Lo que indica que la carga superficial juega un papel importante en la influencia de la naturaleza de las fuerzas de interacción incluso a altas fuerzas iónicas. (Veeramasuneni, Yalamanchili y Miller, 1998)

2.5.4 Fuerzas de Hidratación

La naturaleza del agua próxima a la superficie de una partícula puede ser muy diferente a la del conjunto de una disolución por diversas razones. Puesto que la mayoría de las partículas poseen una carga superficial y, por lo tanto, grupos iónicos superficiales, cabría esperar un cierto grado de hidratación por analogía a los iones en disolución.

La aproximación de dos partículas con superficies hidratadas generalmente será dificultada por una interacción repulsiva extra, distinta a la repulsión eléctrica de la doble capa. Esta repulsión extra, originada como consecuencia de la hidratación, surge esencialmente por la necesidad de las superficies de deshidratarse para que ocurra un contacto real entre las partículas. Esto implica un trabajo y, por lo tanto, un aumento de la energía libre del sistema. (Aguilar, 2002)

La evidencia más directa de los efectos de la hidratación se encuentra en las medidas de la fuerza entre láminas de mica separadas de diferentes soluciones salinas (Pashley e Israelachvili, 1984). A altas concentraciones salinas (superiores a 1mM) aparece una fuerza extra de corto alcance debido a los cationes hidratados que son adsorbidos. Esta fuerza aumenta con el grado de hidratación de los contraiones ($\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Cs}$) y disminuye de forma cercana a una exponencial en el rango de 1,5 a 4 nm.

El alcance de estas fuerzas de hidratación es poco apreciable comparado al de la repulsión de la doble capa, y sería de esperar que tuviera un efecto en la estabilidad coloidal, especialmente a altas fuerzas iónicas.

2.5.4 Interacción Hidrofóbica

El agua está significativamente estructurada debido a los puentes de hidrógeno entre sus moléculas, que pueden formar amplios canales de naturaleza transitoria ya que se forman y se rompen continuamente debido a fluctuaciones de energía térmica.

Aguilar entiende que la presencia de superficies hidrofóbicas puede dificultar la tendencia natural de la estructura del agua imponiendo una barrera que impide el crecimiento de las cadenas en una dirección dada, siendo necesario el aporte de una energía extra. En otras palabras, puede existir una atracción entre las superficies hidrofóbicas, como consecuencia de las moléculas de agua que migran desde el hueco hasta el seno de la disolución donde no hay restricciones por puentes de hidrógeno y una energía libre menor. (2002)

La atracción entre superficies hidrofóbicas se ha medido directamente en algunos sistemas y ha resultado ser más fuerte que las fuerzas de Van der Waals y de rango mayor.

Las partículas presentes en el agua pueden presentar cierto grado de carácter hidrofóbico, es necesario el aporte de una energía extra para superar la barrera producida con la capa hidrofóbica. (Gregory, 1992)

2.5.5 Efecto iones en solución sobre el potencial zeta de la sílice

La sílice es un sólido con grupos silanol sin carga y grupos de ácido silícico cargados en su superficie. La figura 26 muestra que los iones de carga positiva como los alcalinos monovalentes Cs^+ , K^+ , Na^+ y Li^+ actúan como contraiones en la superficie de la sílice aniónica, adsorbiéndose en los sitios negativos que dominan la superficie y disminuyendo así el valor absoluto del potencial zeta. La figura también muestra que cuanto mayor es la concentración de cationes, menor es el valor absoluto del potencial zeta (Franks, 2002). La figura 26 muestra que la

magnitud del potencial zeta negativo también es función del pH. Como se esperaba, se sigue la serie inversa de Hofmeister, es decir, $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ en cuanto a capacidad de adsorción

Al principio, es desconcertante que Li^+ , con la densidad de carga más alta de todos los cationes monovalentes considerados, no es el catión que comprime la doble capa eléctrica de sílice de manera más efectiva, en su lugar tenemos al Cs^+ teniendo el efecto más denotado. Las moléculas de agua dentro de la primera capa de hidratación de Li^+ están tan estrechamente unidas que su densidad de carga superficial efectiva se reduce y también su poder de cribado, el resultado es una baja adsorción de Li^+ que ocurre lejos de la superficie de la sílice.

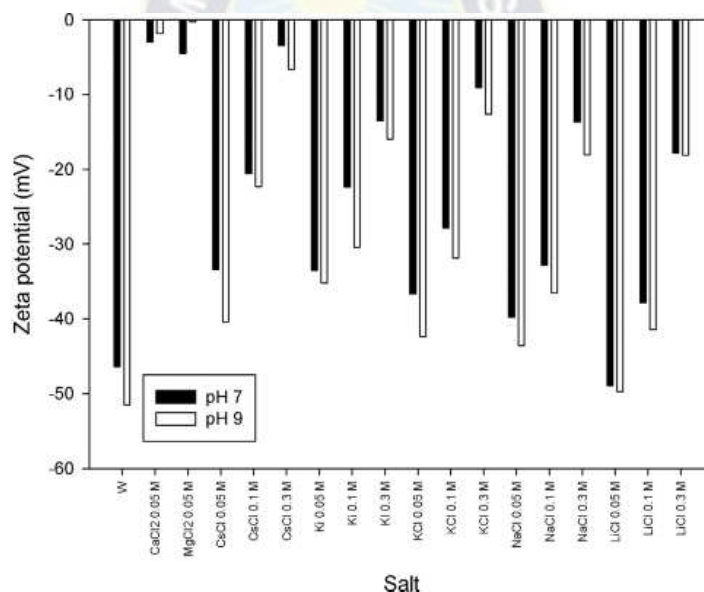


Figura 26. Potencial zeta de la sílice en agua pura y en agua salada a pH 7 y 9. Concentraciones de sal 0.05, 0.1 y 0.3 M. La concentración de sal aumenta de derecha a izquierda para cada catión. Extraído de: Zeta potential and viscosity of colloidal silica suspensions: Effect of seawater salts, pH, flocculant, and shear rate (Romero et. al., 2018)

En presencia de cationes alcalinotérreos a baja concentración (0,05 M), se muestra que la magnitud del potencial zeta negativo en función del pH disminuye mucho en comparación con los cationes alcalinos, a pH 7 la capacidad de adsorción de cationes sigue la serie inversa de

Hofmeister, es decir, $Mg^{2+} > Ca^{2+}$ sin embargo, a pH 9 se sigue la serie directa de Hofmeister, es decir, $Mg^{2+} < Ca^{2+}$.

Estos potenciales zeta notablemente bajos surgen principalmente de una condición: Moléculas de agua unidas en Mg^{2+} y Ca^{2+} es decir, los iones se intercambian con moléculas de agua a una velocidad mucho menor que los metales alcalinos.

(Grzadka y Chibowski, 1998) midieron el potencial zeta del MnO_2 partículas en presencia de Mg^{2+} y Ca^{2+} y sus resultados muestran la misma tendencia que la sílice es decir una disminución del potencial zeta.

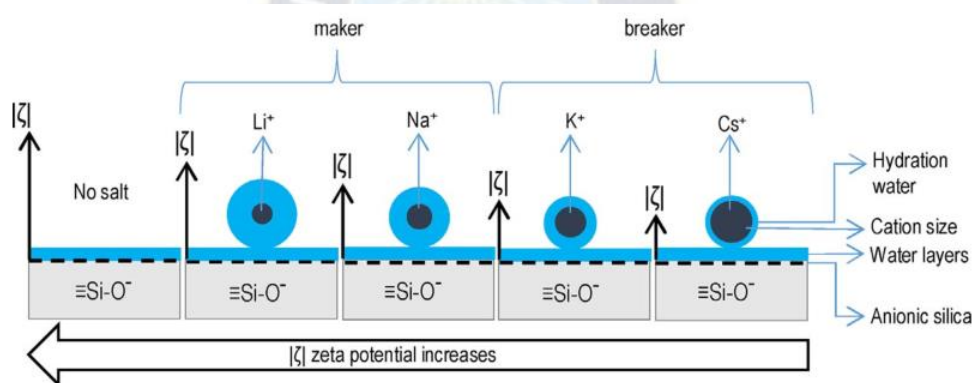


Figura 27. Representación esquemática de la adsorción de cationes de la serie metales alcalinos monovalentes (cloruros) sobre sílice. En cada caso, la magnitud del potencial zeta se ilustra con la flecha negra a la izquierda de cada cuadro. Extraído de: Zeta potential and viscosity of colloidal silica suspensions: Effect of seawater salts, pH, flocculant, and shear rate (Romero et. al., 2018)

2.6 Floculación de sílice con polímeros de alto peso molecular

2.6.1 Poliacrilamida catiónica y mecanismo de floculación

Guan et. al.(2014) explica que los polímeros sintéticos con pesos moleculares elevados se han utilizado ampliamente como floculantes para suspensiones coloidales para separar y deshidratar sistemas sólido/agua. La poliacrilamida y sus derivados se encuentran entre los polielectrolitos más utilizados para floculaciones en soluciones acuosas porque estos polímeros

pueden agregar partículas de manera efectiva en flóculos por promover una sedimentación más rápida. La poliacrilamida catiónica (PAM) es uno de los polímeros más aplicados. La floculación de partículas finas puede ocurrir por puentes de polímeros, neutralización de carga (incluido el efecto de parche electrostático), formación de complejos superficiales de partículas de polímero o una combinación de estos mecanismos.

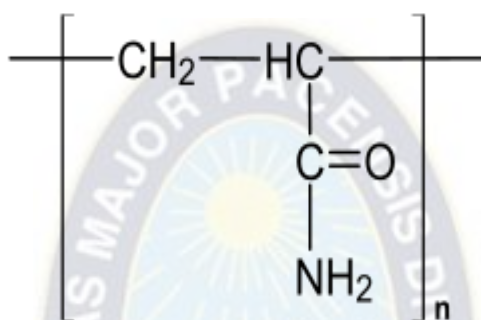


Figura 28. Unidad de poliacrilamida, fuente: Elaboración propia

La de puente se produce como resultado de la adsorción simultánea de cadenas de polímeros individuales en varias partículas, formando así un puente molecular entre partículas contiguas en el flóculo. Las características de los polímeros que influyen en los efectos de formación de puentes son la longitud de la molécula del polímero, cadena (es decir, el peso molecular del polímero) y la configuración molecular en la solución. A medida que aumenta la longitud de la cadena de polímero, se involucran más partículas y, por lo tanto, mejora la floculación.

Las cadenas lineales pueden proporcionar más segmentos de adsorción y pueden formar flóculos más grandes que los polímeros con una configuración en espiral. Por lo tanto, los polímeros más efectivos para formar puentes son cadenas lineales con pesos moleculares elevados (hasta varios millones de daltons). En cambio, un parche electrostático ocurre cuando un polímero con una carga relativamente alta se adsorbe en una superficie negativa débilmente cargada. Aunque una superficie puede tener una carga general cercana a la neutra, se producen

"parches" o "islas" con una carga positiva entre las regiones de superficies cargadas negativamente y sin recubrimiento. Las cargas negativas en las partes desnudas de la superficie de una partícula se unen fácilmente al exceso de cargas positivas residuales netas del revestimiento de polímero en otra partícula para proporcionar la unión de partículas y, por lo tanto, la floculación.

“Los estudios han demostrado que el mejor rendimiento de floculación se produce en dosis de floculante requeridas para neutralizar o casi neutralizar la carga de partículas cuando la potencial zeta es cero o cercano a cero. Por lo tanto, los floculantes con una alta densidad de carga (CD) son más efectivos porque pueden neutralizar más segmentos de la superficie de las partículas para una dosis particular.” Guan et. al. (2014)

2.6.2 Mecanismo de floculación de sílice con poliacrilamida.

Se ha visto que suspensiones de sílice se logran flocular con poliacrilamida. Un análisis de espectroscopia infrarroja y la existencia de compuestos que pueden brindar enlaces de hidrógeno simples como competidores sugieren que el polímero se adsorbe en sitios hidratados de forma incompleta, quizás por puentes de hidrógeno con los grupos libres llamados silanol en la superficie de la sílice. En este sistema, la adsorción y la floculación son de carácter no iónico, las partículas de sílice están unidas por moléculas de polímero que están ancladas a dos partículas. (Griot y Kitchener, 1964)

El uso de sustancias poliméricas naturales o sintéticas para suspensiones floculante de arcillas u otros minerales es un proceso bien establecido. La floculación por polímeros generalmente se considera distinta de la coagulación clásica de coloides por simple electrolitos; se obtienen flóculos más grandes y fuertes además de segmentos más fuertes de la molécula de polímero.

Griot y Kitchener (1964) también explican que, por otro lado, la naturaleza de las fuerzas de adsorción no ha sido firmemente establecida. para cualquier sistema, en gran parte porque la química de la superficie de los sustratos ha no ha sido investigado adecuadamente.

Sin embargo, recientemente Elhaei, Kharrat, y Madani (2021). Con bastante tiempo de diferencia entre ambas publicaciones (respecto a Griot y Kitchener) re describen que los mecanismos detrás de la floculación de partículas por polímeros han sido investigados por innumerables investigadores recientemente. La adición de agentes poliméricos puede desestabilizar las suspensiones de partículas dispersas a través de un parche electrostático, neutralización de carga, formación de puentes o floculación por agotamiento. Si se tiene dos superficies cargadas negativamente, la interacción de poliacrilamidas hidrolizadas y sulfonadas con superficie de sílice (que a su vez es negativamente cargada) es electrostáticamente impráctica. Sin embargo, algunos informes aclaran la viabilidad de adsorción de poliacrilamida cargada negativamente en la superficie cargada negativamente.

La estabilidad de las suspensiones acuosas de sílice en presencia de polímero se determina mediante una combinación de fuerzas de atracción de Van der Waals entre partículas, repulsión electrostática fuerzas entre la doble capa sobre las partículas, y fuerzas debidas a la interacción estérica entre capas de polímero adsorbidas (Samoshina et. al., 2003). También describen que hay varios efectos fisicoquímicos en presencia de polímero, incluida la estabilización estérica debido a la interacción de dos polímeros adsorbidos en las superficies de las partículas, generando un puente debido a la adsorción simultánea de polímero en partículas individuales y también floculación por agotamiento debido a la interacción del exceso de polímero libre presente en la solución junto con las partículas. La estabilización debido a fuertes fuerza de repulsión entre capas de polímero adsorbido en superficies de partículas dispersas que separan

una partícula de otra partícula generalmente se denomina estabilización estérica. Cuando se adsorben en la superficie de partículas dispersas, las moléculas de polímero pueden estabilizar o flocular la suspensión sujeta a la cantidad de área superficial. Los largos bucles que se extienden de partículas con capas adsorbidas puede adherirse a la superficie de partículas desnudas sin llegar a cubrir totalmente las superficies libres cargadas eléctricamente. Algunas cadenas poliméricas tienden a adherirse a las superficies de las partículas para formar un puente entre partículas grandes. En este caso, romper la cadena polimérica es difícil ya que el polímero molécula se une a las partículas en múltiples posiciones de la cadena. Por ende, la floculación ocurre cuando la cadena del polímero es más larga que la distancia entre las partículas superficies.

2.6.2 Conformación del floculante.

La figura 25 muestra la conformación de cadenas de poliacrilamida parcialmente hidrolizadas en solución acuosa a diferentes pH con y sin sal. Aunque las imágenes son de microscopía óptica muestran la conformación del polímero y el efecto del pH y la sal que nos ha llevado a incluirlas. La repulsión electrostática entre unidades de acrilato aniónico de la cadena de poliacrilamida a medida que aumenta el pH en ausencia de sal (el NaOH es el electrolito de soporte) hace que el polímero adopte conformaciones terciarias expandidas diversas y complejas. A medida que el pH aumenta en presencia de cationes (NaCl 0.03 M), la repulsión se protege haciendo que el polímero se pliegue en estructuras compactas adoptando conformaciones en forma de bola como se muestra en la figura 29. La estructura asumida por el polímero PAM depende algo del catión involucrado y mucho de la reticulación intramolecular. Las estructuras extendidas mejoran la viscosidad de las soluciones de polímero pero pueden ser demasiado iónicas para ciertas aplicaciones.

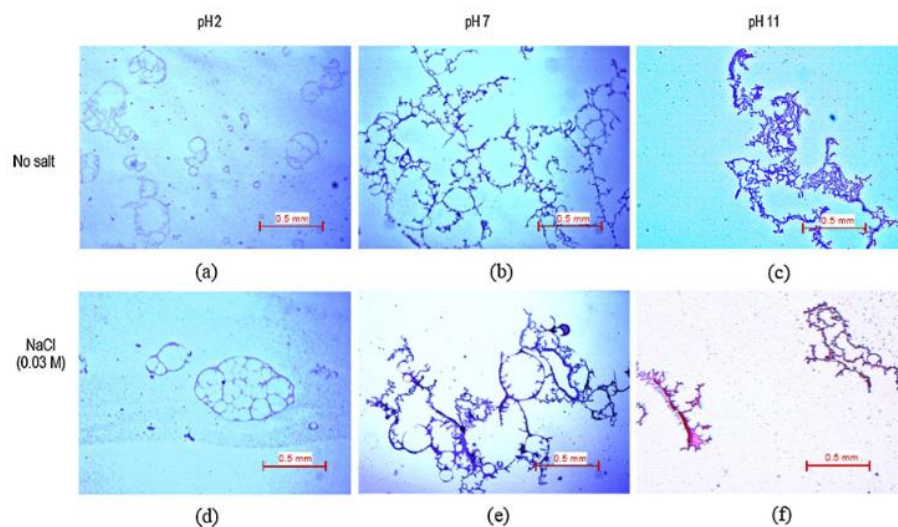


Figura 29. Microfotografías con zoom óptico 4x a pH 2, 7 y 11 con floculante aniónico en agua destilada (a) - (c) y en presencia de NaCl 0,03 M (d) a (f) Extraído de: Zeta potencial and viscosity of colloidal silica suspensions: Effect of seawater salts, pH, flocculant, and shear rate., (Romero et. al. ,2018)

2.6.3 Viscosidad de sistemas sílice-floculante con diferentes iones en solución.

Romero et. al. (2017) descubrió en una investigación que en presencia de floculante aniónico, la viscosidad aumenta con la adición de electrolitos según la serie directa de Hofmeister (Como se muestra en la figura 30). Sin embargo, en presencia de floculante catiónico, las cifras muestran que la viscosidad disminuye con la adición de electrolitos de acuerdo con la serie inversa de Hofmeister.

En presencia de floculante aniónico, el contraión es el mismo tanto para partículas de sílice y para moléculas floculantes y, por tanto, sus atmósferas iónicas son similares dando lugar a una interacción partículas catión-floculante muy eficaz que a su vez da lugar a la formación de aglomerados resistentes a la deformación. Se infiere entonces se forma una red dimensional que es responsable del comportamiento más viscoso de la suspensión con electrolito en comparación con la suspensión sin electrolito.

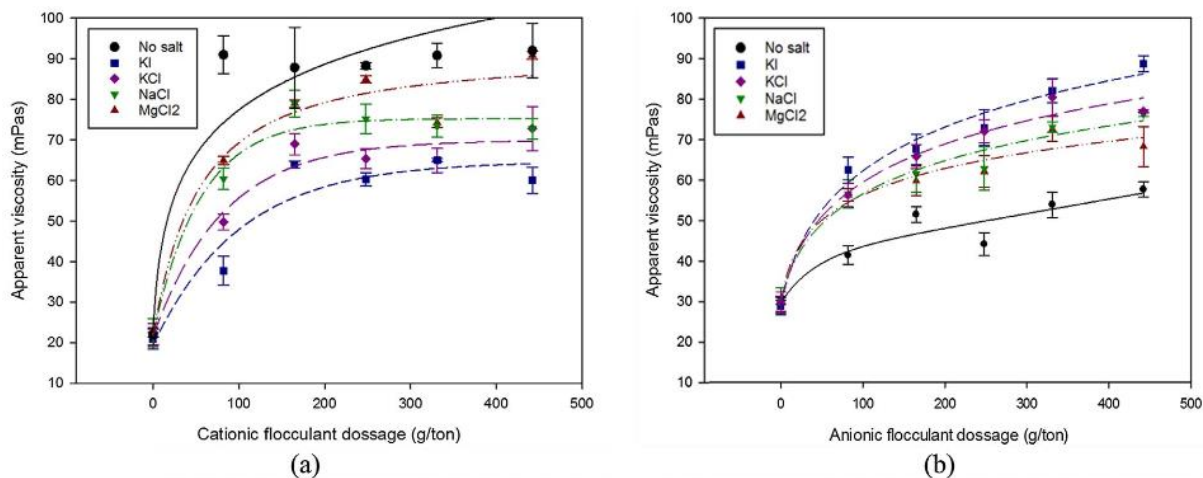


Figura 30. Viscosidad de suspensiones de sílice formuladas al 40% p / p, pH 7 a diferentes velocidades de cizallamiento en función de la dosis de floculante (aniónico o catiónico) y el tipo de sal disuelta. Fotogramas (a) y (b) a 150 s^{-1} , Extraído de: Zeta potential and viscosity of colloidal silica suspensions: Effect of seawater salts, pH, flocculant, and shear rate., (Romero et. al. ,2018)

En presencia de floculante catiónico y electrolitos, estos últimos previenen la interacción electrostática entre partículas de sílice aniónica y moléculas floculantes catiónicas, que en agua pura es muy fuerte. En tal caso, el catión de la sal es el contraíón de las partículas de sílice mientras que el anión de la sal es el contraíón de las moléculas floculantes y, por lo tanto, las atmósferas iónicas son diferentes produciendo así una interacción partícula-floculante relativamente débil. De ello se deduce que se forma una red de partículas algo frágil ya que la viscosidad en presencia de electrolitos es menor que en agua pura. Según otros resultados en, la resistencia de tales redes se debilita sistemáticamente a medida que aumenta la velocidad de corte de 150 a 320 s^{-1} . (Romero et. al., 2017)

Claramente, en términos de fuerzas DLVO, la repulsión electrostática es mayor en presencia de Na^+ que de K^+ . Finalmente, también en presencia de floculante aniónico, la viscosidad de las suspensiones en presencia de Mg^{2+} es menor que en todas las demás sales estudiadas. En el

caso de Mg^{2+} el potencial zeta muy bajo sugiere una alta adsorción de Mg^{2+} sobre las partículas de sílice, pero los estudios de simulación molecular muestran que la adsorción de Mg^{2+} en moléculas floculantes ocurre en una segunda capa lejos de los sitios aniónicos del polímero y es tan baja como el Na^+ y K^+ , por lo tanto, la red de partículas formada en Mg^{2+} es el más débil debido a la repulsión electrostática, aunque la viscosidad es aún mayor que en el agua pura.

En presencia de floculante catiónico y diferentes sales de cloruro, hay un factor común, el Cl^- protege la carga positiva de las moléculas floculantes de forma muy eficaz, especialmente si polímero utilizado es de bajo peso molecular. En estas condiciones, las moléculas floculantes altamente neutralizadas se reconfiguran en tiempos muy cortos al enrollarse y, por lo tanto, pierden la capacidad de flocular partículas de sílice. La viscosidad en presencia de $NaCl$ es más alta que en presencia de KCl simplemente porque, según el potencial zeta, el Na^+ es menos adsorbido que K^+ y por lo tanto, la fuerza coulombica atractiva DLVO entre sílice y floculante, aunque débil, es algo mayor en Na^+ que en K^+ . En presencia de $MgCl_2$ la viscosidad es la más alta en comparación con las otras sales, con el floculante altamente neutralizado y por lo tanto menos activo en la floculación, las partículas de sílice, altamente protegidas por Mg^{2+} , son los que intervienen en un proceso de coagulación que contribuye a la viscosidad medida.

La descripción detallada anterior no debe pasar por alto la validez de la regla general de “lo similar adsorbe lo similar”, que una vez más se verifica experimentalmente. La figura 31 muestra un esquema de la interacción entre partículas de sílice y moléculas floculantes mediadas por cloruros de la serie de metales alcalinos en función del potencial zeta de la sílice y la conformación del floculante.

