



Universidad del Bío-Bío
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería en Maderas
Escuela Ingeniería Civil Química



**EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE INTERFASES AIRE-
LÍQUIDO EN SOLUCIONES DE ESPUMANTES DE LA
FAMILIA DE ALCOHOLES CON Y SIN PRESENCIA DE NaCl
y MgCl₂**

Informe de Habilitación Profesional presentado en conformidad a los requisitos
para obtener el título de Ingeniero Civil Químico

EDUARDO ANTONIO AQUEVEDO AQUEVEDO

Profesor Tutor: Jorge Hernán Saavedra Molina

Concepción, 19 de octubre de 2020

RESUMEN

En el proceso de flotación de minerales una de las variables críticas para la correcta separación del mineral de interés, de la ganga, es la estabilidad de las burbujas entendiéndose como la permanencia de un tamaño de burbuja pequeño, lo cual se logra con la adición de espumantes. En este sentido existen múltiples trabajos que describen los efectos tanto de espumantes en el proceso de flotación y en la coalescencia de burbujas, como la presencia de electrolitos en estos procesos, producto de por ejemplo, el uso de agua de mar la cual se posiciona como una fuente alternativa del recurso hídrico en la flotación de minerales. Sin embargo, existen pocos trabajos que intenten explicar las causas del resultado final en el tamaño de las burbujas en sistemas más complejos, es decir, con un gran número de burbujas y en condiciones dinámicas. Al tener mayor conocimiento de cuál o cuáles son los fenómenos que dominan la estabilidad de las burbujas podría ser posible diseñar u optimizar de mejor manera los procesos en los que estas interfases se vean involucradas. Por este motivo es que en este trabajo se ha evaluado la estabilidad de interfaces aire-agua en soluciones de espumantes de la familia de alcoholes: 1-pentanol, metil isobutil carbinol (MIBC), 1-hexanol, 1-heptanol y 1-octanol con y sin presencia de electrolitos: NaCl y MgCl₂, mediante tensión superficial, tamaño de burbuja inicial, tiempo de coalescencia y propiedades de reología superficial (elasticidad y viscosidad superficial). Se ha determinado que de todas las propiedades medidas, el tiempo de coalescencia resulta de suma importancia a la hora de describir la estabilidad de las burbujas. Así mismo se ha observado que este tiempo de coalescencia aumenta con la concentración de espumante, con el largo de la cadena de espumante y con la presencia de sales, de esta manera se tiene que los mayores tiempos de coalescencia dentro de los espumantes estudiados se obtuvieron con 1-octanol. Se observa que podría existir cierta relación entre la elasticidad y viscosidad superficial con la estabilidad de las burbujas puesto que ambas propiedades aumentan en sintonía con el tiempo de coalescencia hasta una concentración dada que depende de la presencia y el tipo de sal.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Profesor Jorge Saavedra por su conducción y orientación durante el trabajo de Habilitación Profesional así como en otras instancias extra-académicas.

Se agradece el financiamiento del Proyecto ANID/FONDECYT/11171092, en el cual ha estado enmarcado el desarrollo de este trabajo.

TABLA DE CONTENIDOS

	Página
RESUMEN.....	i
AGRADECIMIENTOS.....	ii
TABLA DE CONTENIDOS.....	iii
NOMENCLATURA.....	iv
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. PLANTEAMIENTO SITUACIÓN PROBLEMA.....	3
3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. Proceso de Flotación de minerales.....	5
3.2. Espumantes.....	6
3.3. Tensión superficial.....	8
3.4. Adsorción o exceso superficial.....	10
3.5 Tamaño de burbujas y concentración crítica de coalescencia (CCC).....	11
3.6. Coalescencia de burbujas.....	12
3.7. Coalescencia de burbujas en presencia de electrolitos.....	13
3.8 Reología superficial.....	15
3.8.1. Módulo de visco-elasticidad superficial.....	15
3.8.2. Métodos de estudio.....	16
4. OBJETIVOS.....	18
4.1 Objetivo general.....	18
4.2 Objetivos específicos.....	18
5. METODOLOGÍA.....	19

5.1. Preparación de las soluciones.....	19
5.2. Tensión superficial.....	19
5.3. Tamaño de burbuja inicial.....	20
5.4. Tiempo de coalescencia.....	21
5.5. Reología superficial.....	22
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	23
6.1. Efecto de sales y espumantes en tensión superficial.....	23
6.2. Efecto de espumantes y sales en el tamaño inicial de burbuja.....	26
6.3. Efecto de sales y espumantes en el tiempo de coalescencia.....	29
6.4. Propiedades interfaciales dinámicas.....	32
7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	38
7.1 Conclusiones.....	38
7.2 Recomendaciones.....	39
8. REFERENCIAS.....	40

NOMENCLATURA

Abreviaturas

A	área superficial [mm ²]
A_0	área superficial inicial [mm ²]
C	concentración [ppm]
d_b	tamaño de burbuja [mm]
$ E $	módulo de visco-elasticidad superficial [mN m ⁻¹]
E'	elasticidad superficial [mN m ⁻¹]
E''	viscosidad superficial [mN m ⁻¹]
g	constante de gravedad [N m ² kg ⁻²]
J_g	velocidad superficial de gas [m s ⁻¹]
K	constante de velocidad de flotación [s ⁻¹]
P	presión [N m ⁻²]
P_0	presión capilar en la cima de una gota [N m ⁻²]
Q	grado de flotabilidad del mineral [adimensional]
R	constante de los gases [kg m ² K ⁻¹ mol ⁻¹ s ⁻¹]
R_f	recuperación de minerales en la espuma [fracción]
R_0	radio de curvatura en la cima de la gota [mm]

R_E, R_1, R_2	radios de curvatura [mm]
S_b	flujo de área superficial de burbujas [$\text{m}^2 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$]
s, x, z	coordenadas
T	temperatura absoluta [K]
t	Tiempo [s]

Caracteres Griegos

β	número de Bond [adimensional]
γ	tensión superficial [mN m^{-1}]
Γ	exceso superficial [mol cm^{-2}]
φ	ángulo de desfase [rad]
Δ	diferencia
θ	ángulo [rad]
ρ	Densidad [kg m^{-3}]
ω	frecuencia [Hz]

Lista de tablas

Tabla 3.1. Principales grupos funcionales presentes en espumantes.....	7
Tabla 3.2. Valores de tensión interfacial para algunos fluidos (Schramm, 2014).....	8
Tabla 3.3. Propiedades de algunos alcoholes utilizados como espumantes (Zhang, Nasset, Rao, & Finch, 2012).....	12
Tabla 3.4. Combinaciones de iones y su efectividad en la prevención de la coalescencia de burbujas.....	14

Lista de figuras

Figura 3.1. Celda típica en un sistema de flotación.....	5
Figura 3.2. Estructura de una molécula de espumante y su adsorción en la interfaz agua-aire.....	6
Figura 3.3. Sistemas de coordenadas para el análisis de perfil.....	10
Figura 3.4. Gráfico de tamaño de burbuja en función de la concentración de espumante y asignación de la CCC ₉₅	12
Figura 3.5. Gráfico de tamaño de burbuja en función de la concentración de sal (Marrucci & Nicodemo, 1967).....	14
Figura 3.6. Gráfico que muestra la relación entre la pendiente de la tensión superficial versus concentración y la prevención de la coalescencia de burbujas.....	15
Figura 3.7. a) Representación de la expansión-compresión ejercida sobre la burbuja, b) gráfico que representa las variaciones sinusoidales de área superficial (□) y tensión superficial (●) en el tiempo.....	17
Figura 5.1. Esquema representativo de la generación de una burbuja para las mediciones de tensión superficial, tamaño de burbuja inicial y reología superficial.....	20
Figura 5.2. Imágenes capturadas del test de tamaño máximo de burbuja, a) burbuja emergiendo, b) burbuja en desprendimiento, c) burbuja en ascenso.....	20
Figura 5.3. Imágenes del test de tiempo de coalescencia para la configuración (1), a) burbujas en crecimiento, b) burbujas en contacto, c) coalescencia.....	21
Figura 6.1. Tensión superficial de distintos espumantes en función de la concentración.....	23
Figura 6.2. Tensión superficial de soluciones de MIBC con y sin presencia de sales en función de la concentración de espumante.....	25
Figura 6.3. Tensión superficial de MIBC en soluciones de salmuera (Janusz S. Laskowski et al., 2003).....	25
Figura 6.4. Tensión superficial de MIBC en soluciones con y sin presencia de NaCl a distintas concentraciones (Castro et al., 2013).....	26
Figura 6.5. Tamaño de burbuja máximo en función de la concentración de espumante.....	28
Figura 6.6. Tamaño de burbuja máximo para MIBC en soluciones con y sin presencia de sales en función de la concentración de espumante.....	28

Figura 6.7. Gráfico de tamaño de burbuja en función de la concentración de espumante MIBC en presencia de NaCl a diferentes concentraciones (Castro et al., 2013).....	29
Figura 6.8. Tiempo de coalescencia para soluciones de MIBC bajo distintas configuraciones de contacto entre las burbujas versus concentración de espumante.....	30
Figura 6.9. Tiempo de coalescencia para soluciones de espumante en función de la concentración.....	30
Figura 6.10. Tiempos de coalescencia para soluciones de MIBC con y sin presencia de sales en función de la concentración de espumante.....	31
Figura 6.11. Comparación entre los tiempos de coalescencia para soluciones de MIBC obtenidos por este trabajo y los obtenidos por (Bournival et al., 2012).....	32
Figura 6.12. Gráfico de elasticidad superficial en función de la concentración de espumante para soluciones de 1-octanol a diferentes frecuencias.....	33
Figura 6.13. Gráfico de viscosidad superficial en función de la concentración de espumante para soluciones de 1-octanol a diferentes frecuencias.....	33
Figura 6.14. Gráfico de módulo de visco-elasticidad superficial en función de la concentración de espumante para soluciones de 1-octanol a diferentes frecuencias.....	34
Figura 6.15. Gráfico de elasticidad superficial en función de la concentración de espumante para soluciones de 1-octanol con y sin presencia de sales.....	35
Figura 6.16. Gráfico de viscosidad superficial en función de la concentración de espumante para soluciones de 1-octanol con y sin presencia de sales.....	36
Figura 6.17. Gráfico de módulo de visco-elasticidad superficial en función de la concentración de espumante para soluciones de 1-octanol con y sin presencia de sales.....	36

1. INTRODUCCIÓN

El proceso de flotación es una técnica de separación ampliamente utilizada y desarrollada principalmente en la industria minera. Como técnica de separación, el proceso de flotación se utiliza también en otras áreas como manejo de desechos industriales, tratamiento de aguas de residuo, recuperación de aceites y procesos de fermentación (Lu, Pugh, & Forssberg, 2005). El principio utilizado por esta técnica se basa en explotar las diferencias de hidrofobicidad que existen entre los elementos involucrados.

En la flotación de minerales, la separación de las partículas de interés es posible gracias a la adhesión del mismo a burbujas que ascienden hasta el tope de la solución separándolas del material restante. Este es un proceso altamente complejo que involucra la interacción de las 3 fases (gas, sólido, líquido), y se ve afectado por múltiples factores, entre ellos: hidrofobicidad de los minerales, tamaño de las partículas, pH, salinidad e hidrodinámica de la solución y uso de aditivos (Wills & Napier-Munn, 2006).

Para mejorar el rendimiento del proceso existen diferentes posibilidades, como la utilización de surfactantes llamados colectores que confieren hidrofobicidad a ciertos minerales o el uso de espumantes que previenen la coalescencia de las burbujas manteniendo una mayor área superficial y por tanto aumentan la cantidad de mineral recuperable (Rao, 2004). De esta forma, evitar la coalescencia es de vital importancia en este proceso dado que el tamaño de las burbujas afecta el rendimiento final del proceso.

De manera similar, se tiene conocimiento que la adición de sales previene la coalescencia de las burbujas (Marrucci & Nicodemo, 1967). En particular la presencia de sales es un tema de interés en la actualidad puesto que el agua de mar, que posee un alto contenido de electrolitos, se posiciona como una fuente alternativa del recurso hídrico (Cisternas & Gálvez, 2018).

La estabilidad de las burbujas, se ha estudiado desde diferentes enfoques: tamaño de burbuja (Keitel & Onken, 1982), porcentaje de coalescencia (Yang & Maa, 1984) y tiempo de coalescencia (Sagert & Quinn, 1978), además cada enfoque puede estudiarse de manera diferente por lo que no existe un estándar a la hora de caracterizar este fenómeno, y aunque se conoce cuál es el efecto de la presencia de surfactantes y electrolitos sobre la estabilidad de las burbujas, no se

sabe con certeza cuáles y cómo son los fenómenos que originan estos resultados.

El propósito de este trabajo es aportar en la clarificación de estos fenómenos y su efecto en la coalescencia de burbujas para soluciones de espumantes de la familia de alcoholes con y sin presencia de electrolitos.

2. PLANTEAMIENTO SITUACIÓN PROBLEMA

El consumo de agua ha aumentado un 1% por año desde 1980. La principal contribución de este aumento pertenece a la creciente demanda de los países desarrollados y economías en crecimiento debido al aumento de la población, desarrollo socio económico y cambios en las conductas de consumo. Se espera que la demanda de agua continúe aumentando a una tasa similar hasta 2050. En contraste, más de 2 billones de personas experimentan escasez hídrica y se prevé que el aumento de la demanda junto con los efectos del cambio climático enfaticen la escasez de este recurso (United Nations Educational, 2019).