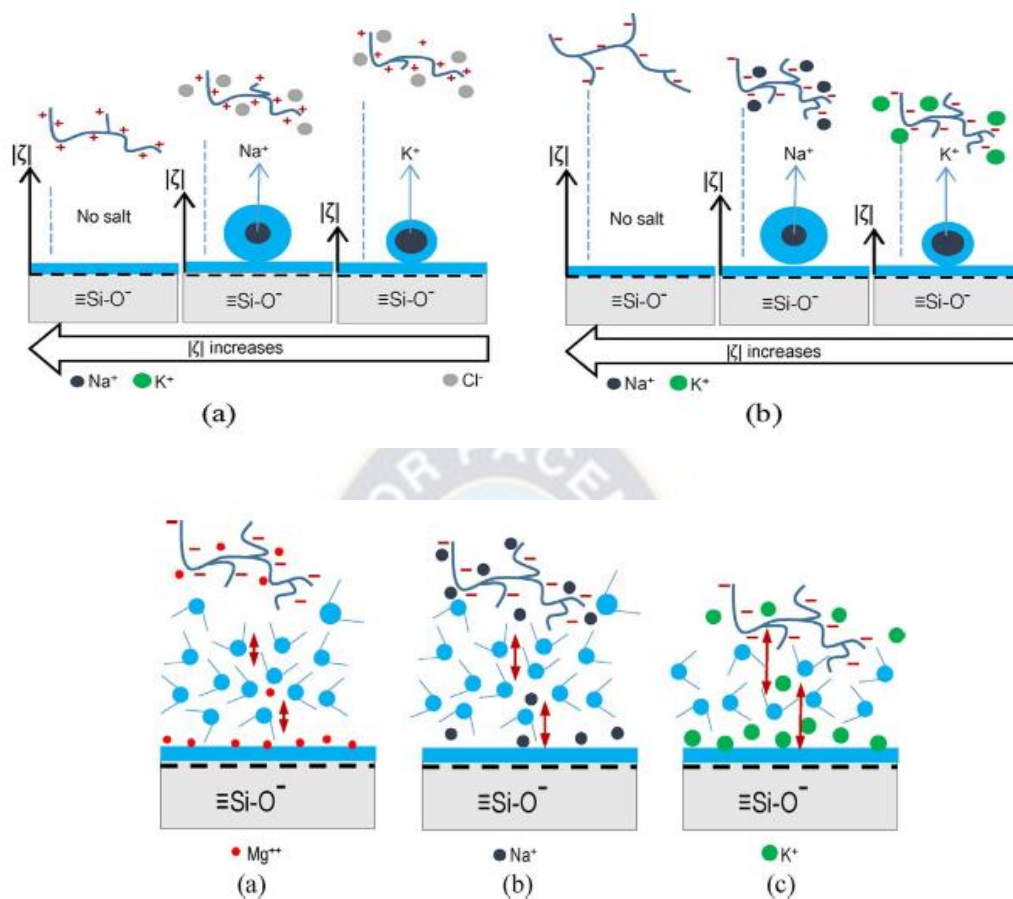


Figura 31. Representación esquemática del efecto de los cationes del agua de mar tanto en la estructura local del agua como en la configuración adoptada por un floculante aniónico. Los iones considerados en orden creciente de hidratación son $K^+ < Na^+ < Mg^{2+}$. La afinidad partícula-floculante está representada por flechas rojas. Extraído de: Zeta potential and viscosity of colloidal silica suspensions: Effect of seawater salts, pH, flocculant, and shear rate., (Romero et. al. ,2018)

La interacción débil partícula-floculante en presencia de sales ilustrada la figura 32 representa el proceso de floculación de parche electrostático y la fuerte interacción partícula-cation-floculante en presencia de sales representa el mecanismo de floculación de puente.

Romero et. al. también razona que los iones considerados en orden creciente de hidratación son $K^+ < Na^+ < Mg^{2+}$. El magnesio protege fuertemente la sílice, pero poco al floculante, la repulsión eléctrica resultante debilita la interacción; además, el magnesio endurece la estructura del agua a su alrededor, lo que dificulta aún más la aproximación del floculante a la superficie de la sílice.

El sodio protege débilmente la sílice, pero muy fuertemente el floculante, nuevamente la repulsión eléctrica residual debilita la interacción, aunque no tanto como en el caso del Mg^{2+} porque el ordenamiento del agua por Na^+ es mucho menor que por Mg^{2+} . Finalmente, K^+ protege la sílice más que el Na^+ pero menos de Mg^{2+} , y el floculante mucho menos que Na^+ pero un poco más que Mg^{2+} , este blindaje tanto de la sílice como del floculante da lugar a una fuerte interacción del tipo subyacente en los mecanismos puente de floculación. K^+ es un rompedor de estructuras de agua y por lo tanto facilita el tránsito del floculante a las superficies de sílice. (2017)

2.6.4 Análisis y dimensión fractal de los flóculos.

Para explicar el concepto de dimensión fractal, es necesario entender lo que entendemos por dimensión en primer lugar. Obviamente, una línea tiene dimensión 1, un plano dimensión 2 y un cubo dimensión 3. Entonces, ¿por qué una línea es unidimensional y el plano bidimensional? Si se tiene en cuenta que ambos objetos son autosimilares. Podemos dividir un segmento de recta en 4 intervalos autosimilares, cada uno con la misma longitud, y cada uno de los cuales puede ampliarse por un factor de 4 para producir el segmento original. En general, podemos dividir un segmento de línea en N partes autosimilares, cada una con un aumento factor N .

Un cuadrado es diferente. Podemos descomponer un cuadrado en 4 subcuadrados autosimilares, y el factor de aumento aquí es 2. Alternativamente, podemos dividir el cuadrado en 9 partes autosimilares con factor de aumento 3, o 25 piezas autosimilares con factor de aumento 5. Claramente, el cuadrado puede dividirse en N^2 copias autosimilares de sí mismo, cada una de las cuales debe ser ampliada por un factor de N para producir la figura original. Finalmente, podemos descomponer un cubo en N^3 piezas autosimilares, cada una de las cuales tiene un factor de aumento N .

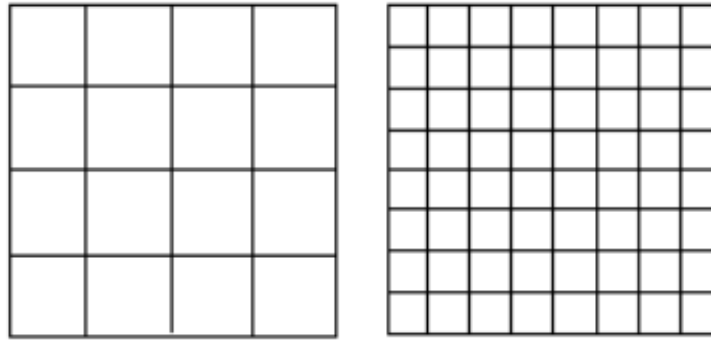


Figura 32. Un cuadrado se puede dividir en N^2 piezas autosimilares, cada una con un factor de aumento N . (Elaboración propia)

Ahora vemos una forma alternativa de especificar la dimensión de un objeto auto similar: la dimensión es simplemente la razón entre el logaritmo del número de imágenes similares que se obtienen, entre el valor del factor de escalamiento de estos.

$$\text{Dimensión Fractal (cuadrado)} = \frac{\text{Log}(\text{numero partes similares entre si})}{\text{Log}(\text{factor de escalamiento de las imagenes})} \quad (19)$$

$$\text{Dimensión Fractal (cuadrado)} = \frac{\text{Log}(N^2)}{\text{Log}(\text{factor de escalamiento de las imagenes})}$$

Teniéndose un valor de dimensión fractal para cualquier cuadrado de 2, tal como la intuición nos advierte. Sin embargo, el triángulo de Sierpinski cuya construcción se muestra en la figura presenta un valor de dimensión fractal diferente.

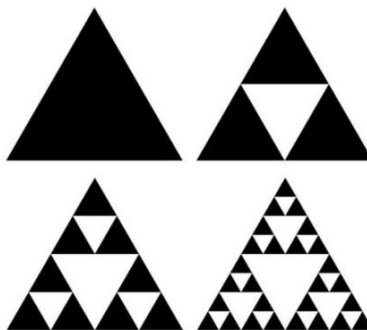


Figura 33. Triángulo de Sierpinski. (Elaboración propia)

$$\text{Dimensión Fractal (triángulo de Sierpinski)} = \frac{\text{Log}(3)}{\text{Log}(2)} = 1.58$$

La dimensión fractal es una medida de cuán "complicada" es una figura autosimilar y en nuestro caso de especial interés, la capacidad que tiene cierto objeto geométrico de cubrir superficie en el espacio.

Se ha observado que los flóculos, tanto en suspensión diluida como concentrada, presentan una geometría muy compleja que solo puede describirse de manera efectiva mediante el uso de la geometría fractal (Falconer, 1985; Takayasu, 1990, Vicsek, 1992, Kranenburg, 1994, Winterwerp, 1999).

Scarlatos y Kim (2002) analizaron agregados de sílice agregados en la zona de suspensión móvil tienen una dimensión fractal promedio de 1.87 o 2.1. Con los valores menores de dimensión fractal para aquellos flóculos formados con partículas de menor tamaño.

2.7 Adsorción

Brand et. al define a adsorción es la adhesión de átomos, iones o moléculas de un gas, líquido o sólido a una superficie. Este proceso crea una película de adsorbato en la superficie del adsorbente. Este proceso difiere de la absorción, en la que un fluido (el absorbente) se disuelve

o penetra en un líquido o sólido (el absorbente), respectivamente. La adsorción es un fenómeno de superficie, mientras que la absorción involucra todo el volumen del material, aunque la adsorción a menudo precede a la absorción. (1993).

La adsorción es gobernada por una atracción electro-química y no por un proceso mecánico. Aun así, se le considera como un tipo de filtración muy fina. Las fuerzas moleculares en la superficie del adsorbente están en un estado de insaturación. Según la naturaleza del enlace de adsorción, ésta puede ser física, en la cual las moléculas están unidas a la superficie por fuerzas físicas o de dispersión, o química, en la que las fuerzas de adsorción son de naturaleza química, y por lo tanto conocida como quimisorción.

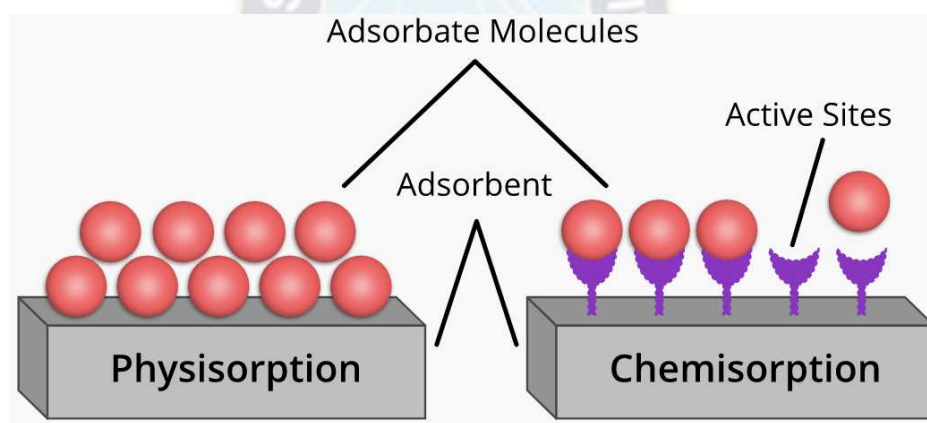


Figura 34. Adsorción física y química. Fuente: Essential of Physical Chemistry: 2nd edition Bahl and Arun Bahl

2.7.1 Fisisorción

En la fisisorción, las moléculas de adsorbato se mantienen en la superficie del adsorbente mediante una interacción del tipo de van der Waals. Esta es la razón por la que la fisisorción también se conoce como adsorción de van der Waals. Estas fuerzas son débiles para mantener las moléculas de gas en la superficie del adsorbente. El calor (entalpía) de adsorción es la energía liberada cuando se adsorbe un mol gramo de un adsorbato en la superficie del adsorbente. Las

fuerzas entre las moléculas de adsorbato y adsorbente son muy débiles. Por lo tanto, el calor de adsorción es muy pequeño en comparación con la quimisorción con un valor general de 5 kcal por mol. Las isothermas de adsorción muestran que, a baja presión, el adsorbato se adsorbe en el adsorbente en una sola capa. A alta presión, aumenta el proceso de adsorción. El adsorbato está en caos y comienza a unirse en la superficie de otras moléculas. De esta forma, forman una gruesa capa multimolecular. En cambio, en la quimisorción las moléculas de adsorbato se acumulan en la superficie del adsorbente mediante enlaces químicos. En la quimisorción, las fuerzas involucradas son muy fuertes, como los enlaces iónicos, los enlaces covalentes y ciertos tipos de fuerzas intermoleculares. La quimisorción también se conoce como adsorción activada. (Bahtti, 2011)

Tabla 6 Diferencias fisiosorción y quimisorción

Fisiorción	Quimisorción
Es causada por las fuerzas de van der Waals	Es causada por enlaces químicos.
La fisiorción es un fenómeno de múltiples capas.	La quimisorción es un fenómeno monocapa.
No es específico del adsorbente.	Es altamente específico para el adsorbente.
La fisiorción generalmente ocurre a bajas temperaturas.	La quimisorción generalmente ocurre a altas temperaturas.
La entalpía de adsorción es menor para la fisiorción.	La entalpía de adsorción es mayor para la quimisorción
No hay energía de activación involucrada.	La energía de activación está significativamente involucrada
Es un tipo de adsorción reversible.	Es una adsorción irreversible.
La fisiorción aumenta con el aumento de la presión.	No tiene tal efecto de presión, pero una presión muy alta aumenta la quimisorción.
Esta es una función del adsorbato en comparación con un adsorbente.	Esto es característico tanto del adsorbato como del adsorbente.
Ejemplos de fisiorción son: Adsorción de oxígeno o hidrógeno en la superficie del carbón	Ejemplos de quimisorción son: Adsorción de oxígeno en la superficie de los metales.

Fuente: Essential of Physical Chemistry: 2nd edition (Bahl and Arun)

2.7.2 Isotermas de Adsorción

La isoterma de adsorción es un método eficaz para comprender la adsorción de partículas en interfaces sólidas (madera, cabello, polvo-agua). se aplica con una solución de adsorbatos a temperatura fija y alcanza la concentración de equilibrio. La adsorción puede ser adsorción física causada por la fuerza de Van der Waals o adsorción química causada por enlaces químicos como el enlace covalente o iónico. La adsorción física es relativamente débil y es reversible, y el calor de adsorción es de solo unas pocas kcal/mol. La adsorción multicapa también es una característica de la adsorción física, y el modelo de Langmuir es un tipo comúnmente conocido de adsorción física. Con la adsorción química, Los electrones se transfieren entre las moléculas de la superficie y el adsorbato, y la adsorción es irreversible. La energía de adsorción es relativamente alta, de 10 a 100 kcal/mol, y por lo general la adsorción es monomolecular. La isoterma de Brunauer-Emmett-Teller, o tipo BET, es un ejemplo común de adsorción química. (Sakamoto, 2017).

La adsorción en un sistema sólido-líquido es un proceso frecuente (ya que muchos contaminantes se encuentran en solución), pero a su vez es más complejo que en un sistema sólido-gas. Esto se puede deber a que el adsorbato puede llegar a comprometer el proceso de adsorción compitiendo con el soluto en adsorción, ocupando centros activos del adsorbente.

La IUPAC reconoce 6 tipos de isothermas de adsorción (Sing 1985). La figura 35 muestra cada uno de los tipos de isoterma:

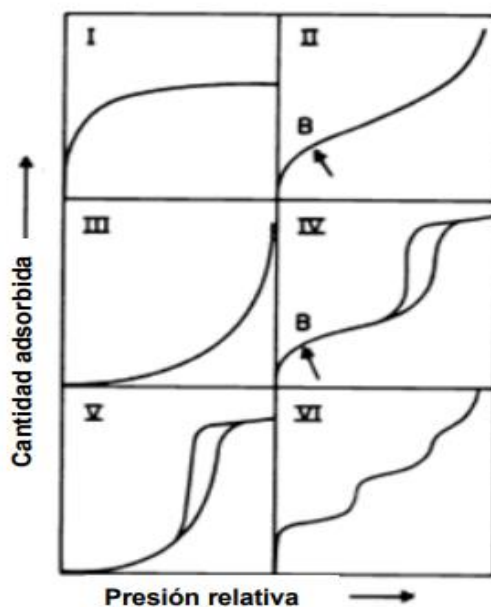


Figura 35. Tipos de isothermas según la IUPAC. Fuente: IUPAC, 2014

- a) La isoterma tipo I se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es la que muestran los sólidos microporosos.
- b) La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como negros de carbón.
- c) La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. Este tipo de isoterma se ha observado en adsorción de agua en negros de carbón grafitizados.
- d) La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.

e) La isoterma tipo V al igual que la isoterma tipo III es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico.

f) La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Este tipo de isoterma se ha observado en la adsorción de gases nobles en carbón grafitizado.

2.7.1.1 Isoterma de Henry. Esta es la isoterma de adsorción más simple en la que la cantidad de adsorbato superficial es proporcional a la presión concentración del líquido adsorbente. Este modelo de isoterma describe un ajuste apropiado para la adsorción de adsorbato en concentraciones relativamente bajas, de modo que todas las moléculas de adsorbato están aisladas de sus vecinos más cercanos (Ruthven, 1984) Así, las concentraciones de adsorbato en equilibrio en las fases líquida y adsorbida están relacionadas con la expresión lineal:

$$q(eq) = Khe * Ce \quad (4)$$

Donde $q(eq)$ es la cantidad de adsorbato en equilibrio (mg/g), Khe es la constante de adsorción de Henry y Ce es la concentración de equilibrio del adsorbato en el adsorbente.

2.7.1.2 Isoterma de Langmuir. La adsorción de Langmuir, que se diseñó principalmente para describir la adsorción en fase gas-sólida, también se utiliza para cuantificar y contrastar la capacidad de adsorción de varios adsorbentes. La isoterma de Langmuir explica la cobertura de la superficie al equilibrar las tasas relativas de adsorción y desorción (equilibrio dinámico). La adsorción es proporcional a la fracción de la superficie del adsorbente que está abierta, mientras que la desorción es proporcional a la fracción de la superficie del adsorbente que está cubierta (Günay, Arslankaya, y Tosun, 2007).

La ecuación de Langmuir se puede escribir en la siguiente forma lineal: donde q_e es la concentración de adsorbato en el equilibrio (mg/g^{-1}). Y C_e para nuestro caso será la concentración del soluto en equilibrio en el medio acuoso.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_c \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5)$$

Así también K_c es la constante de Langmuir relacionada con la capacidad de adsorción (mg/g^{-1}), que se puede correlacionar con la variación del área adecuada y la porosidad del adsorbente, lo que implica que una gran área superficial y un volumen de poro darán como resultado una mayor capacidad de adsorción.

2.7.1.3 Isoterma de Freundlich. La isoterma de Freundlich es aplicable a los procesos de adsorción que ocurren en superficies heterogéneas (Günay, Arslankaya, y Tosun, 2007). Esta isoterma da una expresión que define la heterogeneidad de la superficie y la distribución exponencial de los sitios activos y sus energías (Ayawei, 2015).

La forma lineal de la isoterma de Freundlich es la siguiente:

$$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (6)$$

Donde K_f es la capacidad de adsorción y $(1/n)$ es la intensidad de adsorción; también indica la distribución relativa de la energía y la heterogeneidad de los sitios de adsorbato.

Boparai et al. investigo la adsorción de iones de plomo (II) de soluciones acuosas usando polvo de coco y sus resinas de extracto modificadas. Aunque se aplicaron varios modelos de isotermas, los datos de equilibrio estaban mejor representados por las isotermas de Freundlich y Flory-Huggins debido a los altos coeficientes de correlación.

2.7.1.4 *Isoterma de Temkin*. El modelo de isoterma de Temkin tiene en cuenta los efectos de las interacciones indirectas adsorbato/adsorbato en el proceso de adsorción; también se supone que el calor de adsorción de todas las moléculas en la capa disminuye linealmente como resultado del aumento de la cobertura de la superficie. La isoterma de Temkin es válida solo para un rango intermedio de concentraciones de iones. La forma lineal del modelo de isoterma de Temkin viene dada por el siguiente (Vijayaraghavan, 2006):

$$qe = \frac{RT}{b} \ln(Kt) + \frac{RT}{b} \ln(Ce) \quad (7)$$

Donde b es la constante de Temkin que está relacionada con el calor de sorción y Kt es la constante de isoterma de Temkin (J/mol).

Hutson y Yang aplicaron el modelo de isoterma de Temkin para confirmar que la adsorción de iones de cadmio en partículas de hierro nanocerovalente sigue un proceso de quimisorción. Del mismo modo, Elmorsi et al. utilizó el modelo de isoterma de Temkin en su investigación de la adsorción de azul de metileno en hojas de miswak.

2.7.1.5 *Isoterma de Halsey* La isoterma de Halsey se utiliza para evaluar la adsorción multicapa a una distancia relativamente grande de la superficie. La isoterma de adsorción se puede dar de la siguiente manera (Fowler y Guggenheim, 1939):

$$qe = \frac{1}{nH} \ln * Kh - \frac{1}{nH} \ln(Ce) \quad (8)$$

donde Kh y nH son constantes de la isoterma de Halsey

Fowler y Guggenheim informaron sobre el uso de la isoterma de Halsey en sus estudios de equilibrio de sorción de naranja de metilo por carbón activado derivado de la piña. El ajuste de

sus datos experimentales al modelo de isoterma de Halsey da fe de la naturaleza heteroporosa del adsorbente.

2.7.1.6 Isotherma de Harkin-Jura El modelo de isoterma de Harkin-Jura asume la posibilidad de adsorción multicapa en la superficie de los absorbentes que tienen una distribución de poros heterogénea. Este modelo se expresa de la siguiente manera (Foo y Hameed, 2010):

$$\frac{1}{qe^2} = \frac{B}{A} - \frac{1}{A} \log(Ce) \quad (9)$$

donde A y B son constantes de Harkin-Jura.

Foo y Hameed informaron que el modelo de isoterma de Harkin-Jura mostró un mejor ajuste a los datos de adsorción que los modelos de isoterma de Freundlich, Halsey y Temkin en su investigación de la eliminación por adsorción de reactivo negro de aguas residuales utilizando arcilla de bentonita (2010).

2.7.1.7 Isotherma de Jovanovic El modelo de Jovanovic se basa en los supuestos contenidos en el modelo de Langmuir, pero además la posibilidad de algunos contactos mecánicos entre el adsorbato y el adsorbente.

La forma lineal de la isoterma de Jovanovic se expresa de la siguiente manera (Kiseler, 1958):

$$\ln(qe) = \ln(q_{max}) - K_f * Ce \quad (10)$$

Donde qe es la cantidad de adsorbato en el adsorbente en equilibrio (mg/g), q_{max} es la absorción máxima de adsorbato obtenida de la gráfica de $\ln(qe)$ versus Ce y K_f es la constante de Jovanovic.

Kiseler informó sobre el uso del modelo de isoterma de Jovanovic mientras determinaba las isotermas de adsorción para el polímero impreso con L-lisina. Su informe mostró que la mejor

predicción de la capacidad de retención se obtuvo aplicando el modelo de isoterma de Jovanovic (1958).

2.7.1.8 Isoterma BET La isoterma BET desarrollada por Brunauer et al. (1938) es uno de los modelos de isotermas más exitosos para expresar fenómenos de adsorción. Esta ecuación tiene una sólida base teórica y proporciona una buena comprensión de la naturaleza de los fenómenos de adsorción.

$$\frac{q}{q(1-x)} = \frac{1}{qm} + \frac{(c-1)x}{qm*c} \quad (11)$$

La ecuación de BET puede dilucidarse de la siguiente forma, donde q_m es la cantidad máxima que puede ser adsorbida por una monocapa, c es la constante de BET y x puede representar la razón entre la concentración del soluto en equilibrio respecto la concentración de soluto en saturación (caso 1) y concentración de soluto en máxima adsorción (caso 2). Ebadi, Mohammadzadeh y Khudiev (2009) sin embargo advierten que esta ecuación puede ser erróneamente aplicada a modelos donde la fase móvil es líquida, corrigiendo la ecuación y estableciéndola de la siguiente forma:

$$q = \frac{1}{qm} * \frac{KS*Ceq}{(1 - KL*Ceq)(1 - KL*Ceq + KSC*eq)} \quad (12)$$

Desapareciendo x y apareciendo en su lugar dos nuevas constantes relacionadas a la adsorción y desorción de las multicapas (KS y KL).

2.8 Determinación superficie específica de flóculos de sílice.

Cuando un colorante como el azul de metileno se absorbe sobre las partículas de una arcilla, lo hace de diferentes formas, sin embargo, Li et. al. (2020) demuestran que el mejor modelo que

describe la forma en que este colorante se adsorbe sobre la superficie es mediante un modelo de doble capa, por lo tanto, el valor de la superficie específica puede determinarse por la multiplicación de número de moléculas adsorbidas de azul de metileno en la primera capa (X_i) por el tamaño de molécula efectiva de esta (So, 2020).

$$A_s = X_i * s_o \quad (13)$$

2.9 Floculación de sílice con poliacrilamida y adsorción de cristales de NaCl

Existe información relacionada al proceso de clarificación planteado. Por ejemplo Solberg, Wågberg (2003) examinan el efecto de la fuerza iónica en el comportamiento de adsorción y floculación de copolímeros de acrilamida catiónica (C-PAM) y nanopartículas de sílice aniónica. Se vio que el aumento de la fuerza iónica conduce a un aumento en la adsorción de polielectrolitos y nanopartículas sobre una superficie de sílice. La adición a una suspensión de fibras de una alta fuerza iónica da como resultado una dispersión en lugar de una floculación. Este comportamiento se explica por una estabilización electrostérica de las fibras cuando se adsorbe el polielectrolito. La floculación de la suspensión de fibras ocurre con bajas adiciones de poliacrilamida catiónica. Se encontró un máximo en la floculación con una adición de 0,4 mg/g de solución. Sobre este límite, la capacidad de floculación del sistema disminuye y finalmente se produce la dispersión. La adición de nanopartículas de sílice a este sistema resultó en un mayor grado de floculación. Este aumento en la floculación fue especialmente pronunciado para las partículas de sílice más extendidas y este efecto podría atribuirse solo a la capa de polielectrolito más extendida, ya que la cantidad adsorbida fue la misma para ambas partículas de sílice.