La escasez de agua dulce especialmente en zonas áridas representa un problema social, ambiental y económico. La industria de la minería requiere grandes cantidades de agua donde la mayor parte de esta corresponde a agua dulce. De esta manera, en zonas como el norte de Chile y China, el sur de Perú y en zonas áridas de Sudáfrica y Australia donde una de las principales actividades económicas es la industria minera, existe la necesidad buscar nuevas fuentes de este recurso (Cisternas & Gálvez, 2018).

Ante esta problemática el agua de mar se posiciona como una fuente alternativa. De hecho, el uso de este elemento como recurso en la minería no es nuevo, en Chile al año 2018 se utilizaron $3,99 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ lo que representó un 23% del agua utilizada en la minería del cobre, de ellos $1,88 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ corresponden a agua de mar sin desalinizar y $2,12 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ a agua desalinizada. Se espera que al año 2029 el consumo de agua de mar sea de $10,82 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ representando un 43% del agua requerida por la minería del cobre (Montes & Cantallopis, 2019).

El agua de mar puede ser usada directamente, sin embargo, puesto que la composición del agua de mar es por cierto diferente del agua dulce, requiere entonces que en la mayoría de ocasiones el proceso sea adaptado, mediante desalinización por ejemplo, a nuevas condiciones, las cuales tienen que ver con la posible interacción entre los elementos disueltos en el agua de mar y los minerales. El proceso de desalinización por supuesto consume energía, otro recurso escaso, y puede conllevar la emisión de gases de efecto invernadero. Es en conexión con lo anteriormente mencionado que se han realizado diversos estudios para observar los efectos de la presencia de electrolitos en el proceso de flotación de diferentes minerales, encontrando efectos tanto positivos como negativos (Jeldres, Forbes, & Cisternas, 2016; Mu & Peng, 2019). Uno de los parámetros

afectados es el tamaño de las burbujas presentes en la celda de flotación (J. S. Laskowski, Castro, & Gutierrez, 2019; Wang & Peng, 2014), este parámetro es importante puesto que define en parte la cantidad de mineral recuperado. Aunque existen estudios donde se mide el tamaño de burbujas en presencia de surfactantes y electrolitos, existen pocos estudios y en menor cantidad todavía, estudios experimentales que indaguen el origen de estos resultados. Creemos que la correcta comprensión de los fenómenos involucrados en la coalescencia de burbujas y el efecto de la presencia de electrolitos en estos fenómenos permitiría mejorar el desempeño de procesos como el de flotación y puede sentar las bases para aprobar nuevas fuentes del recurso hídrico.

3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3.1 Proceso de Flotación de minerales

El proceso de flotación permite una separación selectiva de algún mineral de interés desde una mezcla. Se trata de un proceso físico-químico basado en las diferencias entre las propiedades superficiales de los elementos involucrados: el mineral a recuperar y la ganga (porción no deseada de la mezcla) y la modificación de estas mediante agentes químicos.

De manera general, el proceso se puede dividir en 3 etapas: (1) adsorción selectiva de las partículas de interés a las burbujas; (2) arrastre hacia el tope de la celda de flotación y (3) atrapamiento de la espuma.

La adsorción selectiva en la primera etapa es de suma importancia puesto que aquí se definirá gran parte del porcentaje de recuperación del proceso. En la Figura 3.1 se muestra una celda típica de flotación. Las partículas de mineral que poseen algún grado de hidrofobicidad se adhieren a las superficies de burbujas que han sido generadas en el fondo de la celda de flotación. Sin embargo, si el mineral carece de esta característica, es necesario emplear surfactantes que modifiquen las propiedades superficiales de los minerales y/o de las otras interfaces presentes. El principal agente surfactante que se utiliza son los llamados colectores, encargados de brindar hidrofobicidad a las partículas de mineral. Además también se emplean espumantes, que otorgan estabilidad a la espuma y/o burbujas y adicionalmente se utilizan reguladores para controlar el pH de la solución.

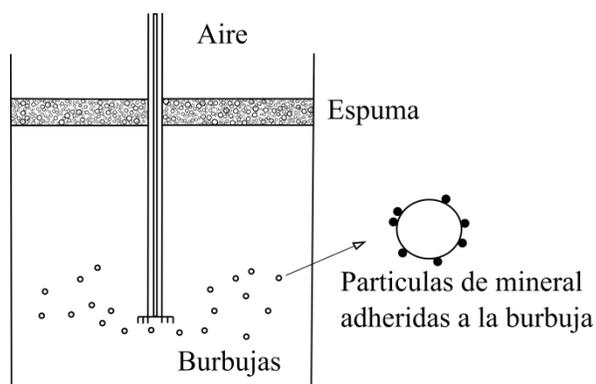


Figura 3.1. Esquema de una celda típica en un sistema de flotación.

Uno de los componentes críticos respecto de los fenómenos involucrados en el proceso de flotación es la generación y estabilidad de las burbujas. Se ha descrito (Gorain, Franzidis, & Manlapig, 1996, 1997) que la constante de velocidad de flotación (K), para un amplio rango de configuraciones y condiciones está dado por el grado de flotabilidad del mineral (Q), el flujo de área superficial de burbujas (S_b) y la recuperación de minerales en la espuma (R_f) mediante la relación:

$$K = Q \cdot S_b \cdot R_f \quad (1)$$

El flujo superficial de burbujas corresponde a la tasa a la cual se mueve una cantidad de área superficial de las burbujas por unidad de área transversal de la celda y se puede obtener a través de mediciones de velocidad superficial de gas (J_g) y tamaño de burbuja (d_b).

$$S_b = \frac{6J_g}{d_b} \quad (2)$$

De estas ecuaciones se deduce que mientras menor sea el tamaño de las burbujas mayor será el flujo de área superficial de burbujas y por lo tanto el factor K . Sin embargo, en términos prácticos las burbujas no pueden ser demasiado pequeñas pues no ocurriría arrastre del mineral.

3.2 Espumantes

Los espumantes son compuestos heteropolares, que se adsorben en la interfaz aire-agua y por tanto modifican su tensión superficial, según se aprecia en la Figura 3.2.

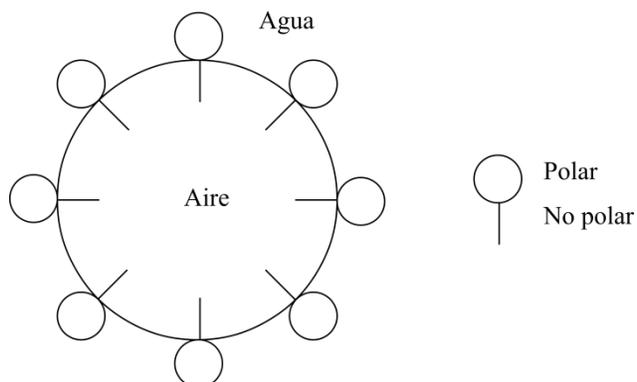


Figura 3.2. Estructura de una molécula de espumante y su adsorción en la interfaz agua-aire.