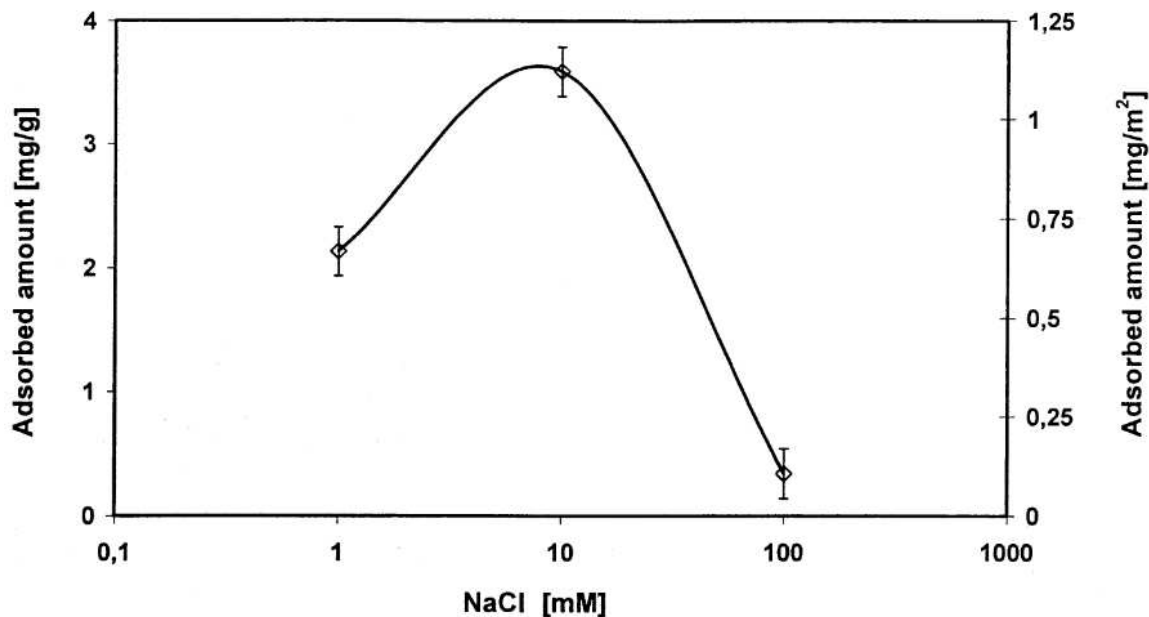


Figura 26. Adsorción de poliacrilamida catiónica sobre sílice a pH 5,6, medida durante los ensayos de floculación. Extraído de: Adsorption and flocculation behavior of cationic polyacrylamide and colloidal silica. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 219(1-3). (Solberg y Wågberg, 2003).

En la figura se puede observar que el grado de adsorción de poliacrilamida es altamente dependiente de la cantidad de electrolito en solución, teniendo un pico de adsorción en una concentración de 9mM de NaCl.

Amsler, et. al. (2009) también estudiaron las características de la adsorción de NaCl sobre la superficie de sílice y las geometrías de adsorción y las estructuras electrónicas de los grupos de NaCl adsorbidos en puntas de modelo de sílice. Existe un número muy grande de posibles geometrías de adsorción y sitios de adsorción en el modelo. Estudiaron y compararon un conjunto de las configuraciones más prometedoras cuando se adsorben cuatro átomos de Na y cuatro de Cl en la punta del modelo de sílice.

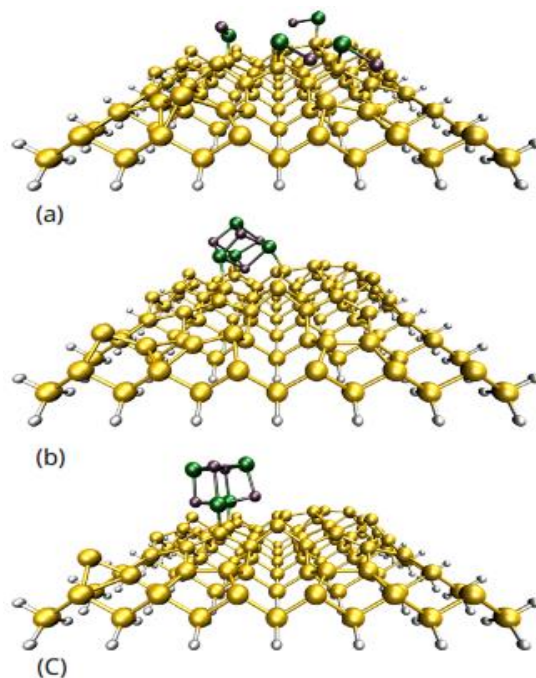


Figura 37. Adsorción de a) dímerno de NaCl sobre sílice b) cubo de NaCl en un agujero y c) un cubo sobre un dímerno de Si. Extraído de: Adsorption of small NaCl clusters on surfaces of silicon nanostructures. Nanotechnology (Amsler, et. al 2009)

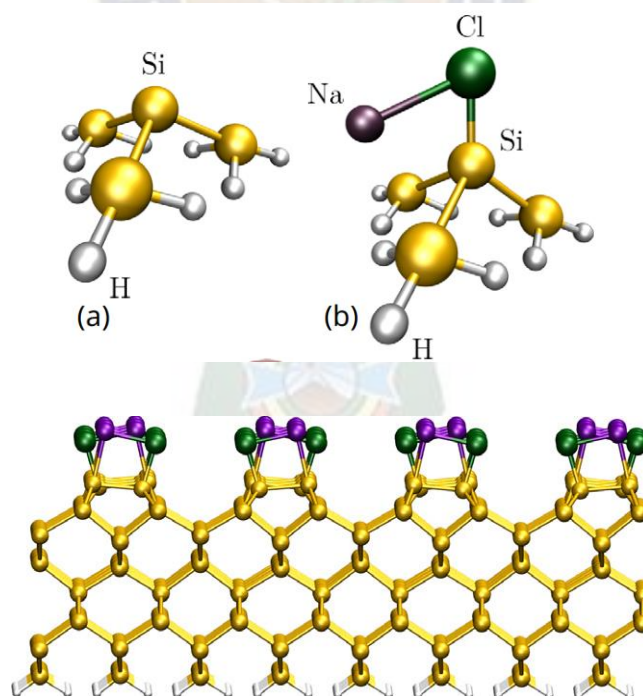


Figura 38. Adsorción de NaCl sobre silicio. Extraído de: Adsorption of small NaCl clusters on surfaces of silicon nanostructures. Nanotechnology (Amsler, et. al 2009)

Se encontró que el tipo de adsorción más favorecido era cuatro dímeros de NaCl sobre átomos de Si poco coordinados. Esto está de acuerdo con un balance positivo de energía, sin embargo, este comportamiento cambia cuando se adsorben grupos de NaCl más grandes. El aumento de la energía de dimerización con respecto al tamaño del grupo y la formación de geometrías cuboides estables de grupos de NaCl aislados sugieren que se prefiere la adsorción sin disociación a la adsorción de dímeros para grupos más grandes.



Capítulo III – Metodología Experimental

3.1 Metodología de la Investigación.

El siguiente capítulo describirá el desarrollo de la metodología y parte experimental del proyecto, determinando primeramente la composición de la salmuera de flotación de estudio como paso fundamental para cualquier experimento posterior.

Y que existe poca información sobre el proceso planteado, se plantean experimentos para hallar las variables de mayor interés e influencia, para posteriormente hallar la capacidad de adsorción de la sílice floculada. Debe tenerse en claro que el adsorbato serán los coloides de cristales y el adsorbente la sílice floculada.

3.2 Caracterización de la salmuera de flotación de cloruro de potasio.

Se tomó como material de estudio la salmuera de flotación que se encuentra lista para ser reinyectada al proceso y ser mezclada nuevamente con la nueva materia prima a flotar. Es decir, aquella salmuera que ya ha sido separada de los sólidos indeseables a través de los tanques de sedimentación predispuestos en las afueras de la instalación (véase figura 4). El punto exacto de la recolección de esta salmuera se ubica en la salida de un tanque de acondicionamiento que tiene como finalidad mantener una reserva controlable y manipulable de salmuera lista para ser mezclada en tanques posteriores con las sales de materia prima. (figura 39)

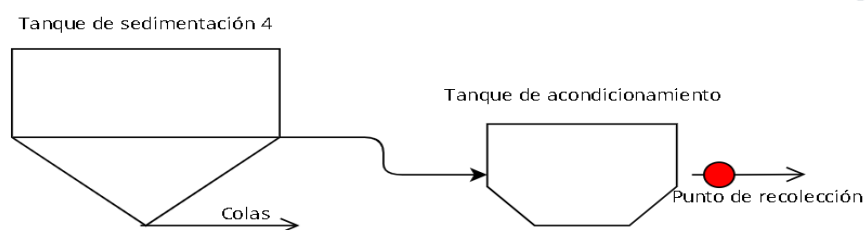


Figura 39. Punto de recolección salmuera de estudio. Fuente: Elaboración propia

3.2.1 Preparación de muestras para caracterización.

Una vez obtenida la materia prima se procedió a tomar una muestra lo suficientemente grande para que al separar ambas fases (líquida y sólida), quede una masa de fase sólida lo suficientemente grande para hacer viable el análisis químico de todos los elementos presentes como se muestra en la siguiente figura:

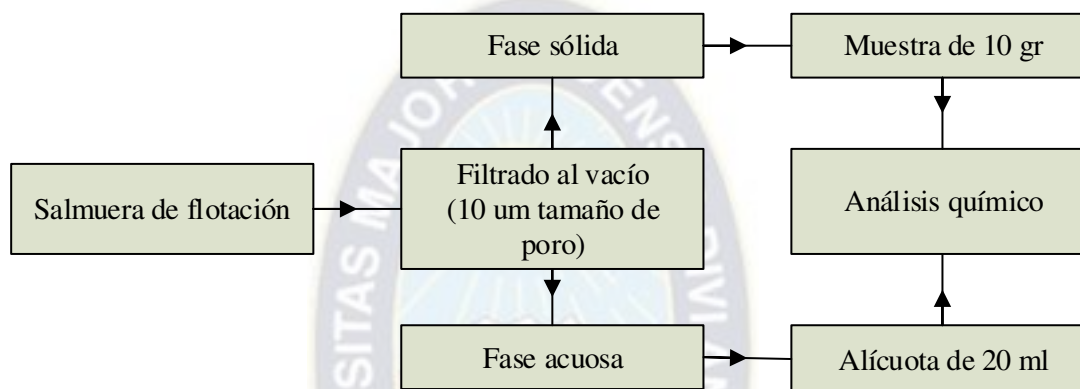


Figura 40. Preparación de muestras para análisis químico. Fuente: Elaboración propia

La separación se llevó a cabo mediante filtración al vacío con papel filtro de poro de 10 um de tamaño, obteniéndose muestras con las siguientes características.

- a) Fase líquida: alícuota de 20 ml (muestra mínima necesaria para el análisis químico realizado por el laboratorio de análisis químicos de Yacimientos de Litio Bolivianos), totalmente translúcida a la vista y con un olor característico a colector de flotación.
- b) Fase sólida: muestra sólida de 10 gr (muestra mínima necesaria para el análisis químico realizado por el laboratorio de análisis químicos de Yacimientos de Litio Bolivianos), aspecto blanquecino con tamaños de partícula en apariencia menores a 1 mm. Y olor característico a colector de flotación.

El análisis químico para la caracterización de las muestras se llevó a cabo en el laboratorio especializado en análisis químico de sales y salmueras de Yacimientos de Litio Bolivianos. Que posee la capacidad de análisis de composición de iones como Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Li^+ , Mg^{+2} , Cl^- , SO_4^{2-} y residuos insolubles. (CO_3^{2-} , silicatos o minerales de hierro). La norma seguida para tales análisis pueden verse en el anexo 8.

3.2.2 Análisis de Na^+ , K^+ y Li^+ .

El análisis químico de estos metales alcalinos se llevó cabo mediante el uso de un espectrógrafo de emisión de llama, usando lámparas de cátodo hueco.

3.2.3 Análisis de Mg^{+2} y Ca^{+2} .

El análisis químico de estos metales alcalinotérreos se llevó a cabo mediante titulación volumétrica automática con un equipo de titulación automática, usando EDTA como indicador.

3.2.4 Análisis de SO_4^{2-} .

El análisis de este anión compuesto se realizó mediante volumetría de precipitación, adicionando Ba^{+2} a las muestras y esperando una precipitación de BaSO_4 , sal que se mantiene en suspensión gracias a la modificación de la viscosidad del medio con adición de glicerina. Usándose un espectrómetro 6300 Jenway para la medición de luz dispersa y con la ayuda de patrones previamente calibrados se pudo obtener la concentración de Ba^{+2} de las muestras problema.



Figura 41. Espectrómetro UV. Fuente: Elaboración propia.

3.2.5 Análisis de Cl^- .

El análisis de este anión se realizó mediante volumetría de precipitación, utilizándose el método argentométrico, con CrO_4^{2-} como indicador en un equipo de titulación automática.

3.2.6 Análisis de insolubles.

El análisis de insolubles se realizó por simple filtración y pesaje de aquellos sólidos que no se disuelven por la agregación de agua para la disolución de la fase sólida.



Figura 42. Filtrado de salmuera para análisis de insolubles. Fuente: Elaboración propia

3.3 Proceso planteado de floculación y adsorción.

El proceso planteado como alternativa para la eliminación de los coloides de cristales se basa en la floculación con poliacrilamida de sílice introducida en la salmuera de estudio, finalmente estos flóculos de sílice actúan como adsorbente sobre los cuales los coloides De cristales se adsorben.

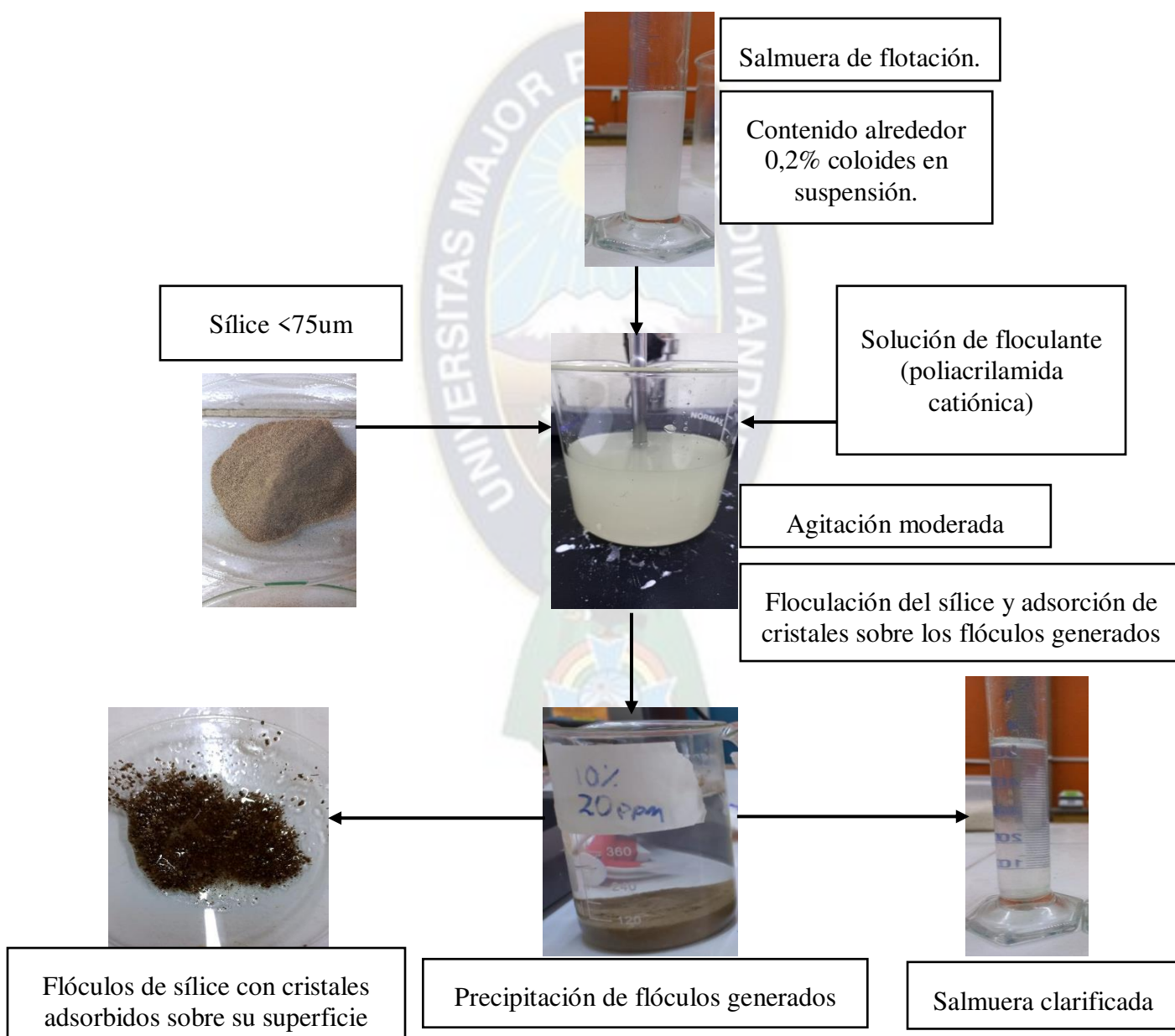


Figura 43. Proceso planteado de floculación y adsorción. Fuente: Elaboración propia

3.4 Análisis factorial preliminar.

Como no se tienen valores de variables o rangos de operación recomendados, se acudió al análisis factorial para poder encontrar unos valores de trabajo que no necesariamente deben representar los valores óptimos reales de proceso, pero que ayudaron en el desarrollo posterior de la investigación ya que primero, son valores que no están alejados de los valores óptimos reales de trabajo y segundo, ofrecen una constancia sobre resultados posteriores ya que esta combinación de variables será siempre constante en experimentos posteriores. Se trabajó con 3 variables independientes (dosis de sílice, tiempo de agitación y velocidad de agitación) con 2 niveles cada una.

Para esto entonces se tomaron las siguientes consideraciones:

- a) El único floculante de trabajo es uno orgánico de poliacrilamida de naturaleza catiónica, se desconoce el peso molecular de este, el floculante es el único disponible en la institución por lo que se debe tener claro que la modificación del floculante o la naturaleza iónica de este, puede presentar cambios muy significativos tanto en la naturaleza del proceso como en la capacidad de floculación y adsorción.
- b) El rango de uso de floculante que se usó es de 4 y 7 mg/g de sílice, a que si siguen las recomendaciones bibliográficas de usar una concentración de floculante alrededor de 10 ppm (LAMIRSA S.A., 2022) la floculación no es exitosa. Aguilar (2009) indica que una muy probable causa de esta última deficiencia es una inversión de la carga superficial del sílice así como también un impedimento estérico fuerte presente en los grupos funcionales de la cadena de polímero.

c) El rango de tiempo de floculación y adsorción será de 120 a 300 segundos, otra vez apoyándonos en pruebas experimentales previas que demuestran que un tiempo inferior de agitación impide que la adsorción llegue a un estado de equilibrio y un tiempo superior presenta potenciales problemas de disgregación de los flóculos generados.

d) El rango de velocidad de agitación oscilará entre los 300 a 500 rpm usándose un equipo de agitación mecánica y una paleta tipo pala, todo con un vaso de precipitado como contenedor del proceso.



Figura 44. Agitador mecánico usado en pruebas. Fuente: Elaboración propia

e) El tamaño de los gránulos de sílice floculados será inferior a los 75 μm , de acuerdo a los resultados del análisis fractal de flóculos generados (apartado 3.6), que determinó este tamaño como el más óptimo para la adsorción.

Para esto se aplicó un análisis 2^3 con la ayuda del software de diseño experimental *Design Expert*. Teniendo como única variable respuesta o dependiente, el grado de clarificación obtenido en el proceso, para esto se acudió a un análisis de turbidimetría (apartado 3.5.2) resumiendo los valores de tabla en una tabla tenemos:

Tabla 7. Niveles superior e inferior de experimentación del análisis factorial preliminar

Parámetro	Velocidad (rpm)	Concentración floculante (ppm)	Tiempo de agitación (s)
Rango	300-500	4-7	120-300

Fuente: Elaboración propia

3.5 Dosis óptima de floculante.

Para encontrar la dosis óptima de floculante se ha hecho provecho del método *jar-test* que dictamina la repetición de experimentos de floculación en igualdad exacta de condiciones variando solamente la dosis de floculante suministrado. El método sirvió para encontrar la máxima floculación y generación de material adsorbente.

3.5.1 Preparación de floculante.

El floculante solido presenta una característica cristalina y granular semifina. De acuerdo a bibliografía disponible y siguiendo su recomendación, se dosificó 0,1 gramo a un litro de agua des ionizada en agitación continua magnética a una temperatura de 80°C para su correcta disolución.

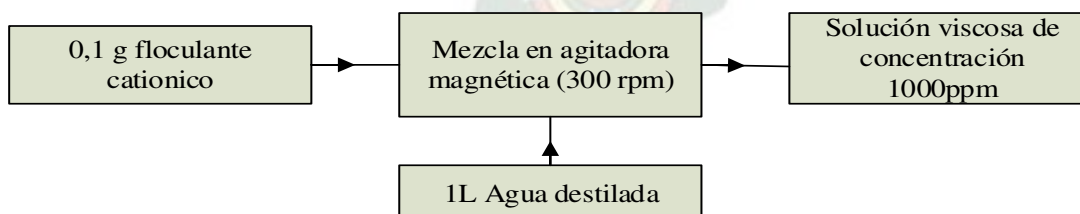


Figura 45. Preparación de floculante catiónico para las pruebas experimentales. Fuente: Elaboración propia.

Se pudo notar que la viscosidad se incrementa de manera considerable suponiéndose que el floculante polimérico interfiere notablemente en la estructura del agua y en las fuerzas dipolo que normalmente gobiernan su flujo a nivel molecular.



Figura 46. Floculante orgánico de poliacrilamida catiónica usado. Fuente: Elaboración propia. Se hicieron pruebas añadiendo sílice equivalente al 1 y 2% en masa con respecto a la solución. añadiendo floculante en un rango determinado de ppm, floculando en todos los casos a 300 rpm durante 180 segundos (valores obtenidos gracias a el análisis factorial previo) intentando una emulación exacta para cada experimento, requisito indispensable para el *jar-test*.

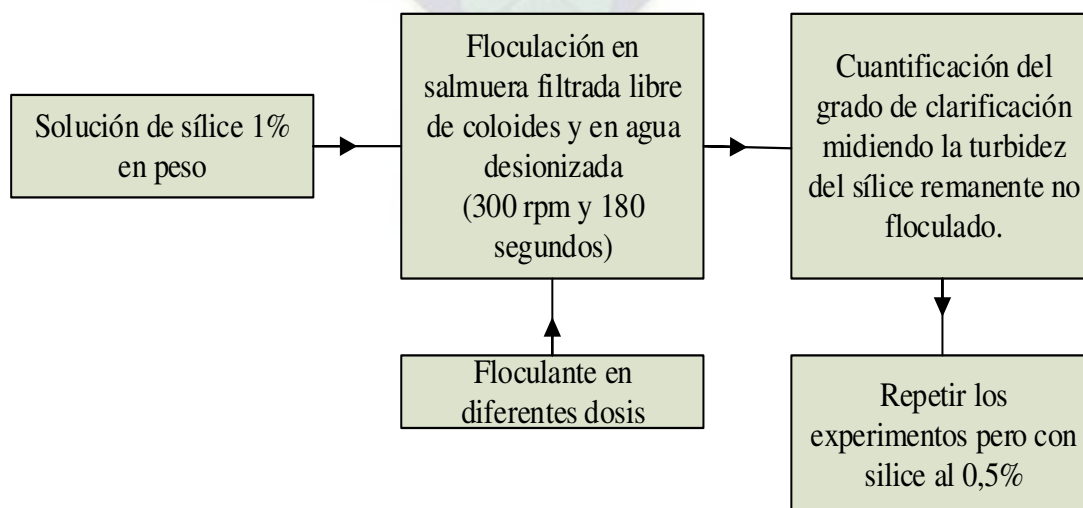


Figura 47. Procedimiento del *jar-test* para la obtención de la dosis óptima de floculante, en medio acuoso y en salmuera de flotación filtrada. Fuente: Elaboración propia.

3.5.2 Análisis turbidimétrico.

Para obtener la dosis de floculante ideal por el método *jar-test* se tomará como variable respuesta el grado de clarificación que presentará la fase líquida. Se utilizó un turbidímetro HI 98713. Se calibró el equipo y se generó una recta de calibración enfrentando la absorción versus concentración para hallar la concentración de muestras problema.



Figura 48. Turbidímetro usado en pruebas. Fuente: Elaboración propia

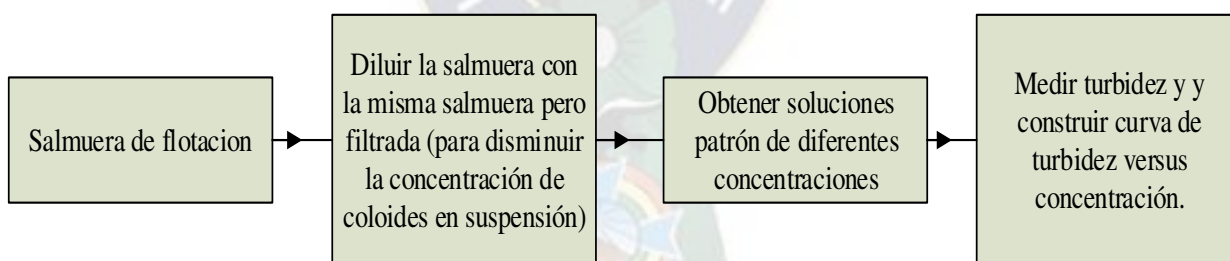


Figura 49. Procedimiento para la Curva de calibración para mediciones de turbidez de la salmuera de flotación. Fuente: Elaboración propia

3.6 Análisis fractal de los floculos de sílice.

El elemento adsorbente (floculos de sílice) poseen una característica física llamada dimensión fractal, en el campo de la adsorción es una medida excelente de la irregularidad de la superficie y para los sistemas altamente porosos, se entiende que el comportamiento fractal

no refleja la estructura de los elementos básicos (como poros o agrupaciones) sino su distribución. Para ello entonces se generó flóculos. También se debe tener en cuenta que al tener la sílice múltiples definiciones desde el punto de vista geológico y químico, definiremos para esta investigación como sílice a la tierra extraída de la superficie de terreno sobre la que se encuentra establecido el campamento de Yacimientos de Litio Bolivianos en Llipi, Potosí.