Los espumantes se añaden para estabilizar la formación de las burbujas en la zona de la pulpa y para mantener estable la espuma que se genera en el tope de la celda de flotación. Debe ser necesario que los espumantes utilizados sean solubles en agua o de otra manera se distribuirían de manera desigual y sus propiedades superficiales no serían aprovechadas. Los espumantes más utilizados incluyen en su composición algunos de los grupos funcionales mostrados en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Principales grupos funcionales encontrados en espumantes
(Wills & Napier-Munn, 2006).

Grupo	Estructura
Hidroxilo	$R-OH$
Carboxilo	$ \begin{array}{c} O \\ // \\ R-C \\ \\ OH \end{array} $
Carbonilo	$ \begin{array}{c} R=C \\ // \\ O \end{array} $
Amino	$R-NH_2$

Los espumantes que contienen un grupo alcohol son los más utilizados debido que prácticamente no presentan características de colector y se prefieren por sobre otros como, por ejemplo, surfactantes con el grupo carboxilo que sí presentan características de colector, esto debido a que la presencia de características de espumante y colector en el mismo surfactante puede hacer que la separación selectiva en el proceso de flotación no sea efectiva. En muchas plantas de tratamiento de minerales se utilizan espumantes sintéticos con un grupo alcohol de alto peso molecular, uno de ellos es el metil isobutil carbinol (MIBC).

3.3. Tensión superficial

Las fuerzas intermoleculares que mantienen unido a un líquido ejercen diferentes efectos sobre una molécula que está en la superficie de una que está en el interior. Las moléculas que están en el interior están igualmente atraídas por otras moléculas en todas las direcciones, sin embargo, las que se encuentran en la superficie experimentan una fuerte atracción entre ellas de manera tangencial. La tensión superficial se define como el trabajo necesario para aumentar el área superficial en una determinada cantidad y posee unidades de fuerza por longitud, N m^{-1} . En la Tabla 3.2 se dan valores de ejemplo de tensión superficial para algunos fluidos.

Tabla 3.2. Valores de tensión interfacial para algunos fluidos (Schramm, 2014)

Fluido 1	Fluido 2	Temperatura (°C)	Tensión superficial (mN m⁻¹)
Benceno	Aire	20	29
Benceno	Agua	20	35
Agua	Aire	20	73
Agua	Mercurio	20	415

La tensión superficial se puede medir mediante diferentes metodologías, entre ellas: el método de la placa Wilhelmy, el anillo Du Noüy, métodos basados en forma de gotas y burbujas entre otros. El utilizar métodos basados en gotas y burbujas frente a métodos clásicos posee ciertas ventajas como la utilización de menor cantidad de muestra y mayor precisión en los resultados.

Los métodos de gota y burbuja pendiente están basados en el análisis de su perfil, en ambos métodos se genera una gota ya sea en una superficie plana en el caso de la gota sésil o suspendida desde un capilar en el caso de la gota pendiente. Estos métodos están basados en la ecuación de Young-Laplace, la cual relaciona la diferencia de presión que existe a lo largo de una superficie curva con los radios de curvatura que la describen. En el caso de una gota las fuerzas que determinan su forma son dos, la tensión superficial que tiende a minimizar el área superficial y la fuerza de gravedad que tiende a estirar la gota.

En superficies curvas, como gotas o burbujas, la tensión superficial genera una diferencia de presión a lo largo de la superficie (Schramm, 2014). Esto se relaciona en la ecuación de Young-Laplace:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (3)$$

donde γ es la tensión superficial, R_1 y R_2 son los radios de curvatura. Además la diferencia de presión se puede expresar también en función de la presión hidrostática según la ley de Pascal

$$\Delta P = P_0 + \Delta \rho g z \quad (4)$$

donde P_0 es la presión capilar en la base de la gota, $\Delta \rho$ es la diferencia de densidad entre los dos fluidos y g es la aceleración de gravedad (Hall et al., 1993).

Por tanto al análisis del perfil de la gota está dado por la condición de equilibrio mecánico entre estas dos fuerzas y de esta manera se obtiene la siguiente ecuación (Derkach, Krägel, & Miller, 2009):

$$P_0 + \Delta \rho g z = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (5)$$

Definiendo R_0 como el radio de curvatura en la base de la gota, R_E es el radio de curvatura en el cual R_1 y R_2 son iguales y θ el ángulo tomado en este punto (Figura 3.3), entonces a $z = 0$, $P_0 = 2\gamma / R_0$ definiendo $\beta = (\Delta \rho g R_0^2) / \gamma$ y sustituyendo:

$$2 + \frac{\beta z}{R_0} = \frac{1}{\left(\frac{R_E}{R_0} \right)} + \frac{\text{sen } \theta}{\left(\frac{x}{R_0} \right)} \quad (6)$$

Esto da lugar a un sistema de tres ecuaciones diferenciales (Ravera, Loglio, & Kovalchuk, 2010):

$$\frac{d\theta}{d\bar{s}} = 2 \pm \beta z - \frac{\text{sen}\theta}{\bar{x}} \quad (7)$$

$$\frac{d\bar{x}}{d\bar{s}} = \cos(\theta) \quad (8)$$

$$\frac{d\bar{z}}{d\bar{s}} = \text{sen}(\theta) \quad (9)$$

donde $\bar{s} = \frac{s}{R_0}$, $\bar{x} = \frac{x}{R_0}$ y $\bar{z} = \frac{z}{R_0}$

La mayoría de los equipos comerciales de determinación de tensión superficial mediante esta técnica trae incluido un programa de detección de imágenes y la resolución en tiempo real de esta ecuación para la determinación de tamaños de la gota y su respectiva tensión superficial.

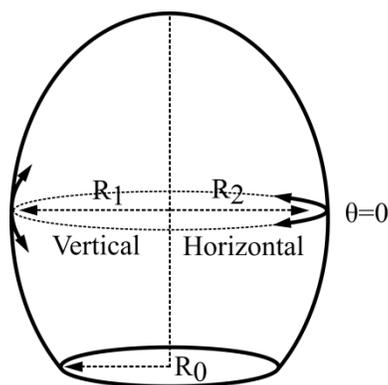


Figura 3.3. Sistemas de coordenadas para el análisis de perfil de una gota.

3.4. Adsorción o exceso superficial

La concentración de cualesquiera especie química en una interfaz, se conoce como adsorción, estas especies pueden estar cargadas o no, ser polares o apolares y monoatómicas o poliatómicas.

Los compuestos anfifílicos son aquellos que poseen en su estructura una parte que presenta afinidad por un medio polar (por ejemplo agua), mientras que la otra parte posee afinidad por un medio apolar. Debido a esta cualidad, estos compuestos se adsorben en las interfases y alteran las propiedades de la superficie (Rao, 2004). Este tipo de compuestos recibe el nombre de agentes surfactantes y por lo general tienden a disminuir la tensión superficial.