Se llevó a cabo el análisis fractal tomando fotografías de muestras representativas de los flóculos generados con un microscopio óptico Leica DM500 y analizando las fotografías con el software de análisis fractal *ImageJ* que usa el método *Counting-box*. Para hallar el valor de la dimensión fractal de los flóculos.

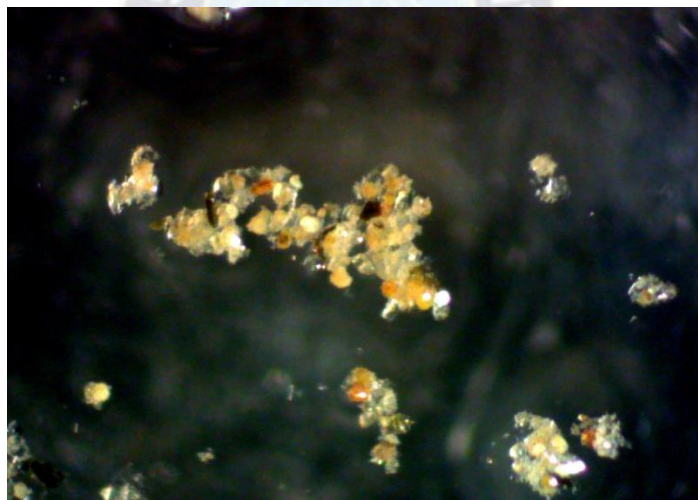


Figura 50. Fotografía de flóculos tomada con microscopio óptico. Fuente: Elaboración propia

3.7 Determinación superficie específica de los flóculos.

Se ha usado azul de metileno en diferentes concentraciones, utilizándose la diferencia entre la concentración inicial y final de azul de metileno para medir la cantidad de azul de metileno adsorbido, usando espectrofotometría a 630 nm de longitud de onda y construyendo una curva de calibración previa para medir estos valores de concentraciones finales. Efectivamente

existirán áreas cuya superficie no será ocupada por el colorante, sin embargo, este valor se compone de una fracción relativamente muy pequeña. (Li et. al. 2020).

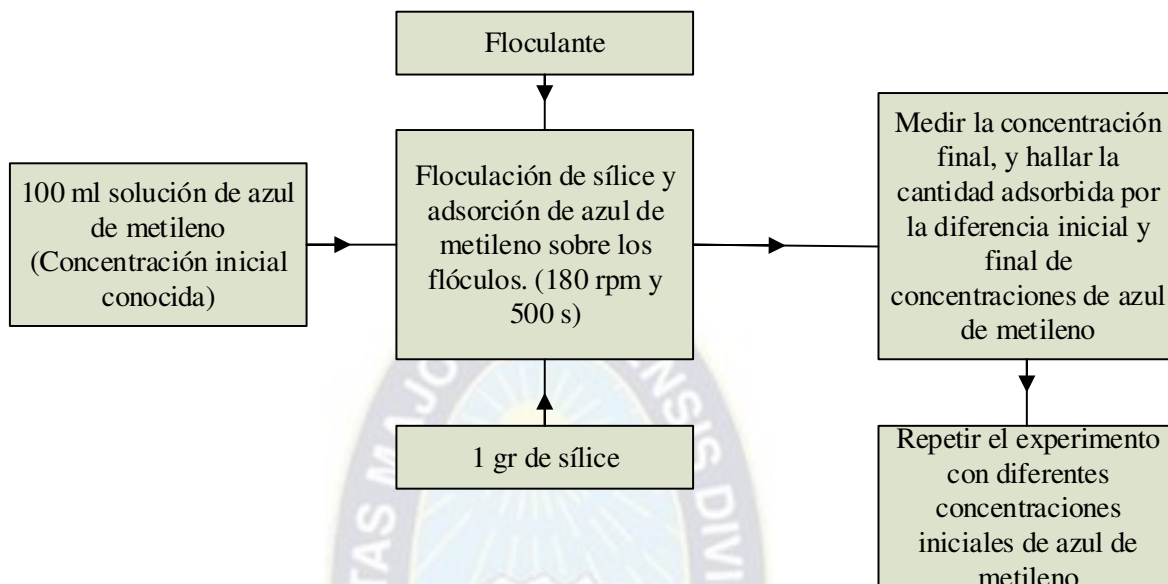


Figura 51. Determinación superficie específica de los flóculos de sílice con azul de metileno.
Fuente: Elaboración propia.

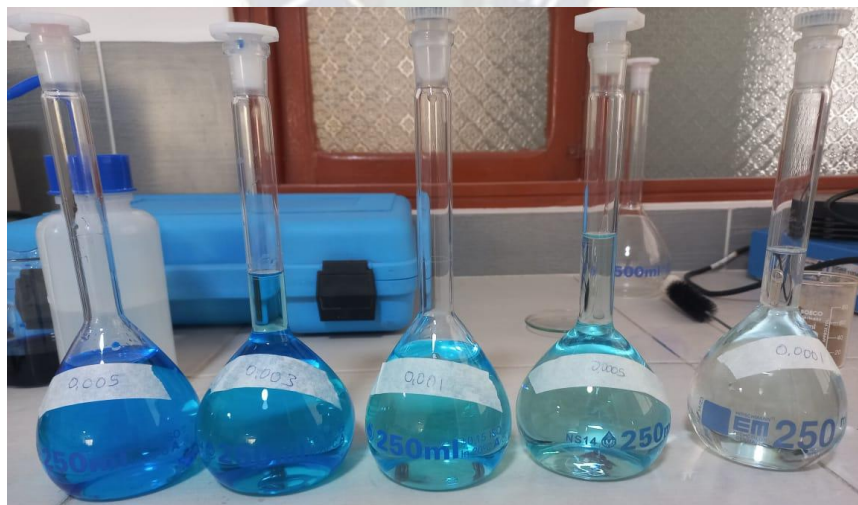


Figura 52. Soluciones patrón para calibración de una curva de absorción de azul de metileno.
Fuente: Elaboración propia

3.8 Isotermas de Adsorción

Para evaluar el grado de adsorción del adsorbato (coloides de cristales) sobre la sílice se construyeron isotermas de adsorción. Para la construcción de los isotermas de adsorción se trabajó bajo los mismos parámetros que el análisis factorial dio como resultado, y también 0,1% en sílice. Evaluando el grado de clarificación mediante turbidimetría a diferentes valores de concentración inicial de coloides. Con temperaturas constantes de adsorción de 15 y 35°C. Manteniendo la temperatura con ayuda de un calentador y agitador eléctrico marca VELP.



Figura 53. Flocculación y adsorción a 35°C. Fuente: Elaboración propia,

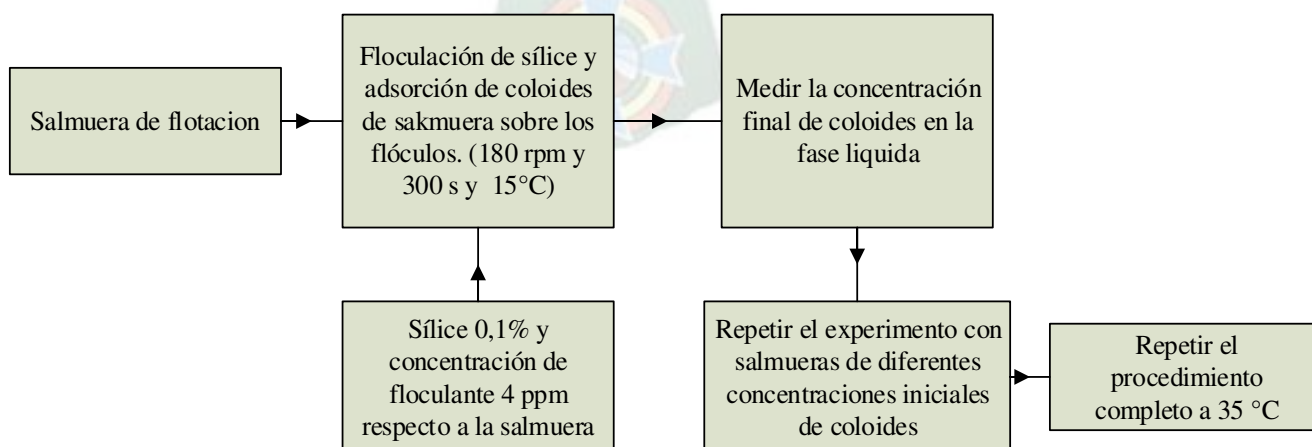


Figura 54. Procedimiento para las isotermas de adsorción. Fuente: Elaboración propia

Capítulo IV – Resultados Experimentales

4.1 Caracterización de salmuera de flotación.

4.1.1 Composición másica

Se ha pesado una masa de 5960.4 g de salmuera de flotación esto para poder obtener una muestra de fase sólida (coloides en suspensión) con la masa mínima necesaria para un análisis químico. Para su posterior filtración en papel filtro de poro de 10 nm de diámetro. Obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 8. Composición másica salmuera de flotación

Fase	Sólida	Líquida
% en masa	0.17	99.84

Fuente: Elaboración propia

Se observa que la salmuera posee alrededor de un 0.17% en composición sólida. Y que tal fase sólida tiende a generar costras en el fondo del recipiente que contenga la salmuera además de presentar una densidad de 1192 Kg/m³.

4.1.2 Composición química

Se delegaron muestras de ambas fases al laboratorio de análisis químico de Yacimientos de Litio Bolivianos para su respectivo análisis. Reportándose los siguientes resultados para los principales elementos presentes en las sales de estudio.

Tabla 9. Composición química salmuera de flotación

Composición másica (%)		
Elemento	Fase Sólida	Fase Líquida
Na ⁺	4,07	4,65
K ⁺	30,96	4,17
Li ⁺	0,001	0,03
Mg ²⁺	0,03	2,63
Ca ²⁺	5,52	0,002
Cl ⁻	0,06	15,17
SO ₄ ⁻²	57,61	4,72
Impurezas	1,69	-

Fuente: Laboratorio de análisis químico Llpi, Yacimientos de Litio Bolivianos.

4.2 Análisis factorial preliminar

Como se menciona en el apartado de metodología, se procedió con un análisis experimental breve cuyo objetivo es encontrar los valores de los parámetros en los que se debe trabajar para obtener valores de adsorción aceptables y cercanos a los ideales. Se trabajó con un diseño 2³ (3 factores y 2 niveles) y con ayuda del software de análisis experimental *Design Expert* se elaboró la siguiente tabla con los parámetros para cada experimento, definiéndose como variable

respuesta el grado de clarificación de la salmuera con respecto a la concentración inicial de sólidos en suspensión Co. En base a experimentos a los valores de análisis fractal encontrados (apartado 4.4) se pudo determinar que el tamaño óptimo de sílice a usar es aquel cuyo tamaño es inferior a 0,075 mm, esto por su capacidad alta superficie específica y mayor regularidad, que ayuda a la adsorción de los coloides de cristales.

Tabla 9. Parámetros de diseño experimental

Número de experimento	Velocidad de giro (rpm)	Tiempo (s)	Floculante (ppm)
6	500	120	7
8	500	300	7
4	500	300	4
2	500	120	4
1	300	120	4
5	300	120	7
3	300	300	4
7	300	300	7

Fuente: Elaboración propia

Para obtener el valor de las concentraciones finales de cada prueba se utilizó un turbidímetro y una longitud de onda de trabajo de 420 nm y 1% de sílice añadido.

Tabla 10. Concentraciones de calibrado de curva de absorción

Concentración	Co	0.8Co	0.6Co	0,4Co	0.2Co	0.08Co
Absorbancia	0.996	0.068	0.054	0.043	0.031	0.023

Fuente: Elaboración propia

Se puede observar que el dato de absorbancia para la concentración Co es demasiado alta, por lo que este escapa a recta de calibración y por ende es descartada.

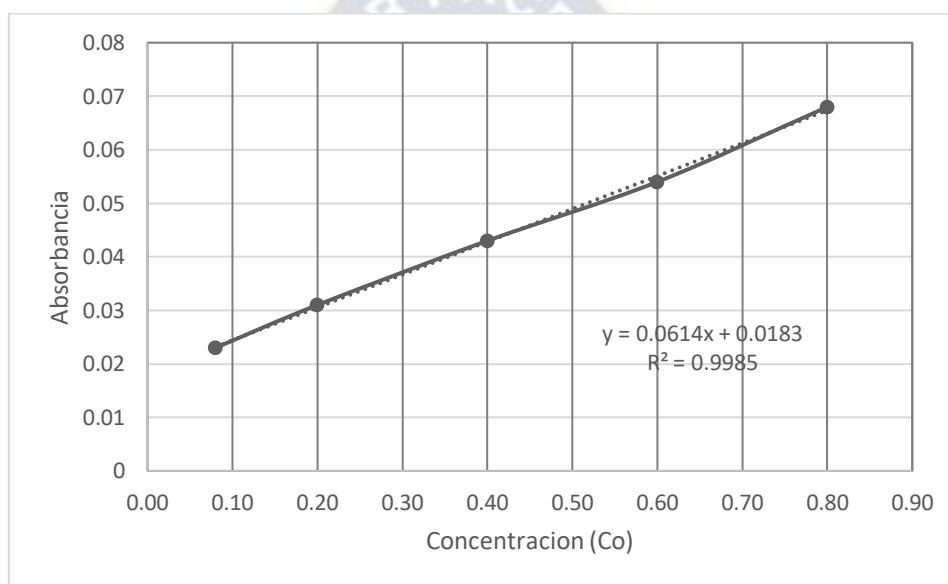


Figura 55. Curva de calibración turbidimétrica (420 nm). Fuente: Elaboración propia.

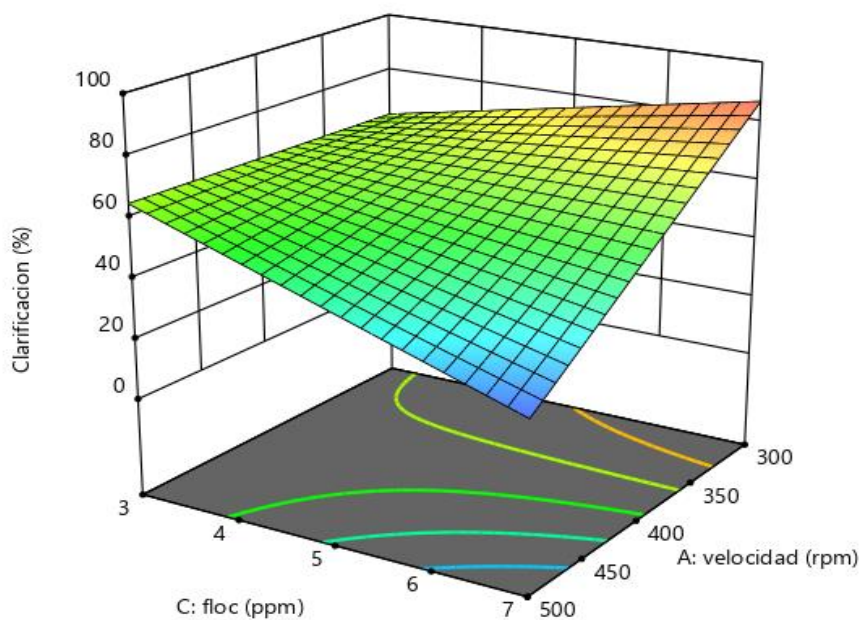
Los valores obtenidos para el grado de clarificación fueron determinados por la siguiente ecuación.

$$\%Clarificación = \frac{Concentracion\ final}{Concentracion\ inicial(Co)} * 100\%$$

Tabla 11. Resultados de grado de clarificación de las pruebas de diseño experimental.

Nro. de prueba	7	1	6	2	5	8	3	4
%Clarificación	28,8	43,4	28,8	64,5	32,1	12,5	69,5	67,9

Fuente: Elaboración propia

**Figura 56.** Superficie de respuesta para parámetros como velocidad de agitación y dosis de floculante. Con un tiempo de agitación de 180 segundos. Fuente: Elaboración propia.

El software también nos brinda la posibilidad de optimizar las variables para encontrar un máximo en la clarificación. Los resultados del análisis se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 12. Parámetros óptimos de trabajo según el diseño experimental

Parametros	Velocidad de agitación (rpm)	Concentración de floculante (ppm)	Tiempo de agitación (s)
Valor o rango optimo	300	1-5	180

4.3 Dosis optima de floculante

Para la dosis óptima de floculante se trabajó con el método *jar-test* que exige igualdad de condiciones para todas las pruebas de floculación variando solamente la dosis de floculante añadido. Teniendo como variable dependiente el grado de clarificación de la fase líquida para cada caso. Se trabajó con salmuera filtrada de estudio y agua destilada de grado I para poder observar si existe una variación en la dosis de floculante óptimo encontrado.

Se hizo todas las pruebas de floculación durante un tiempo de 180 segundos a una velocidad de 300 rpm.

Variando las dosis de floculante de la siguiente forma.

Tabla 13. Dosis de floculante para pruebas de *jar-test*

	Dosis de floculante (ppm)				
0,5 % en sílice	2	4	5	7,5	1
1 % en sílice	2	4	6	8	12

Variación de dosis de floculante para cada % en masa de sílice. Fuente: Elaboración propia

El % en sílice está determinado por:

$$\%silice = \frac{masa\ silice\ (g)}{masa\ total\ (g)} * 100\%$$

La variable usada para hallar la dosis óptima de floculante fue el grado de clarificación o lo que es lo mismo, la turbidez final de la fase líquida. Construyendo una curva de calibración:

Tabla 14. Curva de calibración turbidez de sílice en agua

Sílice (ppm)	4000	2000	1000	600	200
Turbidez (NTU)	945	428	198	148	50.2

Fuente: Elaboración propia

Generando la siguiente recta:

$$NTU = 13.32 + 235.36Si$$

Siendo “Si” la concentración en ppm’s de sílice en agua y NTU (unidades nefelométricas de turbidez) el valor relativo de turbidez, obteniéndose así también un coeficiente de correlación lineal (r^2) igual a 0.997.

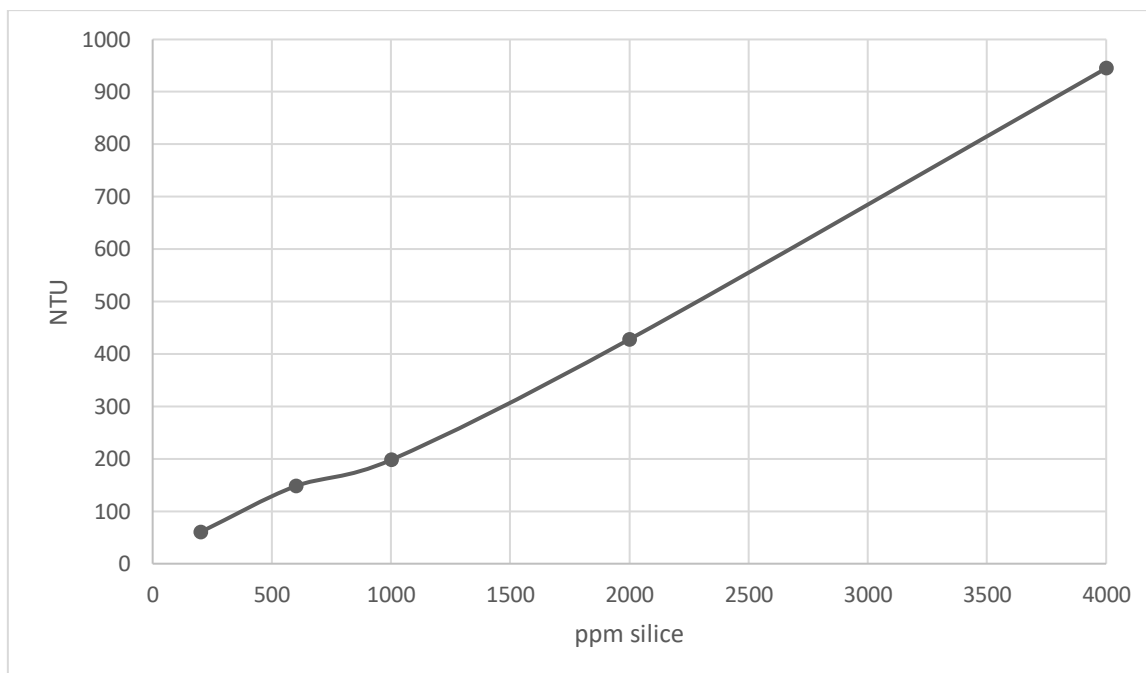


Figura 57. Turbidez agua a diferentes concentraciones de sílice. Fuente: Elaboración propia
Se realizaron pruebas en agua des ionizada y salmuera de estudio previamente filtrada.

Tabla 15. Resultados de clarificación para sílice (0,5%) introducido en agua desionizada

Dosis floculante (ppm)	2	4	5	7,5	10
Turbidez final agua (NTU)	59.2	113	102	102	134

Pruebas realizadas a 300 rpm y 180 segundos. Fuente: Elaboración propia

Tabla 16. Resultados de clarificación para sílice (1%) introducido en agua y salmuera respectivamente

Dosis floculante (ppm)	2	4	6	8	12
Turbidez final agua (NTU)	120	112	119	108	155
Turbidez final salmuera (NTU)	180	174	135	154	257

Pruebas realizadas a 300 rpm y 180 segundos. Fuente: Elaboración propia

Así se obtuvieron las siguientes graficas:

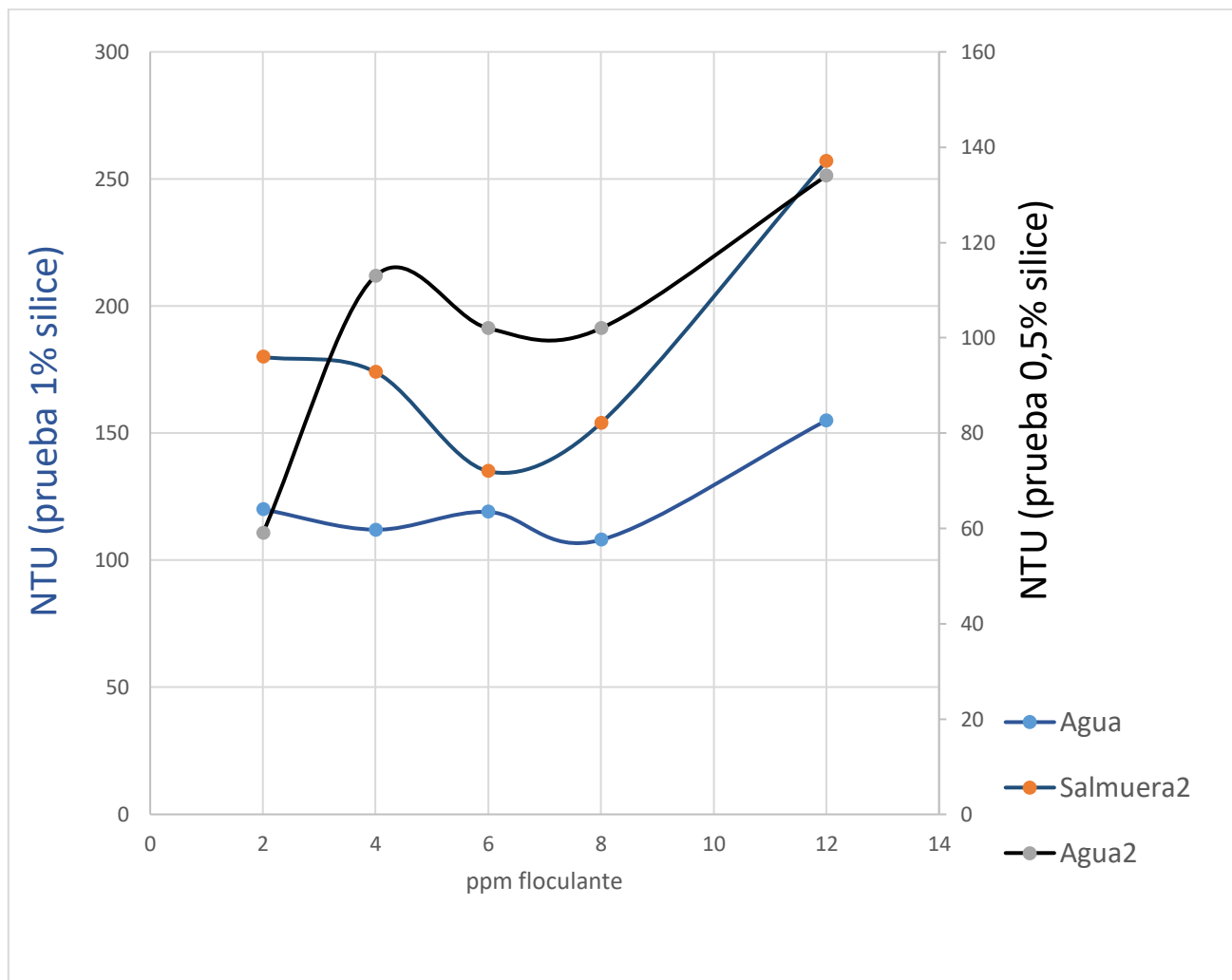


Figura 58. En azul las curvas de resultados de floculación de sílice (1%) a diferentes dosis de flocculante (en agua des ionizada y salmuera filtrada) y en negro la curva de resultados de floculación de sílice (0,5%) a diferentes dosis de flocculante en agua desionizada. Fuente: Elaboración propia

Se puede observar que el rango de concentración de flocculante de entre 5 a 7 ppm es el ideal para la floculación de sílice que representa el 0,5 y 1 % de la masa en la solución, así también se puede ver que la floculación en un medio acuoso puro es más efectiva que un medio altamente iónico.

4.4 Análisis de los flóculos.

4.4.1 Determinación superficie específica flóculos de sílice

Primeramente, para poder medir la cantidad adsorbida de azul de metileno sobre la sílice floculada mediante un diferencial de concentraciones inicial y final, se construyó una curva de calibración de absorbancia de soluciones de azul de metileno bajo los siguientes parámetros.

Tabla 17. Curva de calibración de soluciones de azul de metileno

Solución azul de metileno (mg/L)	0,1	0,5	1	3	5
Absorbancia	0,025	0,076	0,155	0,444	0,717

Curva obtenida en espectrofotómetro a 630 nm de longitud de onda. Fuente: Elaboración propia

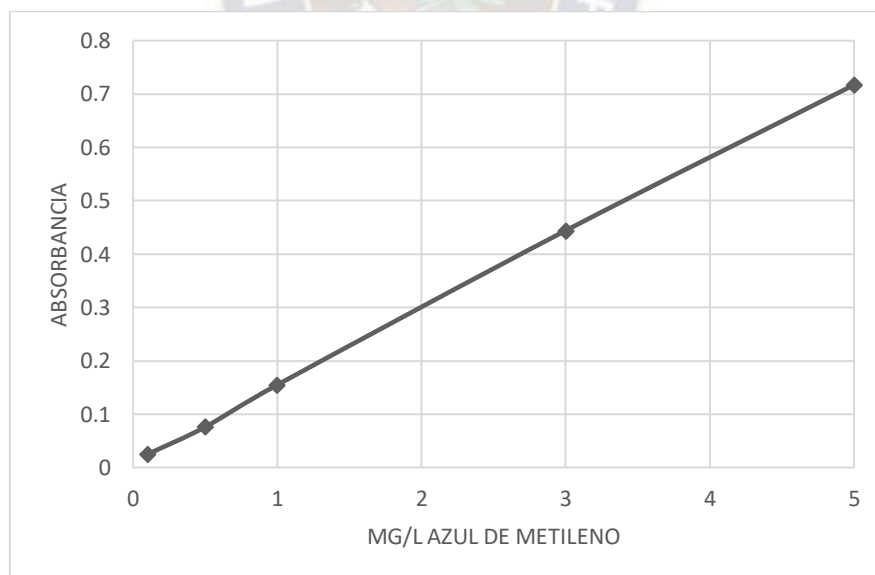


Figura 59. Absorbancia azul de metileno a diferentes concentraciones. Fuente: Elaboración propia

De la curva de calibración se obtiene la siguiente ecuación de recta:

$$A = 0,010 + 0.142Me$$

Siendo A la absorbancia y Me la concentración en mg/L de azul de metileno en agua, obteniéndose así también un coeficiente de correlación lineal (r^2) igual a 0.999.

Se trabajó a una temperatura de ambiente promedio de 15°C. Se usó 1 gramo de sílice que se floculó con una dosis de floculante de 5 ppm, en soluciones de 100 ml de azul de metileno de diferentes concentraciones iniciales. Con una agitación de 180 rpm y 500 segundos de agitación para todos los casos.

Tabla 18. Resultados adsorción azul de metileno

Concentración inicial C_0 (g/L)	Concentración final C (g/L)	C/C_0	X (g de azul de metileno/ g de sílice floculado)
0,03	0,0024	0,08	0,00276
0,05	0,0059	0,118	0,00441
0,1	0,0150	0,15	0,0085
0,2	0,0432	0,215	0,0157
0,3	0,0845	0,28	0,0216
0,4	0,1154	0,2875	0,0285
0,5	0,1602	0,3204	0,03398

Fuente: Elaboración propia

Despejando las ecuaciones 4 (isoterma de Henry), 5 (isoterma de Langmuir) y 11 (isoterma de BET) se obtiene las siguientes relaciones, necesarias para intentar corresponder los datos obtenidos al modelo al que más se ajuste.

Para el isoterma de Henry:

$$X = K * C$$

X (g de azul de metileno/ g de sílice floculado)	0,00276	0,00441	0,0085	0,0157	0,0216	0,0285	0,0340
Concentración final C (g/L)	0,0024	0,0059	0,0150	0,0432	0,0845	0,1154	0,1602

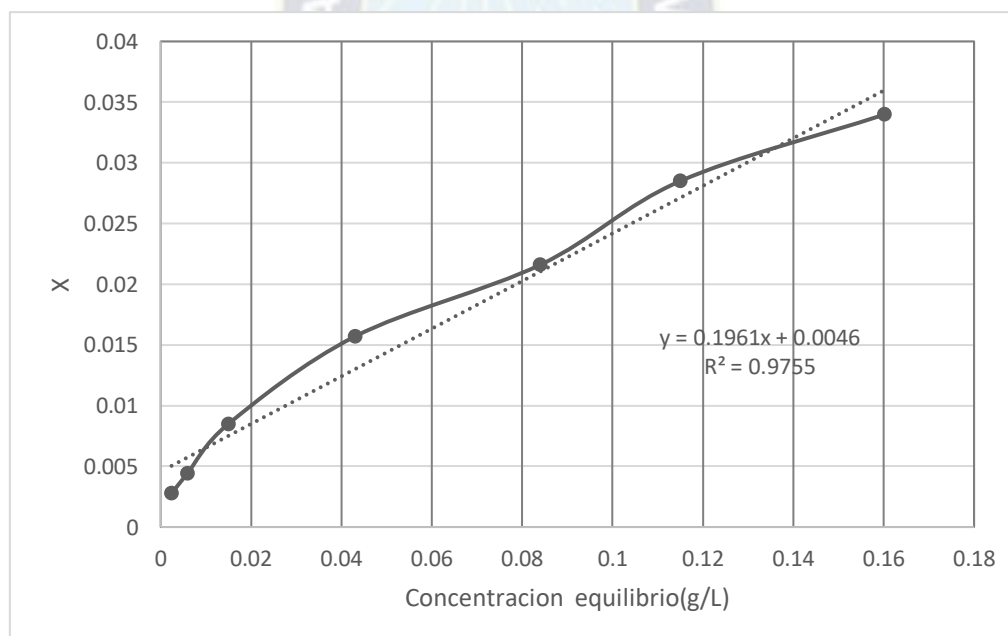


Figura 60. Isotherma de Henry a 15°C para azul de metileno. Fuente: Elaboración propia

Para el isoterma de Langmuir, donde X_m es la cantidad de adsorbato necesario para cubrir con una capa la superficie del adsorbente y K es la constante de adsorción.

$$\frac{C}{X} = \frac{1}{X_m * K} + \frac{C}{X_m}$$

C/X	0,8696	1,3379	1,7647	2,7389	3,8889	4,0351	4,7145
C(g/L)	0,0024	0,0059	0,0150	0,0432	0,0845	0,1154	0,1602

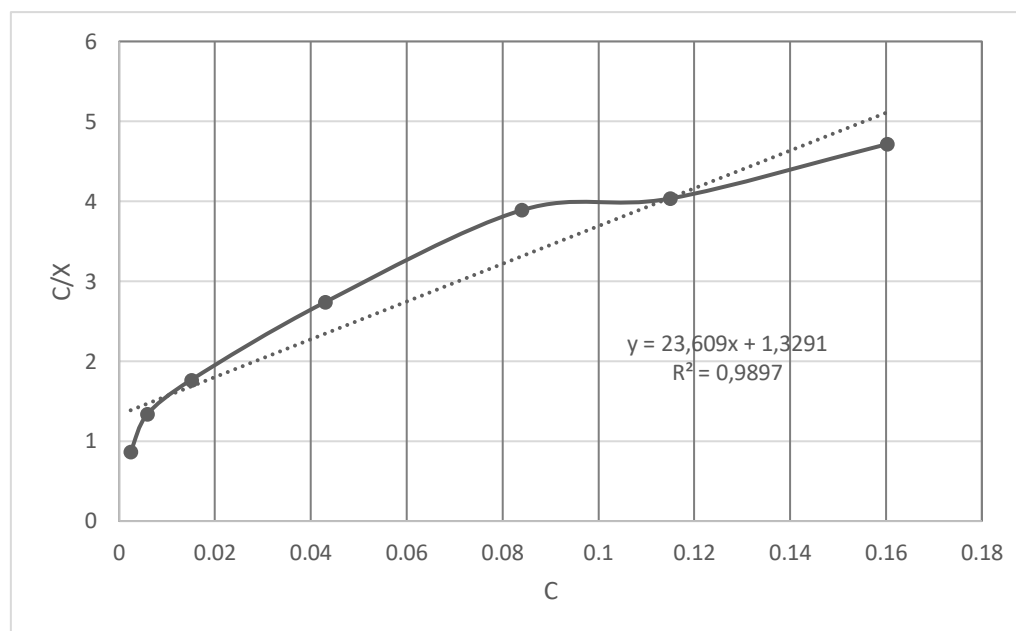


Figura 61. Isotherma de Langmuir a 15°C para azul de metileno. Fuente: Elaboración propia.

Finalmente, para el isoterma BET, donde k es la constante de adsorción y X_m es la cantidad de adsorbato necesario para cubrir con una capa la superficie del adsorbente.

$$\frac{C}{X(C_0 - C)} = \frac{1}{X_m * k} + \frac{(k-1) * C}{X_m * k * C_0}$$

C/(X(C ₀ -C))	0,080	0,118	0,150	0,215	0,280	0,288	0,320
C/C ₀	31,506	30,337	20,761	17,445	18,004	14,158	13,874

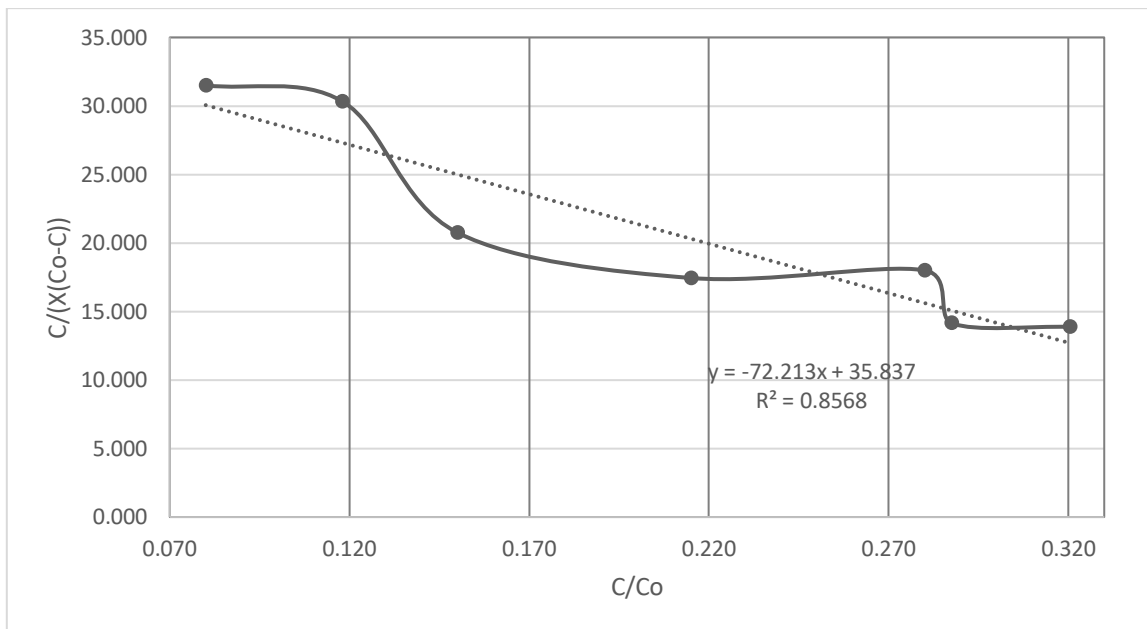


Figura 62. Isotherma de BET a 15°C para azul de metileno Fuente: Elaboración propia.

Se utilizará el modelo de Langmuir ya que es la mejor correlación presenta, y cuya ecuación lineal obtenida es:

$$\frac{C}{X} = 1,27 + 23.61 * C$$

De la comparación de esta ecuación con la ecuación de Langmuir se puede igualar los términos $1/X_m = 23.61$. Resultando X_m con un valor aproximado de 0,04235. Que son los gramos de azul de metileno necesarios para cubrir con una monocapa la superficie de los flóculos de sílice. Apoyándonos en la ecuación 28 y sabiendo que el azul de metileno tiene un tamaño de molécula al adsorberse de 120 \AA^2 (Pinzon,1997) y un peso atómico (P_m) 373,9g/mol y que A_v es el número de Avogadro. Se tiene:

$$S = X_m * A_v * 120/P_m$$

Obteniendo un valor de $8.18 * 10^{21} \text{ \AA}^2$ que se traduce a un valor de 81.8 m^2 valor obtenido muy aproximado a resultados obtenidos en investigaciones previas.

4.4.2 Análisis fractal de los flóculos generados

El siguiente paso ha sido estudiar la naturaleza espacial de los flóculos formados, para eso se ha separado arcilla de diferentes tamaños y se ha observado su capacidad de floculación.

Tabla 19. Capacidad de floculación de distintos tamaños de sílice

Tamaño de sílice (mm)	¿Flocula?
0,50-0,70	No
0,50-0,30	No
0,30-0,150	Parcialmente
0,150-0,106	Si
0,106-0,075	Si
<0,075	Si

Fuente: Elaboración propia

Con estos datos se ha floculado sílice con los tamaños que demostraron capacidad de formar flóculos a 300 rpm durante tres minutos con un 1% en sílice y una dosis de floculante de 5ppm. Posteriormente se tomaron fotos representativas de estas bajo microscopio y mediante el software libre *ImageJ* se procedió a calcular la dimensión fractal de cada elemento, dimensión escalar que nos permitió conocer el grado de complejidad geométrica que adquiere cada floculo y poder evaluar las superficies específicas que presentan.

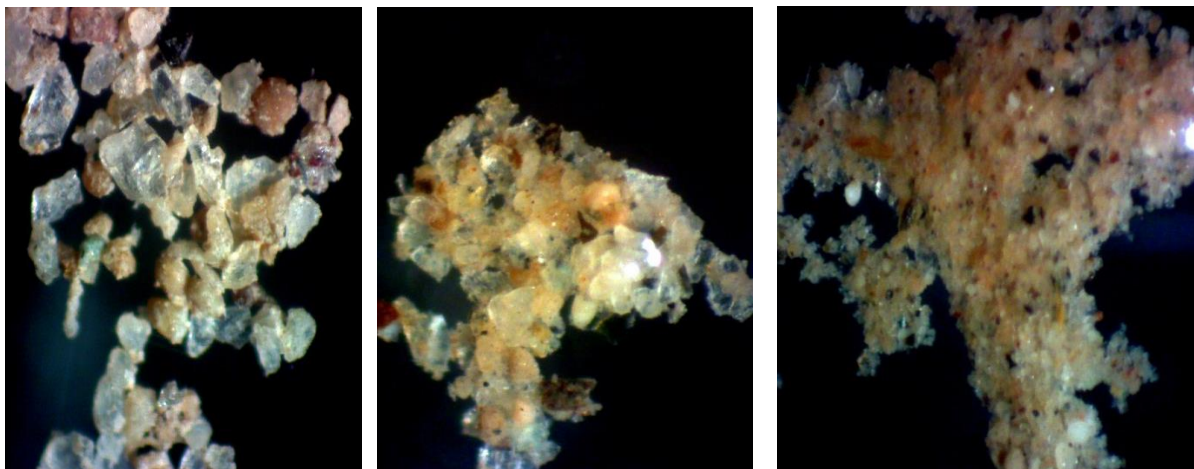


Figura 63. Imágenes obtenidas con una ampliación de 30 veces, muestran de izquierda a derecha los flóculos formados por partículas de sílice de 0,3 a 0,1 mm: 0,1 a 0,075 mm e inferiores a 0,075 mm. Fuente: Elaboración propia.

Se puede observar una mayor complejidad geométrica en cuanto más pequeña es la partícula. Posteriormente se pasó a una proyección en blanco y negro para una correcta delimitación de sus fronteras y realizar el análisis fractal.

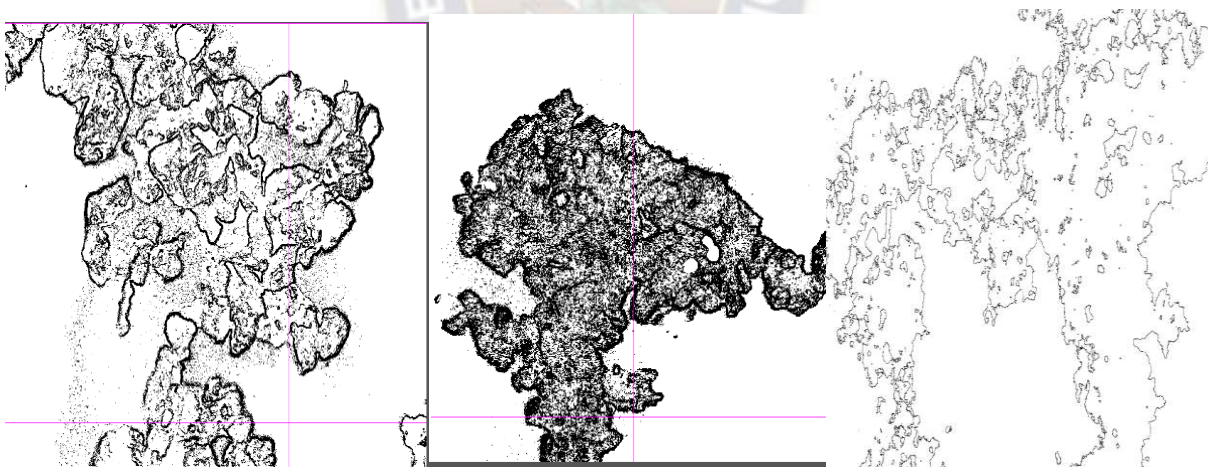


Figura 64. Proyección en escala de grises de las imágenes obtenidas con una ampliación de 30 veces, flóculos formados por partículas de sílice de 0,3 a 0,1 mm: 0,1 a 0,075 mm e inferiores a 0,075 mm. Fuente: Elaboración propia.

4.4.3 Cálculo de la dimensión fractal

El software utilizado hace uso del *box counting*, método matemático que enfrenta en una regresión logarítmica a la cantidad de subdivisiones o calibre que se realizan a una figura

geométrica y la cantidad de cuadros necesarios para cubrir el perímetro del objeto para cada nivel de subdivido.

Entonces la pendiente D que es obtenida de la confrontación de los logaritmos de estos pares de datos será la dimensión fractal del floculo.

$$D = \frac{\log(N)}{\log(ep)}$$

En la siguiente figura se puede observar gráficamente el método de conteo de cajas:

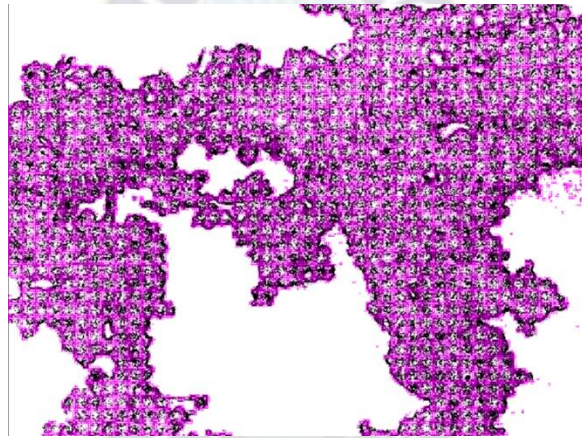


Figura 65. División y conteo de cajas de un floculo generado (sílice menor a 75 mm).

Fuente: Elaboración propia

Se obtuvo así la recta logarítmica para cada floculo generado con cada tamaño de sílice.

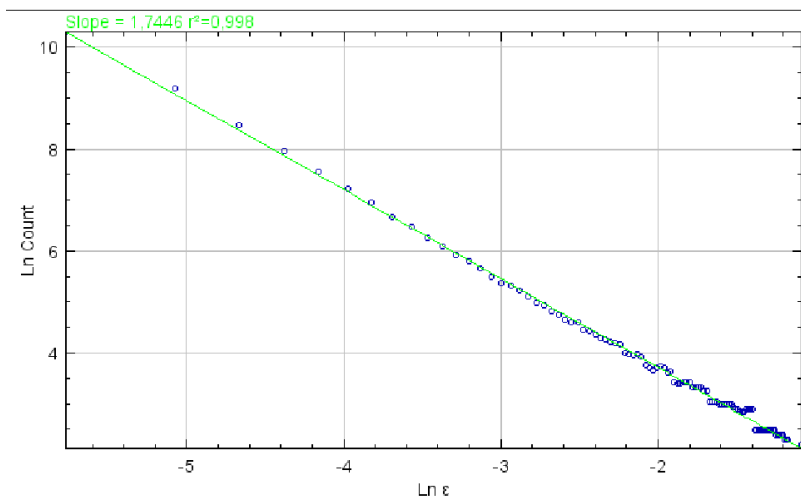


Figura 66. Regresión lineal representativa de un floculo formado con sílice menor a 0-75 mm. Fuente: Elaboración propia

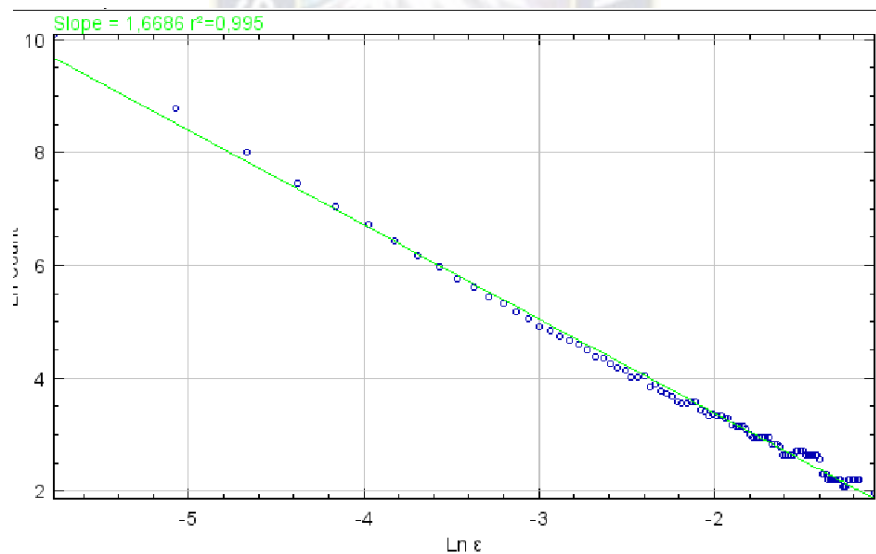


Figura 67. Regresión lineal representativa de un floculo formado con sílice de 0,1 a 0,075 mm. Fuente: Elaboración propia

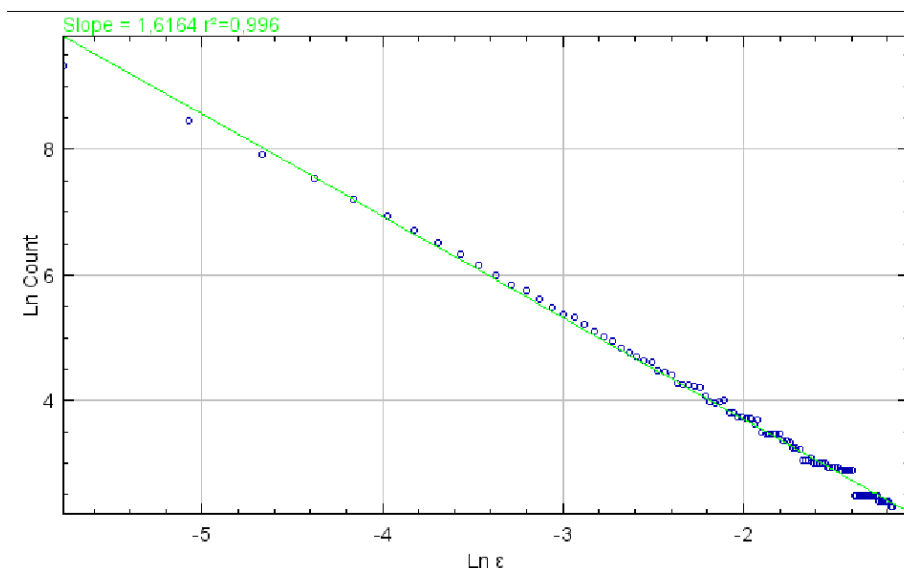


Figura 68. Regresión lineal representativa de un floculo formado con sílice de 0,3 a 0,1 mm.
Fuente: Elaboración propia

El valor “slope” sobre las imágenes nos demuestra el valor de la pendiente las rectas. Es decir, la dimensión fractal que presentan las fotografías de los flóculos. Todas las gráficas presentan valores de correlación lineal (r^2) superior a 0.99 por lo que los valores hallados son confiables.

A continuación, una tabla resumen de los valores hallados.

Tabla 20. Valores de dimensión fractal

	Tamaño de sílice formador de floculo (mm)		
	menor a 0-75	0,1 a 0,075	0,3 a 0,1
Dimensión fractal (D)	1.7449	1.6685	1.6154

Fuente: Elaboración propia

4.5 Isotermas de Adsorción

Se realizaron isotermas de adsorción para evaluar la influencia de la temperatura en el comportamiento del proceso de adsorción, así mismo se halló la capacidad de adsorción de los

flóculos. Se tomarán como parámetros de trabajo los valores ideales aproximados obtenidos en el análisis factorial preliminar.