Termodinámicamente la disminución de la energía superficial libre está dada por la ecuación de adsorción de Gibbs, que en el caso de soluciones diluidas se expresa como:

$$\Gamma = -\left(\frac{1}{RT}\right)\left(\frac{d\gamma}{d\ln C}\right) \quad (10)$$

donde R es la constante de los gases, Γ es el exceso superficial del surfactante, T es la temperatura absoluta, γ es la tensión superficial y C es la concentración del surfactante (Schramm, 2014).

3.5. Tamaño de burbujas y concentración crítica de coalescencia (CCC)

Una técnica muy utilizada para caracterizar espumantes es observar la disminución en el tamaño de burbujas en función de la concentración. De este experimento es posible obtener un parámetro numérico llamado concentración crítica de coalescencia, el cual establece la concentración a la cual el tamaño de burbuja deja de disminuir y se mantiene constante aun cuando aumenta la concentración de espumante (Figura 3.4). Este valor se puede obtener directamente del gráfico de tamaño de burbuja versus concentración de espumante o de modelos empíricos que relacionan los parámetros de Balance Hidrofílico-Lipofílico (HLB) y peso molecular (MW) (Kowalczuk, 2013). Debido a que la disminución suele no ser marcada, generalmente se toma el valor en el cual se ha completado un 95% de la caída en el tamaño lo cual se realiza ajustando los datos a una curva exponencial. En la Tabla 3.3 se muestran valores de HLB y CCC_{95} para algunos espumantes.

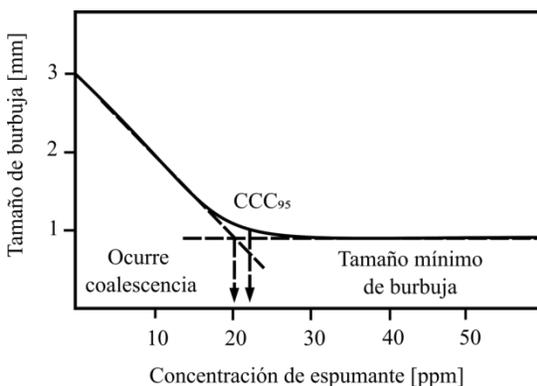


Figura 3.4. Gráfico de tamaño de burbuja en función de la concentración de espumante y asignación de la CCC_{95} .

Tabla 3.3. Propiedades de algunos alcoholes utilizados como espumantes (Zhang, Nasset, Rao, & Finch, 2012).

Alcohol	HLB	MW (g mol⁻¹)	CCC₉₅ (ppm)
1-propanol	7,48	60	236,35
1-butanol	7	74	63,07
1-pentanol	6,53	88	25,03
1-hexanol	6,05	102	11,03
1-heptanol	5,58	116	8,06
1-octanol	5,1	130	8,07

3.6. Coalescencia de burbujas

Dependiendo del tiempo de contacto, la velocidad de acercamiento y lo cercanas que lleguen a estar una burbuja de otra estas pueden coalescer, esto significa que reducen su superficie total y por tanto la energía libre del sistema. Esta coalescencia se puede prevenir o retardar con la adición de agentes surfactantes.

Se cree que el proceso de coalescencia se produce en tres etapas (Chaudhari & Hofmann, 1994):

1. Primero se da lugar al acercamiento de dos burbujas y la consecuente formación de un film entre ambas burbujas. El espesor típico de este film está entre 1 y 10 μm . Esta etapa está controlada por la hidrodinámica que existe en el seno de la fase líquida.
2. Segundo, existe un adelgazamiento del film debido al drenaje del líquido debido a la influencia de varios factores como gravedad, succión debido a fuerzas capilares, tensión superficial y viscosidad. Al llegar a aproximadamente 100 nm las fuerzas de atracción de van der Waals incrementan la velocidad de adelgazamiento mientras que las fuerzas de repulsión de doble capa eléctrica tienden a disminuirla.
3. A medida que el adelgazamiento se aproxima a los 10 nm, el film se rompe dando paso a la coalescencia.

De todas las etapas, se considera que la velocidad del adelgazamiento del film debido al drenaje es la etapa que controla el fenómeno de coalescencia puesto que la velocidad de ruptura es muy rápida. El tiempo de contacto entre las burbujas también es de importancia puesto que prevendría la coalescencia si este tiempo es menor al tiempo requerido para el adelgazamiento del film.

3.7. Coalescencia de burbujas en presencia de electrolitos

El fenómeno de coalescencia se ve retardado en presencia de electrolitos. En el caso del proceso de flotación estos pueden ser añadidos, sin embargo, no hay que olvidar que algunos de estos elementos ya se encuentran en la composición química de algunos minerales y en el agua de mar en cuyo caso abundan iones de cloro, sodio, sulfatos y magnesio.

Marrucci & Nicodemo (1967) postularon que la disminución de coalescencia en presencia de electrolitos se debe a la creación de fuerzas eléctricas de repulsión, y la eficiencia de esta depende de la valencia del ion. En la Figura 3.5 se puede observar tamaños de burbuja para diferentes electrolitos. Se ha sugerido también que el efecto de los electrolitos se debe a un cambio en la viscosidad de la solución (Lessard & Zieminski, 1971), esto debido al hecho de que los iones presentes en el agua cambian la estructura de las moléculas adyacentes a ellos, lo cual permite la categorización según su comportamiento como *makers* (iones con capacidad de ordenar las moléculas de agua que los rodean) y *breakers* (iones con capacidad de perturbar los enlaces puentes de hidrógeno desestabilizando la estructura de las moléculas de agua) (Bernal & Fowler, 1933).

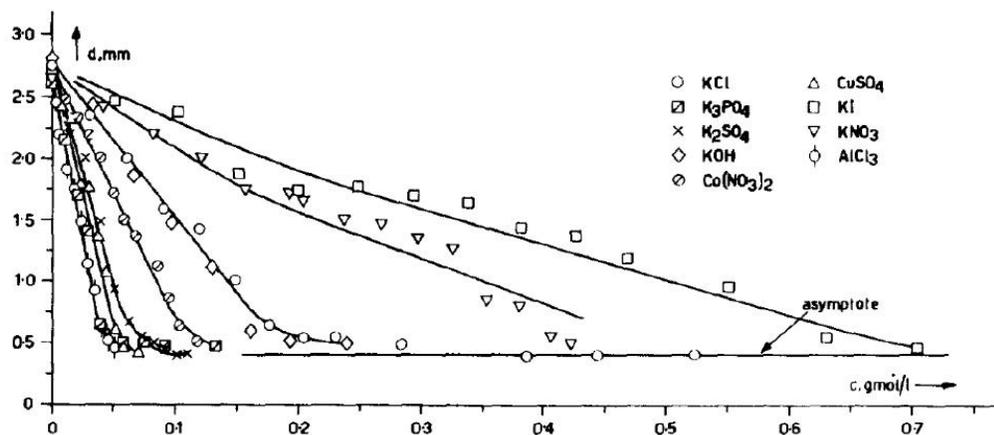


Figura 3.5. Tamaño de burbuja en función de la concentración de sal (Marrucci & Nicodemo, 1967).

De acuerdo a Craig y colaboradores, no todos los electrolitos serían capaces de inhibir el fenómeno de coalescencia (Craig, Ninham, & Pashley, 1993). Existen ciertas combinaciones entre catión y anión que son capaces de inhibir o disminuir la coalescencia y otros que no (Tabla 3.4).

Tabla 3.4. Combinaciones de iones y su efectividad en la prevención de la coalescencia de burbujas (Bournival, Ata, & Jameson, 2017).

Ion	+	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺	H ⁺	(CH ₃)NH ₃ ⁺	(CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺	(CH ₃) ₃ NH ⁺	(CH ₃) ₄ N ⁺
-	α/β	α	α	α	α	α	α	α	β	β	β	β	β
OH ⁻	α		✓	✓					✗				
F ⁻	α		✓										
Cl ⁻	α	✓	✓	✓		✓	✓		✗	✗	✗	✗	✗
Br ⁻	α		✓	✓	✓				✗				✗
I ⁻	α	✓	✓	✓									
NO ₃ ⁻	α	✓	✓	✓			✓		✗				
SO ₄ ²⁻	α	✓	✓	✓		✓			✗				
(COO) ₂ ²⁻	α			✓					✗				
IO ₃ ⁻	α		✓										
ClO ₃ ⁻	β		✗										
ClO ₄ ⁻	β		✗			✗		✗	✓				
CH ₃ COO ⁻	β		✗	✗	✗	✗		✗	✓				✓
SCN ⁻	β		✗					✗					

✓ = coalescence inhibition
 αα, ββ = ✓
 ✗ = no inhibition
 αβ, βα = ✗

En conjunto a lo anterior se ha propuesto que existe una fuerte relación entre la efectividad en la inhibición de la coalescencia y el factor Marangoni $(d\Delta\gamma/dC)^2$ (Christenson & Yaminsky, 1995; Weissenborn & Pugh, 1996), además de proponer que las combinaciones de iones para la inhibición de la coalescencia siguen el criterio de $|d\Delta\gamma/dC| > 1$ (Figura 3.6).

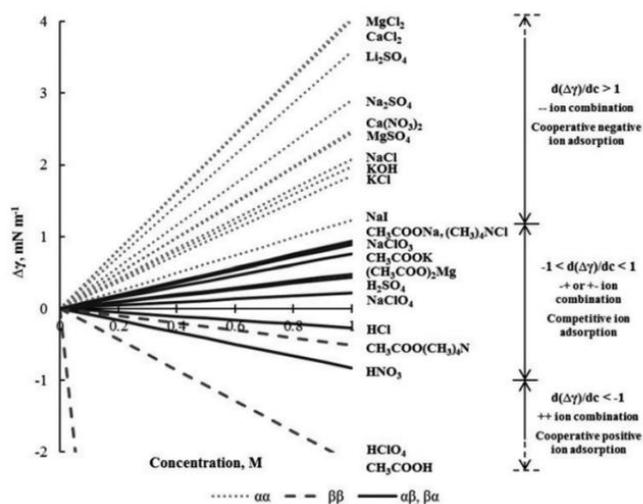


Figura 3.6. Relación entre la pendiente de la tensión superficial versus concentración y la prevención de la coalescencia de burbujas (Bournival et al., 2017).

3.8. Reología superficial.

3.8.1. Módulo de visco-elasticidad superficial

En numerosas aplicaciones prácticas las condiciones de operación son dinámicas, es decir, esto hace importante la idea de estudiar el comportamiento de los surfactantes en condiciones donde existan cambios en la superficie estudiada. En este sentido se ha introducido un parámetro llamado módulo de visco-elasticidad superficial, el cual relaciona un cambio en la tensión superficial respecto de un cambio de área (expansión-compresión) (Kretzschmar & Miller, 1991).

$$E = \frac{d\gamma}{d\ln A} \quad (11)$$

Las deformaciones armónicas sinusoidales son las más utilizadas para perturbar las superficies estudiadas, bajo este tipo de deformaciones se tiene:

$$A(t) = A_0 + \Delta A \sin(\omega t) \quad (12)$$

$$\gamma(t) = \gamma_0 + \Delta \gamma \sin(\omega t + \varphi) \quad (13)$$

donde A es el área superficial de la burbuja, A_0 es el área superficial inicial, ω es la frecuencia de oscilación, t es el tiempo y δ es el ángulo de desfase entre la variación de área superficial y tensión superficial, lo que convierte al módulo de visco-elasticidad en una cantidad compleja, con una parte real (E') conocida como elasticidad superficial y una imaginaria (E'') conocida como viscosidad superficial, ambas dependientes de la frecuencia de deformación (Miller et al., 2014).

$$E = E' + iE'' \quad (14)$$

3.8.2. Métodos de estudio

Existen dos principales métodos de estudio para propiedades reológicas superficiales que hacen uso de gotas y burbujas. La primera técnica se basa en el análisis del perfil de una gota (o burbuja) mientras que la segunda se basa en la medición de la presión capilar (Derkach et al., 2009). Ambas técnicas hacen uso de la relación entre la interfaz curva, la diferencia de presión a través de esta y la tensión interfacial establecida en la ecuación de Laplace. Sin embargo, la forma en que ambas técnicas obtienen la tensión interfacial necesaria para calcular el módulo de visco-elasticidad superficial es diferente. En el caso del análisis de perfil se necesitan generar gotas lo suficientemente grandes (>1 mm) para que estas sean deformadas producto de la gravedad, de esta manera el radio de curvatura varía a lo largo de la interfaz y por ende la presión capilar. Para el caso de presión capilar las gotas estudiadas son lo suficientemente pequeñas para ser poco afectadas debido a la gravedad y así la presión capilar es aproximadamente constante, de esta manera se puede medir la presión capilar directamente desde un sensor de presión.

Un sistema de análisis del perfil típico consta de una celda donde se genera una gota o una burbuja sujeta a un capilar (Figura 3.7 a), esta puede ser una gota pendiente o una burbuja emergente. La gota o burbuja es continuamente registrada a través de una cámara conectada a un computador donde se calcula su tensión superficial. Existe la posibilidad de manipular el área

superficial en función del tiempo y así poder observar la respuesta de la tensión interfacial a perturbaciones controladas del área superficial (Figura 3.7 b).