Para evaluar el grado de clarificación o adsorción de las salmueras, se usó turbidimetría con la siguiente curva de calibración.

Tabla 21. Curva de calibración de concentraciones de salmuera de flotación

Concentración*	1,7	1,36	1,19	1,02	0,68
Turbidez (NTU)	6,67	13,2	18,3	51,7**	103**

*Concentración de coloides en salmuera de flotación (gr de coloides/Kg de salmuera)

** Datos que exceden o se desvían de sobremanera de la recta de calibración, por lo que serán descartados. Fuente: Elaboración propia

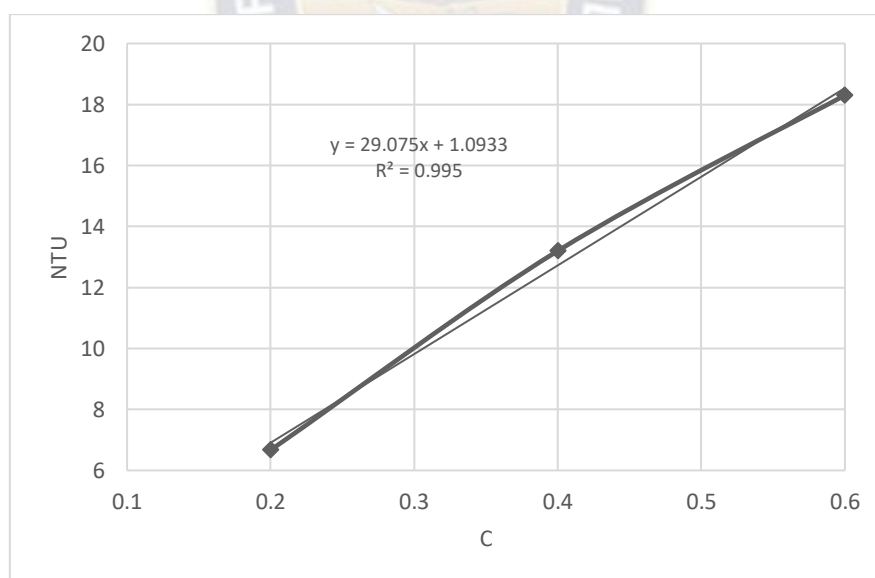


Figura 69. Turbidez de salmuera a diferentes concentraciones de coloides en suspensión. Fuente: Elaboración propia.

Encontrándose la siguiente ecuación de recta:

$$NTU = 29,075 C + 1,0933$$

Donde C es la concentración relativa de la salmuera de flotación (donde C=1 significa 1,7 g coloides/Kg de salmuera y C=0 es una salmuera libre de coloides en suspensión.) y NTU las unidades nefelométricas de turbidez.

Los parámetros de trabajo fueron los siguientes:

Tabla 22. Valores de trabajo para la obtención de los isothermas de adsorción

Parámetro	Velocidad (rpm)	Concentración floculante (ppm)	Tiempo de agitación (s)	Sílice floculada (g)
Valor	300	5	300	0,1

Fuente: Elaboración propia

Tabla 23. Resultados adsorción de coloides sobre flóculos de sílice a 15°C

Concentración inicial Co (g coloides/Kg salmuera)	Turbidez final (NTU)	Concentración final C (g coloides/Kg salmuera)	X (g de coloides adsorbidos/ g de sílice floculado)
1,7	*	*	*
1,36	24,4	0,765	0,595
1,19	18,2	0,591	0,599
1,02	11,5	0,36	0,66
0,68	3,0	0,105	0,575

0,34

1,2

0,006

0,334

*No existe una floculación eficiente. Fuente: Elaboración propia

Luego se trabajó a una temperatura de 35°C, no se intentaron más experimentos a mayores temperaturas dado que se está trabajando con coloides de sales que pueden variar altamente sus solubilidades con cambio pequeños de temperatura, modificando así la concentración inicial y final de coloides en suspensión.

Tabla 24. Resultados adsorción de coloides sobre flóculos de sílice a 35°C

Concentración inicial Co (g coloides/Kg salmuera)	Turbidez final (NTU)	Concentración final C (g coloides/Kg salmuera)	X (g de coloides adsorbidos/ g de sílice floculado)
1,7	*	*	*
1,36	30,7	1,020	0,7200
1,19	24,9	0,821	0,7800
1,02	19,5	0,674	0,6916
0,68	13,8	0,440	0,4800
0,34	16,7	0,330	0,0200

*No existe una floculación eficiente. Fuente: Elaboración propia

Se puede observar que, a mayor temperatura, la capacidad de adsorción se incrementa notablemente. Teniéndose como aparentes límites de adsorción a 0,66 y 0,78 g de coloides por

gramo de floculo. Capacidades que resaltan por ser notoriamente altas. Al tener una fisiosorcion, por la naturaleza de la interacción entre partículas.

Se evaluó a qué tipo de isothermas corresponden los datos de adsorción, se evaluaron los isothermas de Henry (4), Langmuir (5), Freundlich (6), BET (11) y Jovavic (12).

Linealizando las ecuaciones para su evaluación se tiene respectivamente:

$$X = Khe * C$$

$$\frac{C}{X} = \frac{1}{Kc * Xm} + \frac{C}{Xm}$$

$$\log(X) = \log(Kf) + \frac{1}{n} \log(C)$$

$$\frac{C}{X(Co - C)} = \frac{1}{Xm * K} + \frac{C}{Xm * Co}$$

$$Ln(X) = Ln(Xmax) - Kf * C$$

Donde X son los gramos de coloides adsorbidos por gramo de flóculos de sílice en equilibrio, C es la concentración en g de coloides por kilogramo de salmuera en equilibrio, Xm la cantidad máxima de coloides que pueden adsorberse en una sola capa sobre los flóculos de sílice y ki las constantes de adsorción para cada ecuación.

Tabla 25. Datos para las ecuaciones de isothermas de adsorción linealizadas

Isoterma de Henry					
X (g coloide/ g silice)	0,595	0,599	0,66	0,575	0,334
C(g coloide/Kg salmuera)	0,765	0,591	0,36	0,105	0,006

Isoterma de Langmuir					
C/X (Kg salmuera/g silice)	1,286	0,987	0,545	0,183	0,018
C (g coloide/Kg salmuera)	0,765	0,591	0,360	0,105	0,006
Isoterma de Freundlich					
Log X	-0,225	-0,223	-0,180	-0,240	-0,476
Log C	-0,116	-0,228	-0,444	-0,979	-2,222
Isoterma BET					
C/(X(Co-C)) (g silice/g coloide)	2,161	1,647	0,826	0,318	0,054
C/Co	0,563	0,497	0,353	0,154	0,018
Isoterma de Jovavic					
Ln(X)	-0,519	-0,512	-0,416	-0,553	-1,097
C (g coloide/Kg salmuera)	0,765	0,591	0,360	0,105	0,006

Fuente: Elaboración propia

Así entonces se obtienen las siguientes graficas enfrentando los pares de datos para cada ecuación correspondiente:

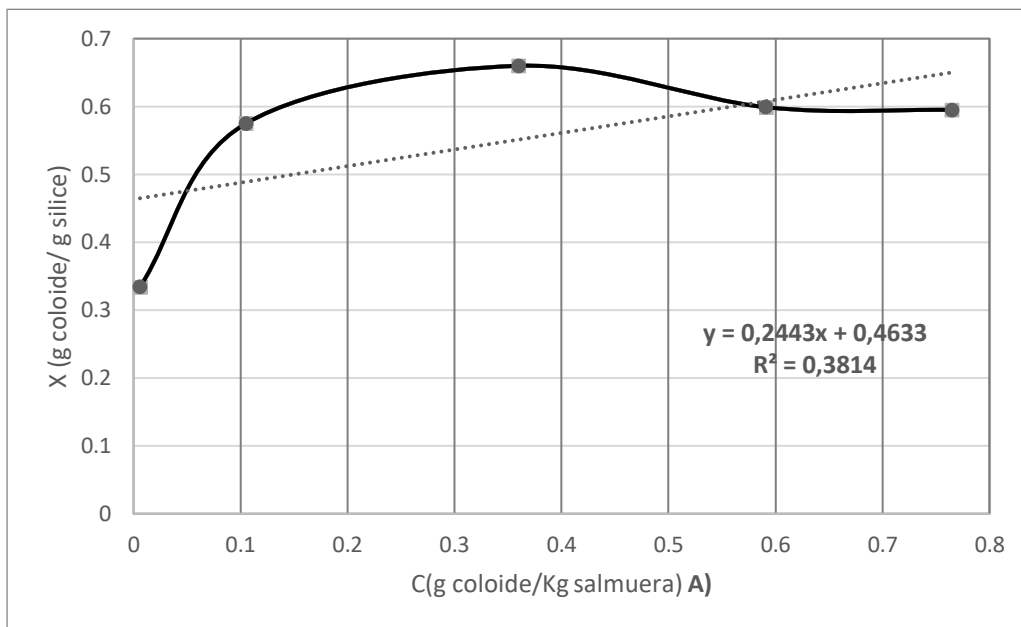


Figura 70. Isoterma de Henry linealizada, adsorción (15°C) de coloides de salmuera sobre flóculos de sílice. Fuente: Elaboración propia.

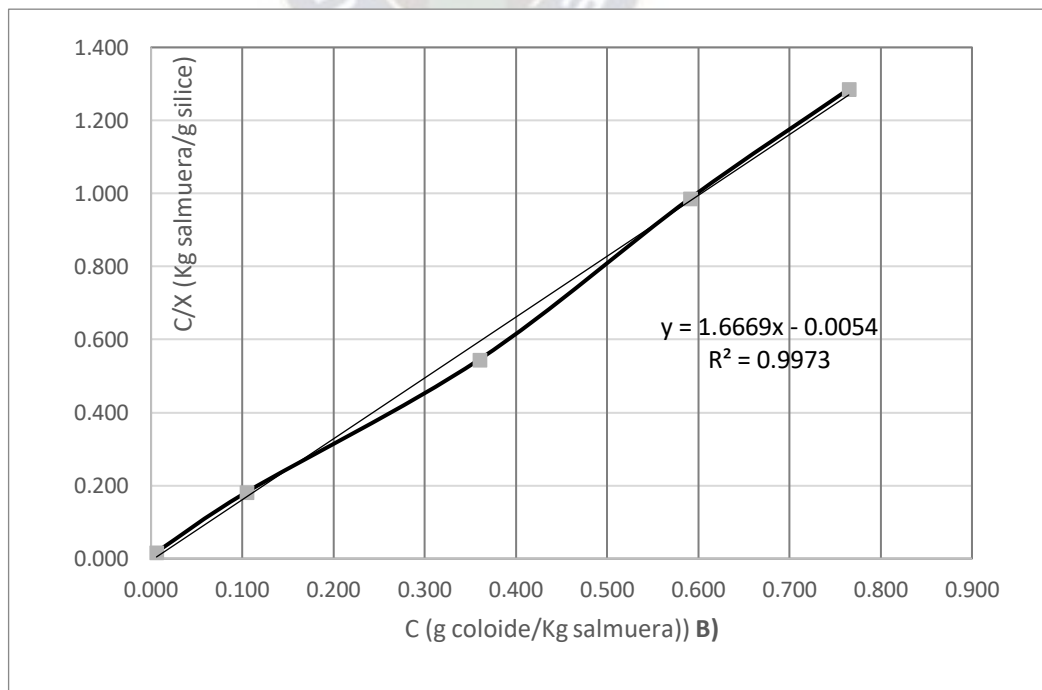


Figura 71. Isoterma de Langmuir linealizada, adsorción (15°C) de coloides de salmuera sobre flóculos de sílice. Fuente: Elaboración propia.

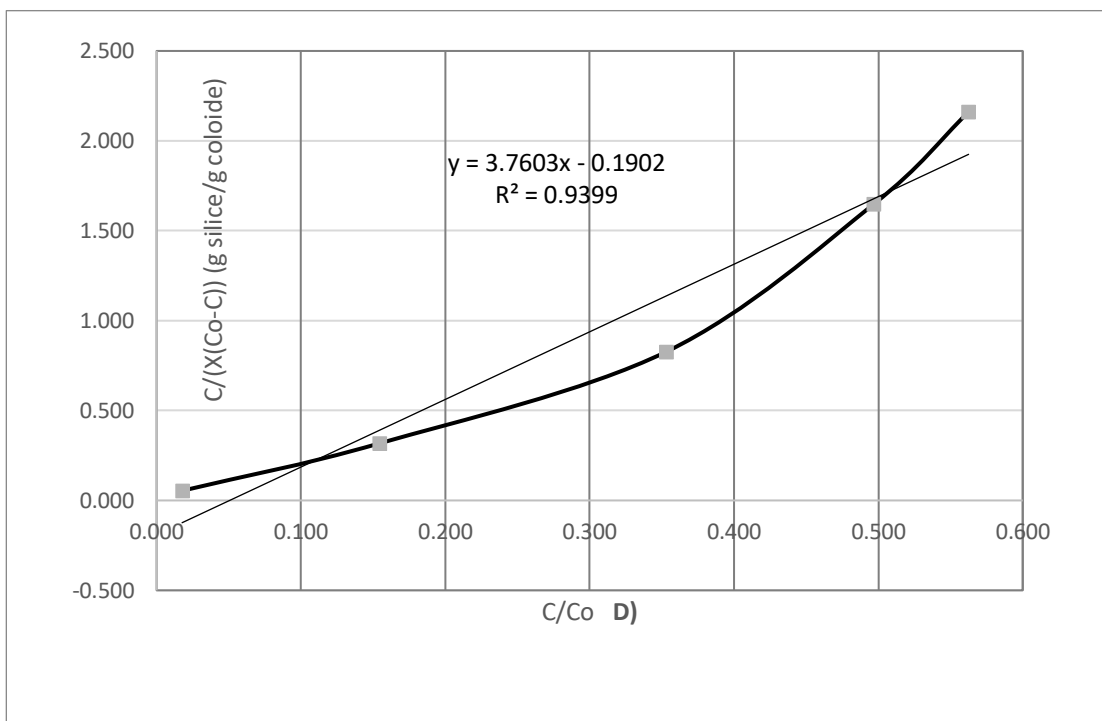


Figura 72. Isotherma de Freundlich linealizada, adsorción (15°C) de coloides de salmuera sobre flóculos de sílice. Fuente: Elaboración propia.

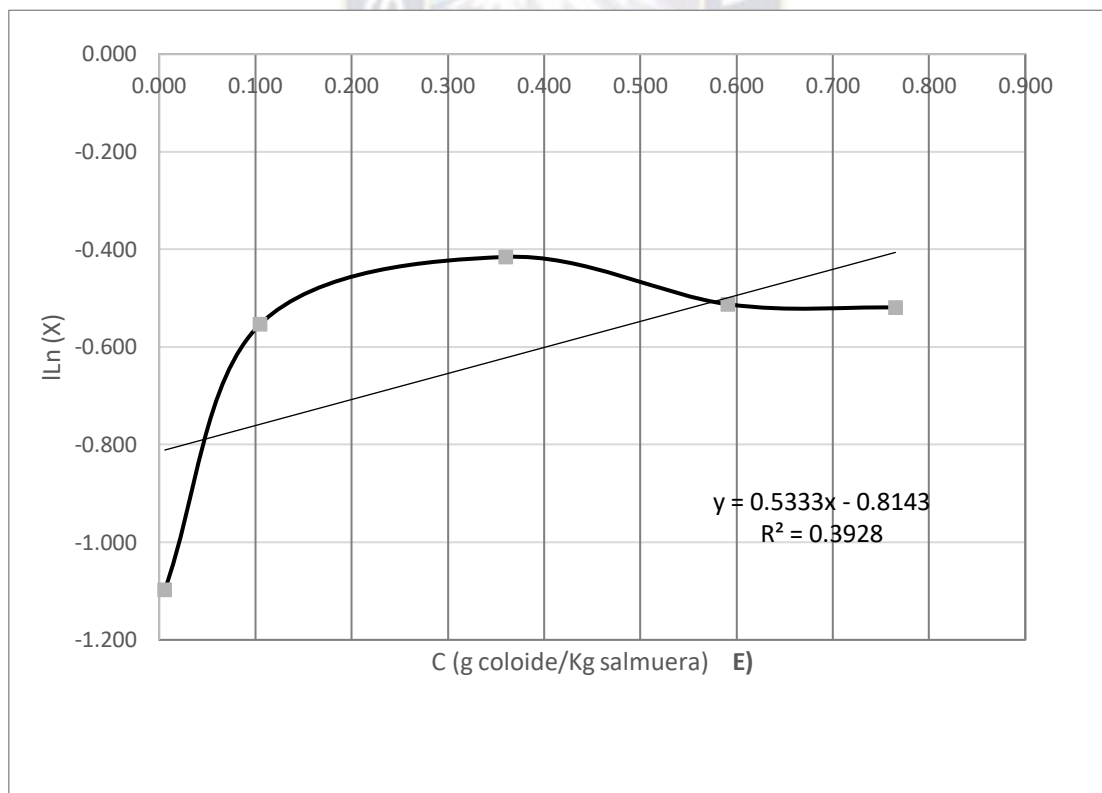


Figura 73. Isotherma de Jovavic linealizada, adsorción (15°C) de coloides de salmuera sobre flóculos de sílice. Fuente: Elaboración propia.

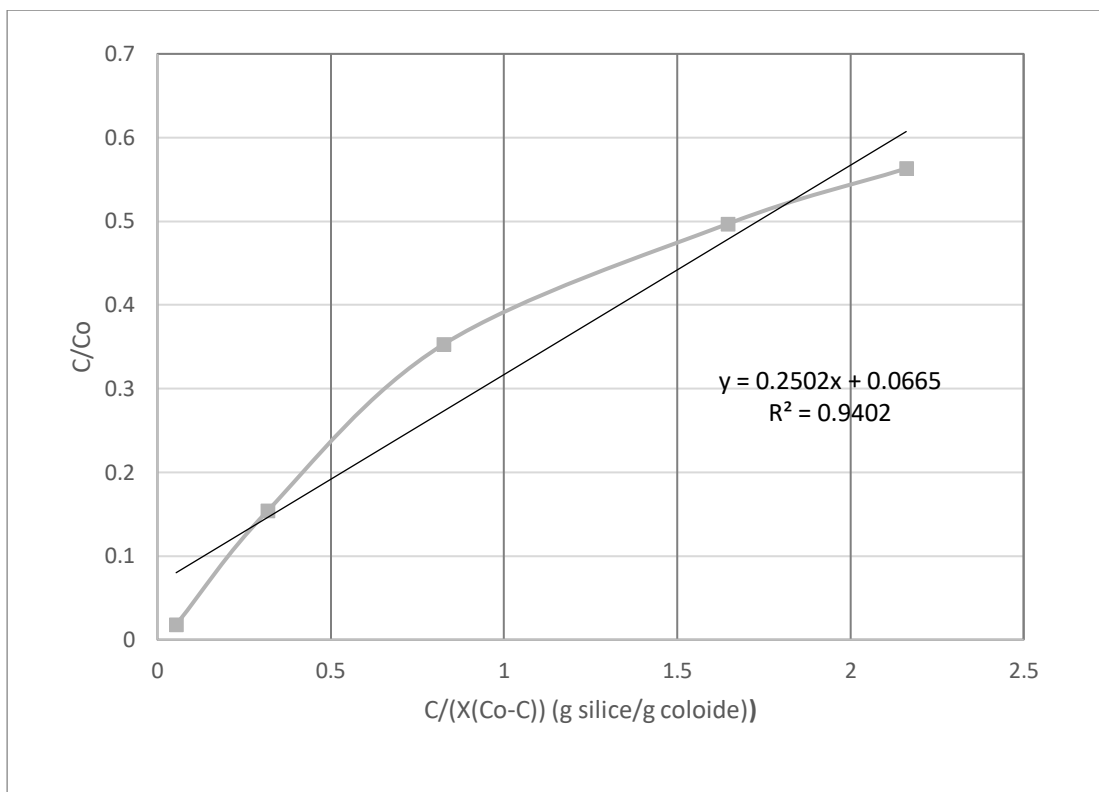


Figura 74. Isoterma BET linealizada, adsorción (15°C) de coloides de salmuera sobre flóculos de sílice. Fuente: Elaboración propia.

4.6 Adsorción en salmuera sintética

La salmuera de flotación además de los elementos iónicos descritos en su composición, también posee pequeñas trazas de compuestos orgánicos, estos se tratan de pequeñas cantidades de colectores (cadenas orgánicas aminadas) y surfactantes que se arrastran de los procesos previos de flotación en planta. La principal función de estos compuestos es alterar la naturaleza eléctrica de las superficies de las sales por lo que será necesario evaluar si estos compuestos tienen influencia en el proceso planteado. Para ello se realizaron pruebas con una salmuera sintética de igual composición a la salmuera de estudio.

Composición másica (%)						
Na+	K+	Li+	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl-	SO ₄ ²⁻
4,65	4,17	0,03	2,63	0,002	15,17	4,72

Fuente: Laboratorio de Análisis químico YLB, Llipi.

Para poder formar una salmuera sintética similar a la que se tiene de estudio, se procedió a encontrar las sales presentes en equilibrio y su proporción másica, apoyándonos en la resolución de sistemas de ecuaciones lineales, discriminando al Ca y Li para simplificar cálculos por su relativamente pequeña fracción másica. Las masas de todas las sales posibles de las combinaciones de iones restantes se representan de la siguiente manera:



La sumatoria de los porcentajes de estos iones da como resultado 31.34, entonces por cada 100 g de salmuera se tiene 31,34 g de los iones en disolución.

El problema se resuelve mediante un balance másico y planteamiento de un sistema de ecuaciones lineales que se pueden ver a detalle en el anexo 6.

Al resolver tal sistema de ecuaciones, se obtuvo resultados con valores negativos. Esto puede indicar que el sistema está mal planteado o que la existencia en equilibrio de alguna o algunas de estas sales es inexistente. Es por eso que se recurrió a los diagramas de pares iónicos para entender este problema.

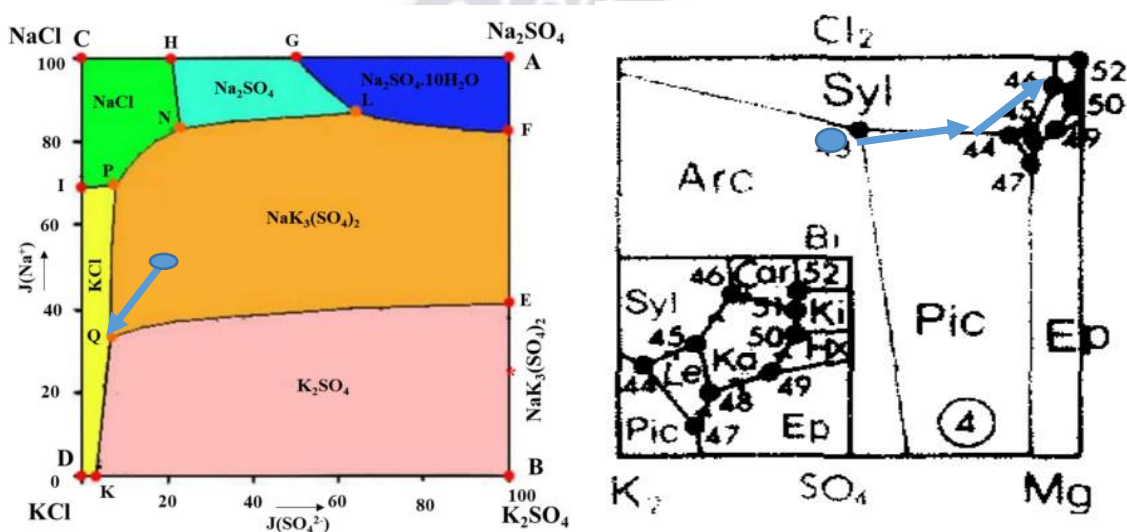
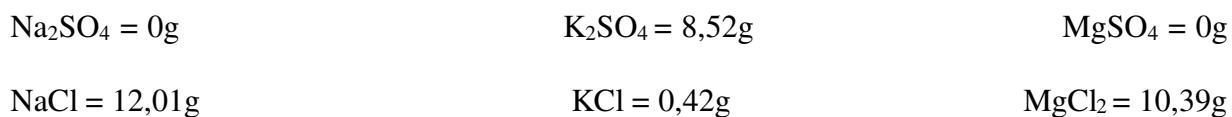


Figura 75. A) Diagrama de pares iónicos Na, K, SO₄, y Cl. (Bolívar, et al, 2022), B) Mg, K, SO₄, y Cl (Harvie, Eugster y Weare, 1982).

Los puntos representan la composición aproximada de la salmuera y las flechas las curvas de cristalización que la salmuera tiende a seguir. En un sistema de pares iónicos donde resultado de la existencia de 4 iones distintos existe la posibilidad de 4 sales diferentes, una sal se encuentra en estado “imposible” por qué la curva de cristalización nunca pasara por su campo (esto función de la composición inicial) (Field y Wallace, 1995). Las otras 3 entonces se encuentran en un equilibrio químico en solución. Es por eso que resultado del análisis del diagrama se puede concluir la nula existencia del Na₂SO₄ (diagrama 63A) y MgSO₄ (diagrama

63B). Siendo así entonces las variables x , $z = 0$, el nuevo sistema de ecuaciones tiene una resolución más sencilla cuyos resultados son:



Combinación de masas de sales que satisface las condiciones de balance másico y descarta cualquier valor negativo. Así entonces se procedió a emular el proceso esta vez con salmuera sintética, se trabajó con una concentración de 0,1% en sílice y 4ppm de floculante, 300 rpm y 180 segundos con los siguientes resultados:

Tabla 26. Resultados adsorción de coloides sobre flóculos de sílice a 15°C en salmuera sintética

Concentración inicial C_0 (g coloides/Kg salmuera)	Turbidez final (NTU)	Concentración final C (g coloides/Kg salmuera)	X (g de coloides/ g de sílice floculado)
1,4	24,3	0,81	0,59
0,8	19,9	0,47	0,33

Fuente: Elaboración propia

Capítulo V – Análisis de Resultados, Conclusiones y Recomendaciones

5.1 Análisis de la salmuera.

La salmuera presenta una composición que demuestra ser principalmente una mezcla de cloruros ($15\%Cl^-$) con una menor cantidad de sulfatos ($4,72\% SO_4^{2-}$). De la composición y observando el diagrama de pares iónicos (figura 70) se observa que la composición mayoritaria de esta es la sal mixta $NaK_3(SO_4)_2$ y la sal K_2SO_4 pareciéndose mucho a la que se encuentra en fases finales de las piscinas de silvita de Yacimientos de Litio Bolivianos.