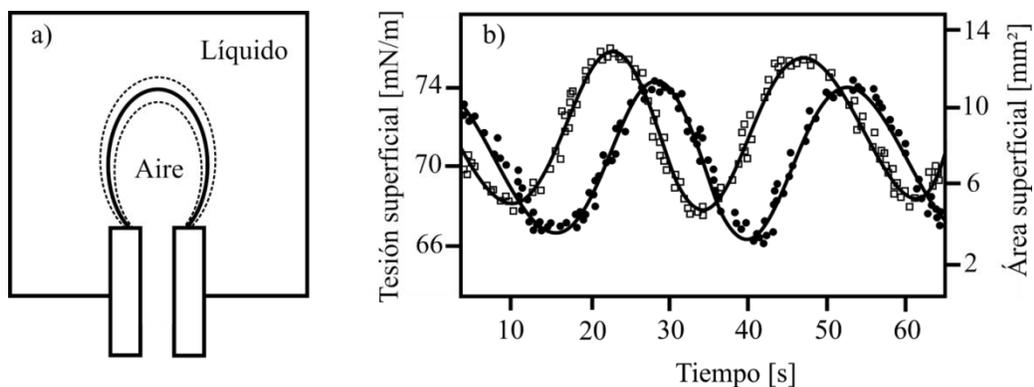


Figura 3.7. a) Representación de la expansión-compresión ejercida sobre la burbuja, b) gráfico que representa las variaciones sinusoidales de área superficial (\square) y tensión superficial (\bullet) en el tiempo.

El sistema de presión capilar se aplica a gotas o burbujas relativamente pequeñas y cerca de la esfericidad, aquí las propiedades reológicas superficiales se conocen a través de la exposición a oscilaciones en el volumen de la gota y la medición de la presión capilar a través de sensores de presión, para esto se utiliza la ecuación de Laplace simplificada:

$$\gamma = \left(\frac{R \cdot P_0}{2} \right) \quad (15)$$

Un sistema típico de presión capilar se compone de dos cámaras conectadas por un tubo capilar donde una de las cámaras posee un sensor de presión y un piezo pistón el cual es utilizado para controlar el volumen de la gota, el radio de la gota se puede obtener a través de la adquisición de imagen mediante una cámara o del volumen de fluido inyectado.

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo general

Evaluar la estabilidad de interfases aire-líquido en soluciones acuosas de espumantes de la familia de los alcoholes con y sin presencia de NaCl y MgCl₂.

4.2 Objetivos específicos

1. Distinguir los efectos dominantes en la estabilidad de interfaces en soluciones acuosas de espumantes de tipo alcohol mediante medidas de tensión superficial, elasticidad superficial, viscosidad superficial, tamaño de burbuja máximo y tiempos de coalescencia.
2. Evaluar el efecto de la presencia de electrolitos de sales NaCl y MgCl₂ en concentración 1 M en soluciones de espumantes de tipo alcohol en medidas de tensión superficial, tamaño de burbuja, tiempos de coalescencia, elasticidad superficial y viscosidad superficial.
3. Analizar los resultados de estabilidad de burbujas en función de propiedades superficiales y tiempo de coalescencia de burbujas.

5. METODOLOGÍA

5.1. Preparación de las soluciones

En las mediciones de tensión superficial, volumen máximo y tiempo de coalescencia se utilizaron los espumantes pentanol, MIBC (Merck), 1-hexanol (Merck) y 1-heptanol (Aldrich), los cuales se prepararon en concentraciones de 0, 10, 20, 50, 100, 200, 500 y 1000 ppm. En las mediciones de reología superficial se usó MIBC y 1-octanol (Merck) en concentraciones de 0, 10, 20, 30, 40, 50, 70 y 100 ppm. Para evaluar el efecto de electrolitos se utilizó NaCl (Merck) y MgCl₂ (Merck) a 1 M. Las soluciones se prepararon en matraces aforados de 100 mL utilizando agua destilada durante todo el proceso. Es importante mencionar que para la medición de soluciones con espumantes, estos se preparaban aproximadamente media hora antes de su utilización, además, con el objetivo de prevenir una contaminación cruzada se designó un matraz único para cada espumante y para cada concentración. Las mediciones se llevaron a cabo a 20 °C utilizando un baño termorregulado (Lauda, Alpha RA8).

5.2. Tensión superficial

El valor registrado corresponde a la tensión superficial de equilibrio, se obtuvo a través de análisis de imagen de una burbuja sujeta a un capilar (Figura 5.1), mediante un tensiómetro óptico (Biolin Scientific, Attension Theta) el cual utiliza la ecuación de Young-Laplace para el cálculo de la tensión superficial. Para esto el tensiómetro óptico cuenta con un sección donde se coloca una cubeta (Hellma Analytix, Optical glass 20 mm) con la solución a estudiar, luego se sumerge un capilar de acero (Biolin Scientific, C210-14 Ø2,1 mm punta plana) por el cual con una aguja de precisión (Hamilton, 1000 µL) se inyecta aire suficiente para generar una burbuja entre de aproximadamente 20 µL, por efectos de cebado es necesario generar y desechar varias burbujas (entre 5 y 10) antes de realizar la medición. El valor promedio de tensión superficial se compone de dos preparaciones diferentes donde en cada una se midió la tensión de equilibrio para tres burbujas diferentes.

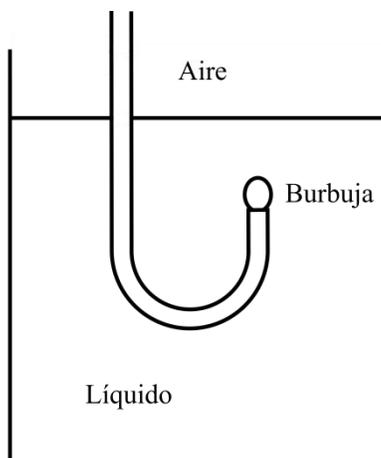


Figura 5.1. Esquema representativo de la generación de una burbuja para las mediciones de tensión superficial, tamaño de burbuja inicial y reología superficial.

5.3. Tamaño de burbuja inicial

Esta definición de tamaño de burbuja inicial corresponde al volumen máximo registrado de una burbuja que emerge y se desprende a través de un capilar sumergido en una solución de espumante (Figura 5.2). La adquisición de estos valores se realizó a través del programa One Attention en conjunto con un tensiómetro óptico. Los valores promedios corresponden a la medición de 5 burbujas diferentes para cada solución.

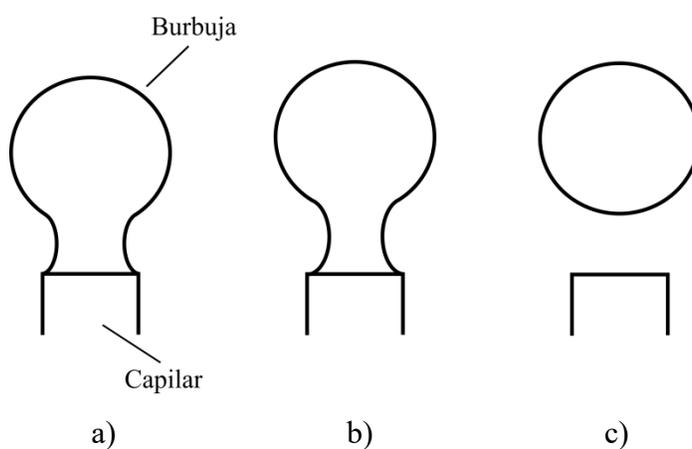


Figura 5.2. Representación del desprendimiento de una burbuja durante la medición de tamaño inicial, a) burbuja emergiendo, b) burbuja en desprendimiento, c) burbuja en ascenso.