5.2 Dosis de floculante

Se encontró las siguientes dosificaciones para los diferentes niveles de sílice introducido en salmuera siendo 4ppm y 6ppm de floculante para niveles de 0,5 y 1% de sílice introducido. Las dosificaciones demuestran ser menores a las recomendadas en catálogos de vendedores de floculantes catiónicos de alto peso molecular. Sin embargo, una dosis más elevada provoca una nula floculación. Se presume que la alta viscosidad y la inversión de cargas de la superficie de sílice provocan tal fenómeno.

5.3 Análisis de los flóculos generados

5.3.1 Superficie Especifica

El análisis con azul de metileno en medio acuoso arrojó resultados esperados por bibliografía, siendo la ecuación del isoterma de Langmuir el más indicado para describir tal fenómeno:

$$\frac{C}{X} = 1,27 + 23.61 * C$$

Donde C es la concentración en equilibrio de azul de metileno en solución y X el azul de metileno adsorbido por unidad de masa de sílice en equilibrio. El valor obtenido de superficie específica es de $81.2 \text{ m}^2/\text{g}$.

La mayoría de los análisis son efectuados en medio gaseoso. Sin embargo, los resultados reportados por Barbosa y Romero (2017), reportan el valor de $64.3 \text{ m}^2/\text{g}$ para la bentonita analizada en medio acuoso (véase anexo 7). Pero se debe observar que al ser los coloides de sales la materia adsorbida y no moléculas libres. No se puede esperar que toda esta área sea cubierta por los flóculos de sílice. Es entonces que la disposición de esta superficie o la forma en que esta se distribuye será importante para conocer la disponibilidad de estos espacios para la adsorción ya que los flóculos son cuerpos mucho más grandes que las moléculas de azul de metileno. Por ende, habrá regiones en el espacio inaccesibles a los flóculos.

5.3.1 Dimensión fractal de los flóculos

Los resultados de la dimensión fractal para cada caso de tamaño de sílice, arrojan los siguientes valores.

Tabla 27. Valores de dimensión fractal

	Tamaño de sílice formador de floculo (mm)		
	menor a 0-75	0,1 a 0,075	0,3 a 0,1
Dimensión fractal (D)	1.7449	1.6685	1.6154

Fuente: Elaboración propia

Se ha escogido usar sílice menor a $75\mu\text{m}$ no solamente por su valor de dimensión fractal alto. (un valor bajo es indicador de mayor complejidad en la distribución de esta superficie) tal

complejidad da menos homogeneidad sobre la superficie y por tanto más superficie inaccesible para la adsorción de flóculos. La granulometría demuestra que, para rangos mayores de tamaños de sílice, la distribución granulométrica normal muestra menor dispersión. (Anexo 5)

5.4 Isotermas de Adsorción

Para evaluar la capacidad de adsorción de los coloides de cristales (adsorbatos) sobre los flóculos de sílice (adsorbente) se construyeron isotermas de adsorción. Para escoger las ecuaciones de isotermas de adsorción más adecuadas a los datos experimentales, se linealizó estas expresiones y se escogió el modelo que presentaba un mayor coeficiente de correlación lineal, siendo el isoterma de Langmuir el modelo más adecuado. Las ecuaciones obtenidas posterior a la linealización para cada modelo son las siguientes:

Tabla 28. Ecuaciones de diferentes modelos de isotermas obtenidos experimentalmente.

Isoterma	Ecuación obtenida	Coficiente de correlación obtenido
Henry	$X=0,4633+C*0,2443$	$r^2=0,384$
Langmuir	$X=C/(1,667*C+0,0054)$	$r^2=0,997$
Frieadlich	$X=0,68*C^{0,127}$	$r^2=0,934$
BET	$X=(C/(Co-C))*(1/(-0,1902+C*3,76))$	$r^2=0,105$
Jovavich	$X=0,44e^{0,533*C}$	$r^2=0,3928$

Donde X son los gramos de coloides adsorbidos por gramo de sílice en equilibrio, C y Co son las concentraciones en equilibrio e inicial de los coloides en salmuera (g coloide/Kg salmuera)

Fuente: Elaboración propia

A continuación, en la gráfica 71 se podrá ver la representación gráfica de tales modelos con los datos obtenidos experimentales.

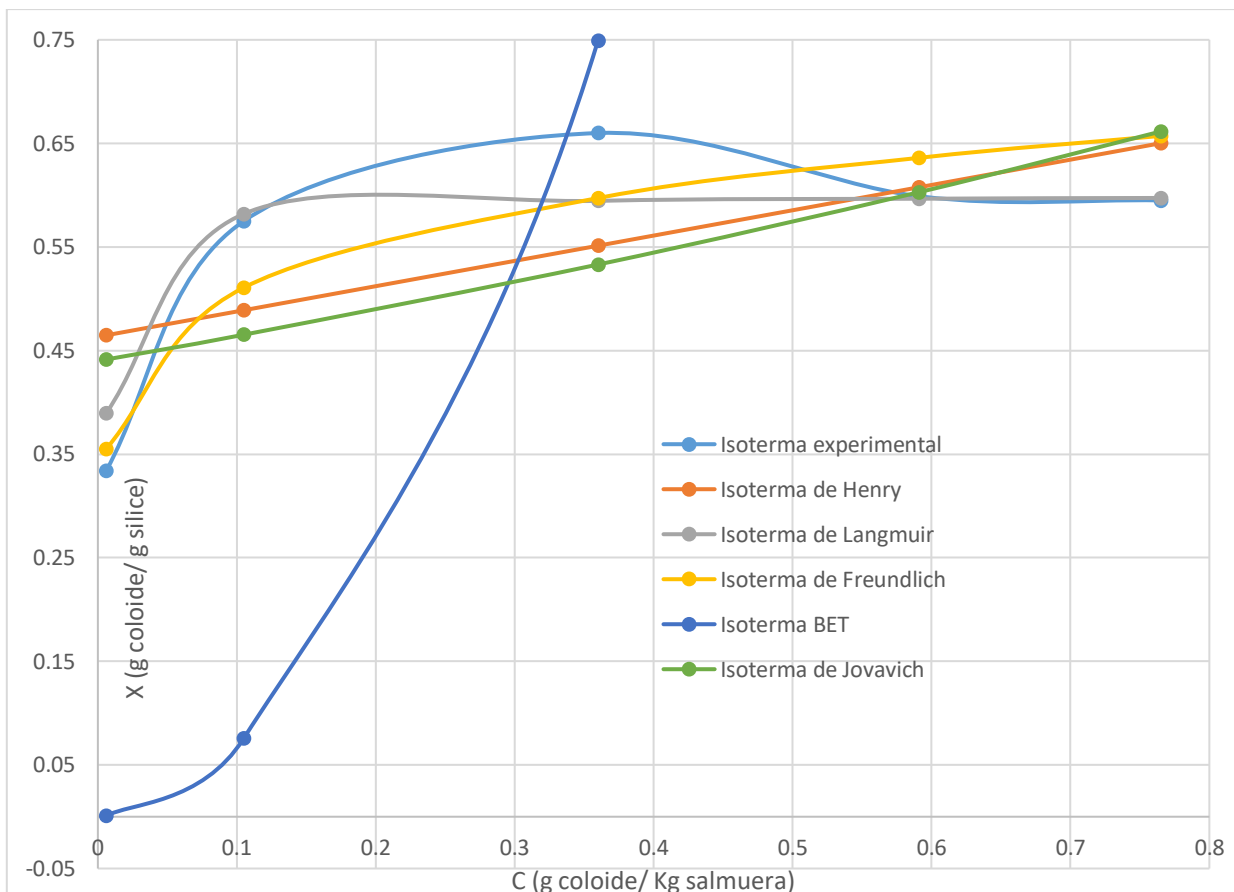


Figura 76. Isotermas experimentales de adsorción de coloides de salmuera sobre flóculos de sílice a 15°C. Fuente: Elaboración propia

La figura 63 demuestra que la isoterma de Langmuir es la que más se asemeja a los valores experimentales obtenidos, es por eso que se puede expresar la capacidad de adsorción de coloides de salmuera sobre los flóculos de sílice a 15°C de la siguiente forma:

$$X = C / (1,667 * C + 0,0054)$$

y para una temperatura de trabajo de 35°C:

$$X = C / (0,9761 * C + 0,0034)$$

Ambas curvas con asíntotas de 0,60 y 0,75 respectivamente que representan las capacidades de adsorción máximas en gramos de los coloides de salmuera por gramo de floculos de sílice. Tales valores demuestran una buena capacidad de clarificación del proceso de clarificación planteado en el presente documento.

Para evaluar la influencia de la adsorción en un medio de salmuera sintética se comparan los resultados con el modelo obtenido.

Tabla 29. Comparación de capacidad de adsorción frente a floculación en salmuera sintética

Concentración inicial C_0 (g coloides/Kg salmuera)	Concentración final C (g coloides/Kg salmuera)	X (g de coloides/ g de sílice floculado) Según modelo obtenido	X (g de coloides/ g de sílice floculado)
1,4	0,81	0,61	0,59
0,8	0,23	0,57	0,57

Fuente: Elaboración propia

La tabla 29 demuestra que no existe una influencia considerable en la floculación y adsorción, con respecto a la modificación del medio, sea salmuera sintética o la salmuera de flotación. Se puede así entonces descontar la influencia de las pequeñas cantidades de colectores presentes en la salmuera de flotación.

5.5 Conclusiones

- La salmuera de estudio presenta sólidos en suspensión que representan aproximadamente un 0,17% del peso total.
- El proceso planteado demostró ser capaz de clarificar las salmueras mediante la adsorción de los coloides de cristales sobre la sílice floculada, con una capacidad de adsorción a 15°C de 0,59 gramos de cristales adsorbidos por gramo de sílice floculada, la adsorción se favorece elevando la temperatura a 35°C con una nueva capacidad de adsorción de 0,70 gramos de cristales adsorbidos por gramo de sílice floculada.
- Se necesita una cantidad de 0,31 g de sílice por cada 100 gr de salmuera para una eliminación de coloides aproximada del 100%.
- Las concentraciones requeridas de floculante de poliacrilamida están entre los 4 y 7 ppms, concentraciones más allá de los 10 ppms de floculante afectaban severamente el proceso de floculación. Velocidades de giro superiores a los 500 rpm generan un desprendimiento de los coloides adsorbidos provocando nuevamente turbidez en la salmuera.
- Los flóculos de sílice menor a 75 μ m presentan una superficie específica aproximada de 58 m² y la dimensión fractal de estos flóculos es de 1,72 significando una alta irregularidad en su disposición espacial.

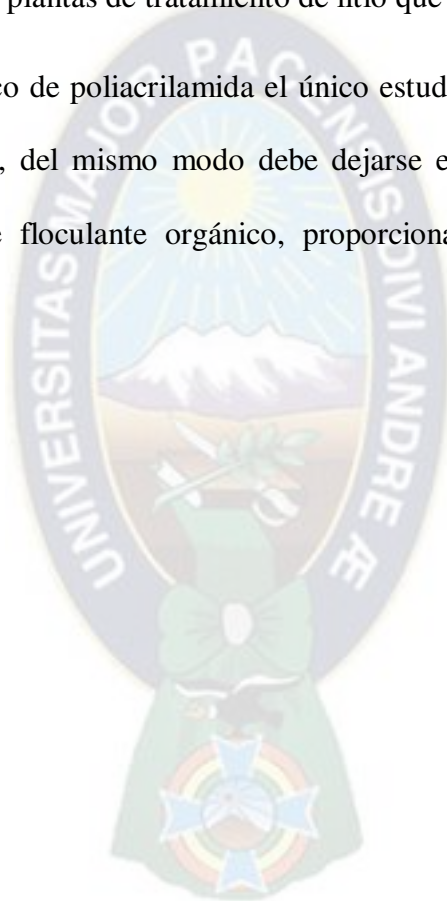
5.6 Recomendaciones

El proceso planteado tiene buenas perspectivas de desarrollo e investigación, como una alternativa de clarificación. Sin embargo, se recomienda un estudio cambiando el proceso de agitación por el de un reactor de lecho fluidizado con sílice floculado como lecho adsorbente.

Esto para contemplar alternativas que presenten mayor accesibilidad a un proceso general de escalamiento.

Se recomienda también la ampliación del estudio para salmueras que presentan dificultades aún más elevadas de clarificación, por ejemplo, salmueras de magnesio cuya viscosidad absoluta y partículas en suspensión son más difíciles de decantar, ya que existirá tal necesidad de tratamiento de salmueras en plantas de tratamiento de litio que pueden instalarse a futuro.

Al ser el floculante catiónico de poliacrilamida el único estudiado se plantea realizar pruebas con un floculante aniónico, del mismo modo debe dejarse en claro que el estudio se basó únicamente en un tipo de floculante orgánico, proporcionado por Yacimientos de Litio Bolivianos.



5.7 Bibliografía

- YLB [En línea].2021[Consulta en 6 de enero de 2021]. Disponible en: https://www.ylb.gob.bo/inicio/acerca_de_YLB.
- Ericksen, G. E.; Vine, James D.; Ballon, Raúl. (1978) Composición química y distribución de salmueras ricas en litio en Salar de Uyuni y salares cercanos en el suroeste de Bolivia. En Necesidades y recursos de litio. Pergamon: p. 355-363.
- Yacimientos de Litio Bolivianos (2018). MEMORIA INSTITUCIONAL 2018. Unidad de Comunicación y Gestión Comunitaria de la Empresa Pública Nacional Estratégica Yacimientos de Litio Bolivianos Corporación, Bolivia.
- Yacimientos de Litio Bolivianos (2019). MEMORIA INSTITUCIONAL 2019. Unidad de Comunicación y Gestión Comunitaria de la Empresa Pública Nacional Estratégica Yacimientos de Litio Bolivianos Corporación. Bolivia.
- Ericksen, G. E., Vine, J. D., & Ballon, R. (1978). Chemical composition and distribution of lithium-rich brines in Salar de Uyuni and nearby salars in southwestern Bolivia. In Lithium Needs and Resources (pp. 355-363). Pergamon.
- Seader, J. D., Henley, E. J., & Roper, D. K. (1998). Separation process principles (Vol. 25, pp. 123-124). New York: wiley.
- Ai, Z., Li, S., Zhao, Y., Yi, H., Chen, L., Chen, P., ... & Song, S. (2020). Atomic insights into flotation separation of KCl and NaCl from a new viewpoint of hydration layer: A molecular dynamic study. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 602, 125071.

- Qiu, Z., Liu, G., Liu, Q., & Zhong, H. (2016). Understanding the roles of high salinity in inhibiting the molybdenite flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 509, 123-129.
- Veeramasuneni, S., Yalamanchili, M. R., & Miller, J. D. (1998). Interactions between dissimilar surfaces in high ionic strength solutions as determined by atomic force microscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 131(1-3), 77-87.
- Dishon, M., Zohar, O., & Sivan, U. (2011). Effect of cation size and charge on the interaction between silica surfaces in 1: 1, 2: 1, and 3: 1 aqueous electrolytes. *Langmuir*, 27(21), 12977-12984.
- Miller, J. D., Yalamanchili, M. R., & Kellar, J. J. (1992). Surface charge of alkali halide particles as determined by laser-Doppler electrophoresis. *Langmuir*, 8(5), 1464-1469.
- Dishon, M., Zohar, O. y Sivan, U. (2009). De la repulsión a la atracción y de regreso a la repulsión: el efecto de NaCl, KCl y CsCl en la fuerza entre las superficies de sílice en solución acuosa. *Langmuir* , 25 (5), 2831-2836.
- Veeramasuneni, S., Yalamanchili, M. R., & Miller, J. D. (1998). Interactions between dissimilar surfaces in high ionic strength solutions as determined by atomic force microscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 131(1-3), 77-87.
- Griot, O., & Kitchener, J. A. (1965). Role of surface silanol groups in the flocculation of silica suspensions by polyacrylamide. Part 1.—Chemistry of the adsorption process. *Transactions of the Faraday Society*, 61, 1026-1031.

- Elhaei, R., Kharrat, R., & Madani, M. (2021). Stability, flocculation, and rheological behavior of silica suspension-augmented polyacrylamide and the possibility to improve polymer flooding functionality. *Journal of Molecular Liquids*, 322, 114572.
- Periódico La Razón (Consulta en 7 de enero de 2022). YLB exportó en cinco meses 22.000 t de cloruro de potasio por un valor de Bs 34 millones. Disponible en: <https://www.la-razon.com/economia/2021/06/04/y1b-exporto-en-cinco-meses-22-000-t-de-cloruro-de-potasio-por-un-valor-de-bs-34-millones/>.
- Dhont, J. (1996) Definition of Colloids Systems En: An Introduction to Dynamics of Colloids. Elsevier, pp. 2-5.
- Scarlatos, P. D., & Kim, H. S. (2002). On the geometry of cohesive settling flocs. In *Proceedings in Marine Science* (Vol. 5, pp. 265-276). Elsevier.
- Likos, Christos N. (2001) Effective interactions in soft condensed matter physics. En: *Physics Reports*, vol. 348, no 4-5, p. 267-439.
- Romero, C. P., Jeldres, R. I., Quezada, G. R., Concha, F., & Toledo, P. G. (2018). Zeta potential and viscosity of colloidal silica suspensions: Effect of seawater salts, pH, flocculant, and shear rate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 538, 210-218.
- Sakamoto, K., Lochhead, H., Maibach, H., & Yamashita, Y. (Eds.). (2017). *Cosmetic science and technology: theoretical principles and applications*. Elsevier.
- Shukla, S. R. y Pai R. S. (2005) "Adsorption of Cu(II), Ni(III) and Zn(III) on dye loaded groundnut shells and sawdust" *Separation and Purification Technology* 29, 1994, 1983.
- D. M. Ruthven, *Principle of Adsorption and Adsorption Processes*, John Willey and Sons, New Jersey, NJ, USA, 1984.

- Günay, E. Arslankaya, and I. Tosun, "Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 146, no. 1-2, pp. 362–371, 2007
- N. Ayawei, A. T. Ekubo, D. Wankasi, and E. D. Dikio, "Adsorption of congo red by Ni/Al-CO₃: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies," *Oriental Journal of Chemistry*, vol. 31, no. 30, pp. 1307–1318, 2015.
- K. Vijayaraghavan, T. V. N. Padmesh, K. Palanivelu, and M. Velan, "Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three-parameter isotherm models," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 133, no. 1–3, pp. 304–308, 2006.
- R. H. Fowler and E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, London, England, 1939
- K. Y. Foo and B. H. Hameed, "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems," *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, no. 1, pp. 2–10, 2010.
- V. C. Kiser, "vapour adsorption in the formation of adsorbate Molecule Complexes on the surface," *Kolloid Zhur*, vol. 20, pp. 338–348, 1958.
- Ebadi, A., Soltan Mohammadzadeh, J. S., & Khudiev, A. (2009). What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption?. *Adsorption*, 15(1), 65-73.
- Li, Z., Sellaoui, L., Gueddida, S., Dotto, G. L., Lamine, A. B., Bonilla-Petriciolet, A., & Badawi, M. (2020). Adsorption of methylene blue on silica nanoparticles: Modelling analysis of the adsorption mechanism via a double layer model. *Journal of Molecular Liquids*, 319, 114348.


- Aguilar, M. I., (2002) Tratamiento físico-químico de aguas residuales: coagulación-floculación. EDITUM.
- SALAGER, J. L. Teorías relativas a la estabilidad de coloides liofóbicos (DLVO y Von Smoluchovski) 3ra Ed. Mérida: F.I.R.P.,2007.
- Larios, Erika. (2007). Estudio electrocinético de la adsorción de iones en electrodos líquidos y sólidos mediante técnicas de impedancia y modulación de la capacitancia. México: Centro de investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica.
- Pajkossy, Tamàs; Wandlowski, Thomas; Kolb, Dieter M. Impedance aspects of anion adsorption on gold single crystal electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1996, vol. 414, no 2, p. 209-220.
- Harvie, C. E., Eugster, H. P., & Weare, J. H. (1982). Mineral equilibria in the six-component seawater system, Na-K-Mg-Ca-SO₄-Cl-H₂O at 25° C. II: Compositions of the saturated solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(9), 1603-1618.
- Brandt, R. K.; Hughes, M. R.; Bourget, L. P.; Truszkowska, K.; Greenler, R. G. (1993). «The interpretation of CO adsorbed on Pt/SiO₂ of two different particle-size distributions». *Surface Science (en inglés)* 286 (1–2): 15-25
- Solberg, D., & Wågberg, L. (2003). Adsorption and flocculation behavior of cationic polyacrylamide and colloidal silica. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 219(1-3), 161-172.
- Amsler, M., Ghasemi, S. A., Goedecker, S., Neelov, A., & Genovese, L. (2009). Adsorption of small NaCl clusters on surfaces of silicon nanostructures. *Nanotechnology*, 20(44), 445301.

ANEXOS

ANEXO 1 COMPOSICIÓN FASE LÍQUIDA DE LA SALMUERA DE FLOTACION

Informe de Ensayo
-B10-01-01

PLL-ID: 278/2021

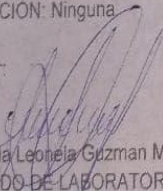
 Yacimientos de Litio Bolivianos
Corporación

PROCEDENCIA: Investigación & Desarrollo
TIPO DE MUESTRA: Salmuera y Cristal
CARACTERÍSTICA DE LA MUESTRA: Líquido y Sólido

Código Lab.	Cod. Origen	Fecha Muestreo	Fecha Recep.	Fecha Análisis	Li (*)	Mg (*)	K (*)	Na (*)	Ca (*)	Cl (*)	SO4 (*)	Hum. Trab. (*)	Hum. Inic. (*)	Densidad	pH
660-SJ	SF	2021-12-20	2021-12-20	2021-12-20	0,03	2,63	4,17	4,65	0,002	15,17	4,72			1,2703	6,42
1255-CJ	KCL	2021-12-20	2021-12-20	2021-12-20	0,002	0,13	51,26	0,32	0,03	44,81	2,97	0,48			
1256-CJ	M-3	2021-12-20	2021-12-20	2021-12-20	0,002	0,13	46,66	0,33	0,03	39,66	2,95	11,91			
1257-CJ	K-5	2021-12-20	2021-12-20	2021-12-20	0,002	0,14	42,81	0,30	0,07	29,70	12,88	15,88			
1258-CJ	K-1	2021-12-20	2021-12-20	2021-12-20									13,95		
1259-CJ	K-2	2021-12-20	2021-12-20	2021-12-20									13,94		
1260-CJ	K-3	2021-12-20	2021-12-20	2021-12-20									15,64		
1261-CJ	K-4	2021-12-20	2021-12-20	2021-12-20									15,62		
1262-CJ	M-1	2021-12-20	2021-12-20	2021-12-20									11,50		
1263-CJ	M-2	2021-12-20	2021-12-20	2021-12-20									11,90		

(*) La concentración de los iones esta expresada en: [g/100g]

OBSERVACIÓN: Ninguna

Emitido por:

Ing. Yolanda Leonela Guzman Madani
ENCARGADO DE LABORATORIO

DECLARACION:
Los resultados corresponden a las muestras recibidas y ensayadas en el Laboratorio de Análisis Químico.

Laboratorio de Análisis Químico
Direccion: Potosi, Canton Rio Grande, Llapi Loma
Versión: 04

RECIBIDO POR:
Firma _____
Nombre _____
Fecha _____

CC. Archivo
Fecha de vigencia: 2018-11-05

Página

Fuente: Laboratorio de Análisis químico. Llapi, Yacimientos de Litio Bolivianos.

ANEXO 2 COMPOSICIÓN FASE SÓLIDA DE LA SALMUERA DE FLOTACION

TIPO DE MUESTRA: Salmuera y Cristal
 CARACTERISTICA DE LA MUESTRA: Liquido y Solido

Codigo Lab.	Cod. Origen	Fecha Muestreo	Fecha Recep.	Fecha Analisis	Li (*)	Mg (*)	K (*)	Na (*)	Ca (*)	B (*)	Cl (*)	SO4 (*)	CO3 (*)	Hum. Trab. (*)	Densidad	pH
907-SC	C2-CR-2	2022-09-07	2022-09-08	2022-09-09	0,17	0,002	1,43	3,37	0,01		1,24	6,70	0,78		1,1221	9,55
908-SC	C2-CB-3	2022-09-07	2022-09-08	2022-09-09	0,13	<0,001	1,65	3,68	0,01		1,40	7,56	0,66		1,1354	9,52
918-SC	C2-CB-5	2022-09-08	2022-09-09	2022-09-09	0,15	<0,001	2,34	4,97	0,01		2,11	10,08	0,73		1,1588	9,59
919-SC	C2-CB-6	2022-09-08	2022-09-09	2022-09-09	0,13	<0,001	1,97	4,17	0,01		1,58	8,37	0,71		1,1675	9,60
920-SC	C2-CR-7	2022-09-08	2022-09-09	2022-09-09	0,11	<0,001	1,97	4,27	0,01		1,87	8,18	0,64		1,1597	9,61
921-SC	C2-CR-8	2022-09-08	2022-09-09	2022-09-09	0,12	<0,001	2,36	4,44	0,01		2,00	8,80	0,64		1,1709	9,58
922-SC	C2-CR-9	2022-09-09	2022-09-09	2022-09-09	0,24	<0,001	2,76	8,70	0,01		4,17	14,60	1,50		1,2530	9,30
924-SC	P-6	2022-09-08	2022-09-09	2022-09-09	1,08	<0,001	1,79	1,62	0,06		7,83	2,34			1,1011	10,59
925-SC	P-10	2022-09-08	2022-09-09	2022-09-09	1,09	<0,001	1,88	1,62	0,07		7,97	1,90			1,1008	11,50
926-SC	P3-1	2022-09-09	2022-09-09	2022-09-09	1,06	<0,001	1,77	1,50	0,12		7,66	1,55			1,0966	12,03
927-SC	P3-6	2022-09-08	2022-09-09	2022-09-09	1,03	<0,001	1,78	1,50	0,11		7,57	1,71			1,0963	12,00
928-SC	P3-10	2022-09-08	2022-09-09	2022-09-09	1,05	<0,001	1,74	1,52	0,10		7,57	1,59			1,0959	12,00
931-SC	DC-1	2022-09-09	2022-09-09	2022-09-09	0,94	4,71	1,53	0,80	0,44	0,49	21,04	0,11	0,44		1,2556	5,08
932-SC	DC-2	2022-09-09	2022-09-09	2022-09-09	1,02	4,58	1,53	0,86	0,40	0,31	21,13	0,11	0,25		1,2500	5,25
933-SC	P6-2	2022-09-09	2022-09-09	2022-09-09	1,00	<0,001	1,69	1,44	0,14		7,10	1,54			1,0899	11,99
934-SC	P6-1	2022-09-09	2022-09-09	2022-09-09	1,00	<0,001	1,68	1,44	0,12		7,09	1,57			1,0899	12,02
935-SC	P6-60	2022-09-08	2022-09-09	2022-09-09	1,05	<0,001	1,69	1,46	0,14		7,53	1,38			1,0933	11,99
936-SC	P6-40	2022-09-08	2022-09-09	2022-09-09	1,03	<0,001	1,66	1,45	0,15		7,45	1,42			1,0933	11,98
638-CC	Cristal-1	2022-09-08	2022-09-08	2022-09-09	2,38	5,47	5,76	5,34	0,03	0,45	28,02	18,69	0,64	23,44		
639-CC	Cristal-2	2022-09-08	2022-09-08	2022-09-09	3,36	4,06	4,30	9,28	0,03	0,57	27,47	24,96	1,39	18,95		
642-CC	SFD-01	2022-09-08	2022-09-08	2022-09-09	0,001	0,03	30,96	4,07	5,52	0,01	0,06	57,61	0,05			
643-CC	C7-CR-8C	2022-09-08	2022-09-09	2022-09-09	1,14	0,02	8,23	19,64	0,01	0,01	2,15	45,71	5,86	17,33		
644-CC	C7-CR-9C	2022-09-09	2022-09-09	2022-09-09	0,10	0,002	23,82	9,83	0,01	0,01	1,51	48,47	0,94	15,29		

(*) La concentración de los iones esta expresada en: [g/100g]

Los resultados se emitirán en el siguiente informe de ensayo

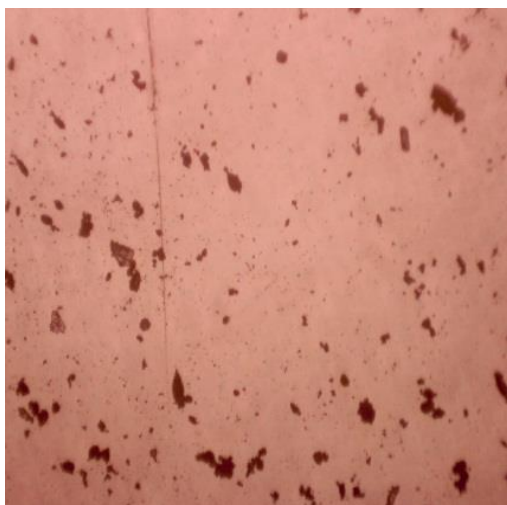
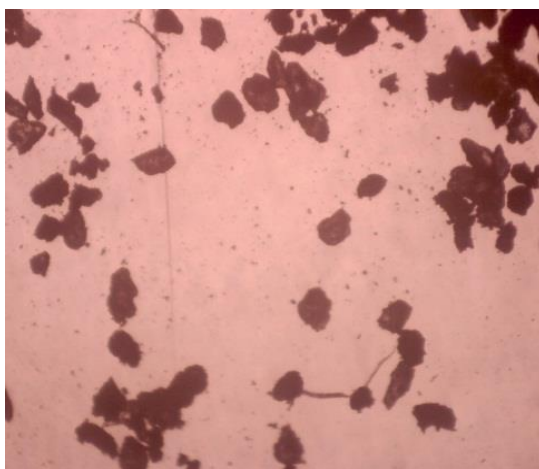
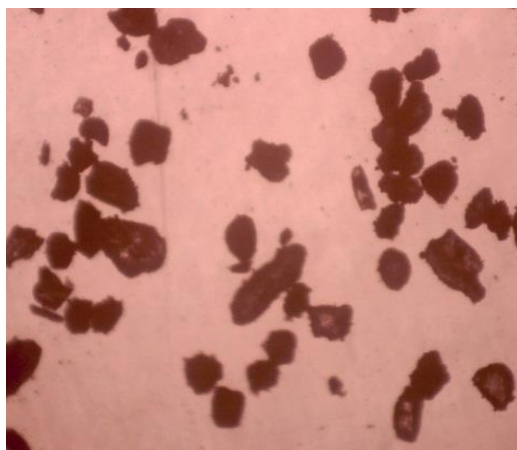
Fuente: Laboratorio de Análisis químico, Lipi, Yacimientos de Litio Bolivianos.

ANEXO 3 SÍLICE DE 0,106-0,300 μm , 0,106-0,075 μm Y MENOR A 0,075 μm .



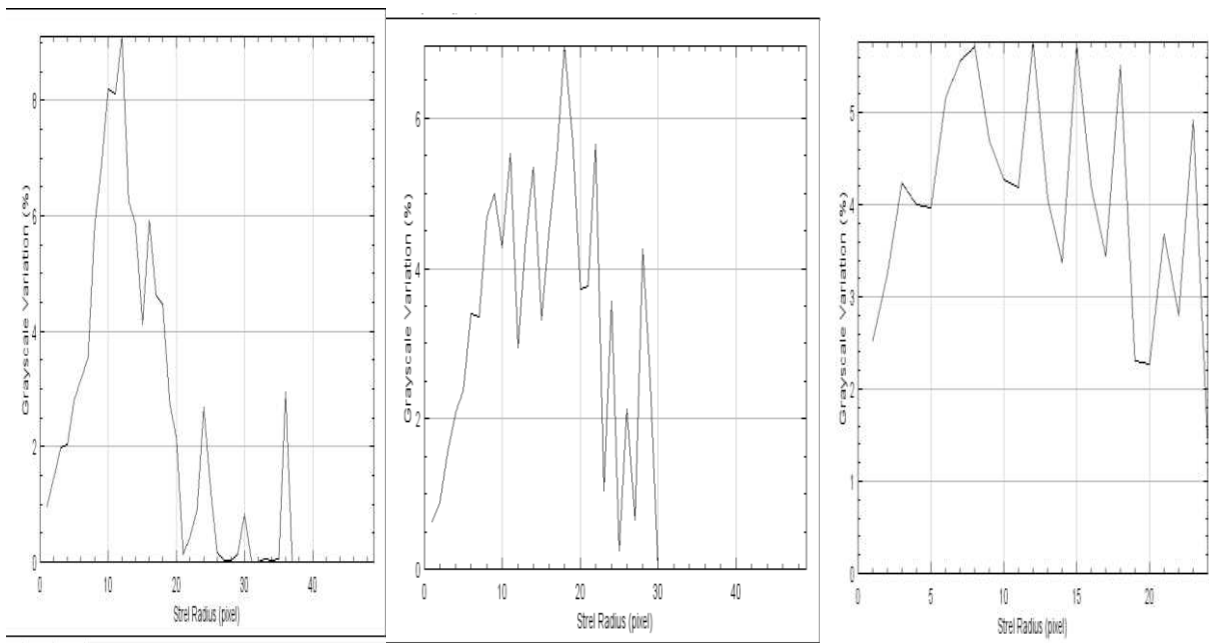
Fuente: Elaboración propia.

**ANEXO 4 FOTOS BAJO MICROSCOPIO DE FLÓCULOS DE SILICE 0,106-0,300 μm ,
0,106-0,075 μm Y MENOR A 0,075 μm**



Fuente: Elaboración propia.

ANEXO 5 DISTRIBUCIÓN GRANULOMÉTRICA DE FLÓCULOS DE SILICE 0,106-0,300 μm , 0,106-0,075 μm Y MENOR A 0,075 μm



Para los dos primeros casos se puede observar una curva de distribución normal del tamaño de los flóculos ya que la sílice floculada pertenecía a un rango determinado de tamaños. En cambio, la sílice más fina, aquella que es menor a 0.075mm, forma flóculos grandes y pequeños, con una distribución más dispersa que sus pares más gruesos. Fuente: Elaboración propia

ANEXO 6 BALANCE MÁSSICO Y SOLUCIÓN DE SISTEMA DE ECUACIONES PARA FORMULACION DE SALMUERA SÍNTETICA DE FLOTACIÓN

De la composición mássica de la solución se aplica un balance mássico para cada ion en solución a excepción del Li y Ca entonces se tiene:

Para el sodio:

$$x * f1 + p * f2 = 4,65$$

Para el potasio:

$$y * f3 + q * f4 = 4,17$$

Para el magnesio:

$$z * f5 + r * f6 = 2,63$$

Para el cloruro:

$$p * f7 + q * f8 + r * f9 = 15,17$$

Para el sulfato:

$$x * f10 + y * f11 + z * f12 = 4,72$$

Haciendo un balance global para los iones:

$$x + y + z + p + q + r = 31,34$$

Donde f_i es el factor que relaciona la masa de cada ion con la masa de la sal en la que este ion es parte. Entonces:

$$\begin{aligned} f1 &= 2 * pm(Na) / pm(Na_2SO_4), & f2 &= pm(Na) / pm(NaCl), & f3 &= 2 * pm(K) / pm(K_2SO_4), \\ f4 &= pm(K) / pm(KCl), & f5 &= pm(Mg) / pm(MgSO_4), & f6 &= pm(Mg) / pm(MgCl_2), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 f7 &= \text{pm}(\text{Cl})/\text{pm}(\text{NaCl}), & f8 &= \text{pm}(\text{Cl})/\text{pm}(\text{KCl}), & f9 &= 2 * \text{pm}(\text{Cl})/\text{pm}(\text{MgCl}_2) \\
 f10 &= \text{pm}(\text{SO}_4)/\text{pm}(\text{Na}_2\text{SO}_4), & f11 &= \text{pm}(\text{SO}_4)/\text{pm}(\text{K}_2\text{SO}_4) & f12 &= \text{pm}(\text{SO}_4)/\text{pm}(\text{MgSO}_4)
 \end{aligned}$$

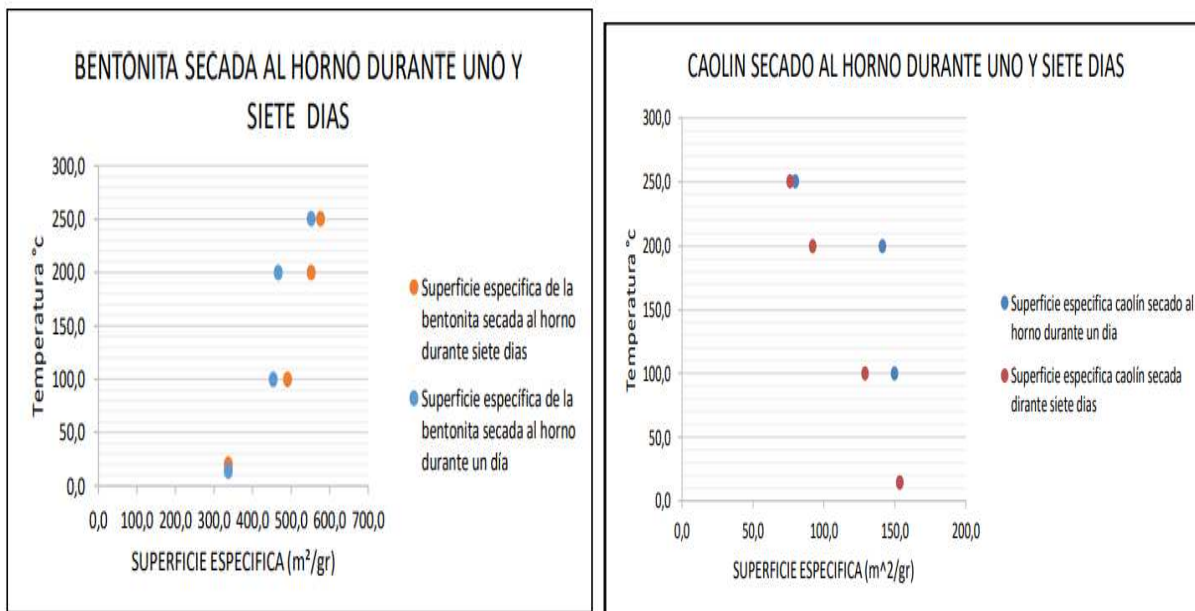
pm(i)= es el peso molecular de i.

Resumiendo, el sistema de ecuaciones a una matriz 6x6:

$$\begin{vmatrix}
 f1 & 0 & 0 & f2 & 0 & 0 \\
 0 & f3 & 0 & 0 & f4 & 0 \\
 0 & 0 & f5 & 0 & 0 & f6 \\
 0 & 0 & 0 & f7 & f8 & f9 \\
 f10 & f11 & f12 & 0 & 0 & 0 \\
 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1
 \end{vmatrix}
 \begin{vmatrix}
 x \\
 y \\
 z \\
 p \\
 q \\
 r
 \end{vmatrix}
 =
 \begin{vmatrix}
 4,65 \\
 4,17 \\
 2,63 \\
 15,17 \\
 4,72 \\
 31,34
 \end{vmatrix}$$

Con resultados de valor negativo, por lo que se replantea el sistema de ecuaciones en el capítulo de cálculos y análisis de resultados.

ANEXO 7 SUPERFICIES ESPECÍFICAS DE BENTONITA Y CAOLIN.



Extraído de: Determinación de la superficie específica en suelos caolínicos y bentoníticos mediante la aplicación de adsorción de azul de metileno aplicando diferentes métodos.

(Barbosa y Romero, 2017)

Valores de superficie específica de caolinita y bentonita (2 componentes de la sílice o tierra), que demuestran que el valor obtenido la superficie específica de la sílice es similar a experimentaciones previas.

ANEXO 8 NORMA DE REQUISITOS GENERALES PARA LA COMPETENCIA DE LOS LABORATORIOS DE ENSAYO Y CALIBRACION

Tercera edición
2013/09/09

Número de Referencia
NB-ISO-IEC-17025:2018

**Requisitos generales para la competencia
de los laboratorios de ensayo y calibración
(Correspondiente a la norma
ISO/IEC 17025:2017)**

ICS 00.120.20
Certificación de producto y empresa. Evaluación de la conformidad

OTN/A 1.12 "Laboratorios"

CORRESPONDENCIA
Esta norma es idéntica a la ISO/IEC 17025:2017 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories

 **IBNORCA** - Instituto Boliviano de Normalización y Calidad

El Instituto Boliviano de Normalización y Calidad (IBNORCA) tiene reservados los derechos de reproducción. Sin la autorización expresa, no podrá reproducirse, ni en ninguna forma y por ningún medio, electrónica o mecánica, incluidas la fotocopiar y la microfilmación, sin la autorización escrita de IBNORCA.

DOCUMENTO PROTEGIDO POR DERECHOS DE PROPIEDAD INTELECTUAL, NO PODRÁ REPRODUCIRSE BAJO NINGUNA FORMA Y POR NINGÚN MEDIO.
IBNORCA y el símbolo de la norma son marcas de IBNORCA.

Fecha: 2022-09-30

IBNORCA - DERECHOS RESERVADOS

Norma en la que el Laboratorio de Análisis Químico de Yacimientos de Litio se basa para los procedimientos de análisis químicos. Fuente: Instituto Boliviano de Normalización y Calidad.

**ANEXO 9 FICHA TÉCNICA DEL LABORATORIO DE ANÁLISIS QUÍMICO DE YLB
DENTRO DEL CATÁLOGO DE ORGANISMOS ACREDITADOS POR IBNORCA.**

14		Laboratorio de Análisis Químico Planta Llipi Empresa de Yacimientos de Litio Bolivianos		
Dirección		Provincia Nor Lípez - Cantón Río Grande		
Departamento		Potosí		
Teléfono		(+591 2) 68420305 Int.159		
Fax		---		
E-mail		maribel.ayaviria@ylb.gob.bo , Celia.quispe@ylb.gob.bo		
Contacto		Maribel Ayaviri, Celia Quispe		
No. de Trámite		DTA-TRAM-164		
No de Certificado		DTA-CET-068		
Fecha de Acreditación Inicial		6 de junio de 2016		
Vigencia de la acreditación		5 de junio de 2025		
Norma de aplicación		NB/ISO/IEC 17025:2018		
Tipo de Ensayo		Química analítica en minerales		
Id	Descripción del ensayo y matriz	Procedimiento y/o método de ensayo	Rango de medición	Incertidumbre (*)
1	Determinación de Litio en producto de Carbonato de Litio	P-B4-14 Método Absorción Atómica (Validado)	(17,00 a 18,80) g/100g	0,12 g/100g
2	Determinación de Potasio en producto de Sales de Potasio	P-B4-016 Método Absorción Atómica (Validado)	(39,70 a 52,40) g/100g	0,65 g/100g
3	Determinación de Carbonatos en producto de Carbonato de Litio	P-B4-09 Método Potenciométrico (Validado)	(70,00 a 81,00) g/100g	0,33 g/100g
4	Determinación de Cloruros en productos de Sales de Potasio	P-B4-015 Método Volumétrico titulación (Validado)	(30,00 a 50,00) g/100g	0,23 g/100g

Fuente: Instituto Boliviano de Normalización y Calidad, Red Boliviana de Laboratorios de Ensayo y Calibración Acreditados.



**DIRECCIÓN DE DERECHO DE AUTOR
Y DERECHOS CONEXOS
RESOLUCIÓN ADMINISTRATIVA NRO. 1-800/2023
La Paz, 4 de Abril del 2023**

VISTOS:

La solicitud de Inscripción de Derecho de Autor presentada en fecha **28 de Marzo del 2023**, por **CARLOS GUSTAVO PIZZA MAMANI** con **C.I. N° 9866975 LP**, con número de trámite **DA 377/2023**, señala la pretensión de inscripción del Proyecto de Grado titulado: **"Estudio de adsorción de coloides de salmuera de flotación de la planta de cloruro de potasio de Yacimientos de Lito Bolivianos"**, cuyos datos y antecedentes se encuentran adjuntos y expresados en el Formulario de Declaración Jurada.

CONSIDERANDO

Que, en observación al Artículo 4º del Decreto Supremo N° 27938 modificado parcialmente por el Decreto Supremo N° 28152 el *"Servicio Nacional de Propiedad Intelectual SENAPI, administra en forma desconcentrada e integral el régimen de la Propiedad Intelectual en todos sus componentes, mediante una estricta observancia de los regímenes legales de la Propiedad Intelectual, de la vigilancia de su cumplimiento y de una efectiva protección de los derechos de exclusiva referidos a la propiedad industrial, al derecho de autor y derechos conexos; constituyéndose en la oficina nacional competente respecto de los tratados internacionales y acuerdos regionales suscritos y adheridos por el país, así como de las normas y regímenes comunes que en materia de Propiedad Intelectual se han adoptado en el marco del proceso andino de integración"*.

Que, el Artículo 16º del Decreto Supremo N° 27938 establece *"Como núcleo técnico y operativo del SENAPI funcionan las Direcciones Técnicas que son las encargadas de la evaluación y procesamiento de las solicitudes de derechos de propiedad intelectual, de conformidad a los distintos regímenes legales aplicables a cada área de gestión"*. En ese marco, la Dirección de Derecho de Autor y Derechos Conexos otorga registros con carácter declarativo sobre las obras del ingenio cualquiera que sea el género o forma de expresión, sin importar el mérito literario o artístico a través de la inscripción y la difusión, en cumplimiento a la Decisión 351 Régimen Común sobre Derecho de Autor y Derechos Conexos de la Comunidad Andina, Ley de Derecho de Autor N° 1322, Decreto Reglamentario N° 23907 y demás normativa vigente sobre la materia.

Que, la solicitud presentada cumple con: el Artículo 6º de la Ley N° 1322 de Derecho de Autor, el Artículo 26º inciso a) del Decreto Supremo N° 23907 Reglamento de la Ley de Derecho de Autor, y con el Artículo 4º de la Decisión 351 Régimen Común sobre Derecho de Autor y Derechos Conexos de la Comunidad Andina.

Que, de conformidad al Artículo 18º de la Ley N° 1322 de Derecho de Autor en concordancia con el Artículo 18º de la Decisión 351 Régimen Común sobre Derecho de Autor y Derechos Conexos de la Comunidad Andina, referentes a la duración de los Derechos Patrimoniales, los mismos establecen que: *"la duración de la protección concedida por la presente ley será para toda la vida del autor y por 50 años después de su muerte, a favor de sus herederos, legatarios y cesionarios"*.



Que, se deja establecido en conformidad al Artículo 4º de la Ley Nº 1322 de Derecho de Autor, y Artículo 7º de la Decisión 351 Régimen Común sobre Derecho de Autor y Derechos Conexos de la Comunidad Andina que: *"...No son objeto de protección las ideas contenidas en las obras literarias, artísticas, o el contenido ideológico o técnico de las obras científicas ni su aprovechamiento industrial o comercial"*.

Que, el artículo 4, inciso e) de la ley 2341 de Procedimiento Administrativo, instituye que: *"... en la relación de los particulares con la Administración Pública, se presume el principio de buena fe. La confianza, la cooperación y la lealtad en la actuación de los servidores públicos y de los ciudadanos ..."*, por lo que se presume la buena fe de los administrados respecto a las solicitudes de registro y la declaración jurada respecto a la originalidad de la obra.

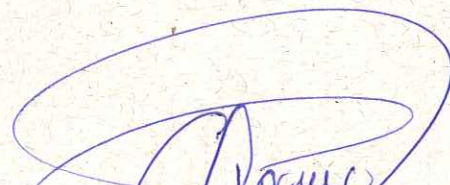
POR TANTO

El Director de Derecho de Autor y Derechos Conexos sin ingresar en mayores consideraciones de orden legal, en ejercicio de las atribuciones conferidas

RESUELVE:

INSCRIBIR en el Registro de Tesis, Proyectos de Grado, Monografías y Otras Similares de la Dirección de Derecho de Autor y Derechos Conexos, el Proyecto de Grado titulado: **"Estudio de adsorción de coloides de salmuera de flotación de la planta de cloruro de potasio de Yacimientos de Litio Bolivianos"**, a favor del autor y titular: **CARLOS GUSTAVO PIZZA MAMANI con C.I. Nº 9866975 LP**, quedando amparado su derecho conforme a Ley, salvando el mejor derecho que terceras personas pudieren demostrar.

Regístrese, Comuníquese y Archívese.



Abg. Carlos Alberto Soruco Arroyo
**DIRECTOR DE DERECHO DE AUTOR
Y DERECHOS CONEXOS**
SERVICIO NACIONAL DE PROPIEDAD INTELECTUAL



CASA/ams
c.c.Arch.

Oficina Central - La Paz
Av. Montes, Nº 515,
entre Esq. Uruguay y
C. Batallón Illimani.
Telfs.: 2115700 - 2119276
2119251 Fax: 2115700

Oficina - Santa Cruz
Av. Uruguay, Calle
prolongación Quijarro,
Nº 29, Edif. Bicentenario.
Telfs.: 3121752 - 72042936

Oficina - Cochabamba
Calle Bolívar, Nº 737,
entre 16 de Julio y Antezana.
Telfs.: 4141403 - 72042957

Oficina - El Alto
Av. Juan Pablo II, Nº 2560
Edif. Multicentro El Ceibo
Ltda. Piso 2, Of. 5B,
zona 16 de Julio.
Telfs.: 2141001 - 72043029

Oficina - Chuquisaca
Calle Kilómetro 7, Nº 366
casi esq. Urrilagoitia,
zona Parque Bolívar.
Telf.: 72005873

Oficina - Tarija
Av. La Paz, entre
Callees Giro Trigo y Avaroa
Edif. Santa Clara, Nº 243.
Telf.: 72015286

Oficina - Oruro
Calle 6 de Octubre,
Nº 5837, entre Ayacucho
y Junín, Galería Central,
Of. 14 (Ex Banco Fie).
Telf.: 67201288

Oficina - Potosí
Av. Villazón entre calles
Wenceslao Alba y San Alberto,
Edif. AM. Salinas Nº 242,
Primer Piso, Of. 17.

Autor: Carlos Gustavo Pizza Mamani
Cel.: 75825925
Correo: gustavo.pizza33@gmail.com