5.4. Tiempo de coalescencia

En este ensayo se midió el tiempo que demoran en coalescer dos burbujas inmersas en una solución de espumantes tomando el instante en el cual se colocan en contacto como tiempo inicial. Este ensayo se llevó a cabo en el tensiómetro óptico y fue necesario construir un dispositivo a través de impresora 3D para poder montar un sistema que permitió sujetar dos agujas que estén próximas entre sí y así generar dos burbujas adyacentes. Se realizaron en tres configuraciones distintas: (1) dos agujas verticales una al lado la otra (Figura 5.3 a); (2) dos agujas horizontales una frente a la otra (Figura 5.3 b) y (3) dos agujas verticales una frente a la otra (Figura 5.3 c). El tiempo de coalescencia se obtuvo analizando los fotogramas de la grabación y estableciendo tiempo 0 como el fotograma en el cual se colocan en contacto las burbujas, para este ensayo se utilizó una velocidad de registro de 66 fotogramas por segundo. Los valores promedio de tiempo de coalescencia para cada preparación se componen de 20 eventos de coalescencia, y el valor reportado corresponde al promedio de dos preparaciones para cada solución. Luego de comparar las 3 configuraciones se decidió continuar estudiando el tiempo de coalescencia con la configuración (2) de agujas horizontales.

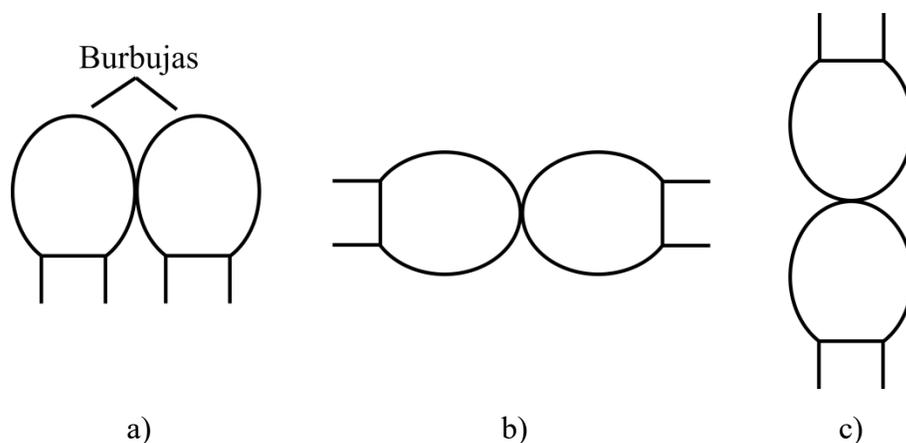


Figura 5.3. Distintas configuraciones utilizadas para medir el tiempo de coalescencia, a) dos agujas verticales una al lado la otra, b) dos agujas horizontales una frente a la otra y c) dos agujas verticales una frente a la otra

5.5. Reología superficial

Para estudiar la reología superficial se utilizó la metodología de análisis de perfil en burbuja oscilante. Para esto se utilizó un tensiómetro óptico acoplado a un módulo (Pulsating Drop Module, PD200) que permite la oscilación del área superficial de la burbuja. El volumen de burbuja utilizado fue de aproximadamente 20 μL . Antes de comenzar con las mediciones es necesario que la burbuja generada alcance la tensión superficial de equilibrio. Las frecuencias utilizadas fueron de 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2 y 5 Hz a una amplitud de 0,4 μL , en un análisis previo se verificó que la amplitud no es una variable que afecte los resultados de reología superficial. Los valores promedio de elasticidad superficial, viscosidad superficial y módulo de visco-elasticidad se componen de tres repeticiones de cada solución donde en cada solución se generaron y midieron tres burbujas diferentes aplicando 5 ciclos para cada frecuencia.

Es necesario indicar que la limpieza de los elementos en contacto con las soluciones debe ser minuciosa puesto que la presencia de algún residuo puede alterar drásticamente los resultados. En este caso se generó un protocolo de limpieza en tres pasos, 1) limpiar con abundante agua potable, 2) limpiar con etanol al 96% y 3) limpiar con agua destilada.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Efecto de sales y espumantes en tensión superficial

La tensión superficial es una propiedad ampliamente usada para estudiar y caracterizar en el campo de interfases, por esta razón surge como la primera propiedad estudiada.

En la Figura 6.1 se muestran los resultados de tensión superficial para distintos espumantes obtenidos mediante tensiometría óptica. Se puede observar que para todos los espumantes existe una disminución en la tensión superficial a medida que aumenta la concentración. Hasta aproximadamente 100 ppm la tensión superficial se mantiene relativamente constante para todos los espumantes excepto por heptanol en cuyo caso lo hace hasta aproximadamente hasta 50 ppm, por sobre estos valores la tensión superficial disminuye de manera acelerada. Además se observa que independientemente de la concentración mientras mayor sea la longitud de la cadena de hidrocarburos en cada espumante mayor será la disminución de tensión superficial.

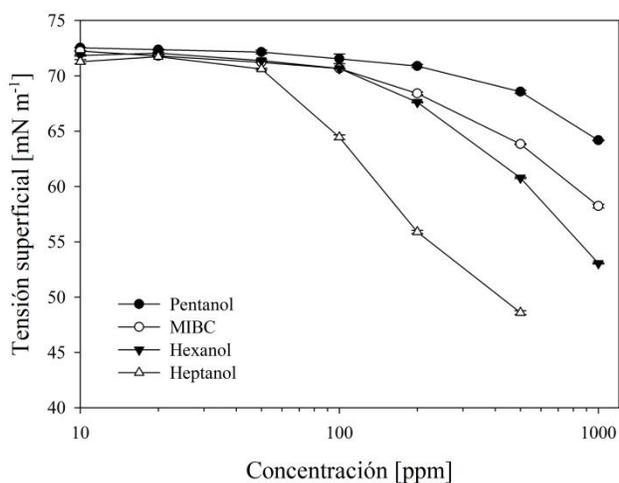


Figura 6.1. Variación de la tensión superficial en presencia de distintas concentraciones de espumantes tipo alcohol.

Para evaluar el efecto de las sales sobre la tensión superficial en la Figura 6.2 se comparan los resultados para MIBC en agua pura y en soluciones acuosas de NaCl 1M y MgCl₂ 1M. Con la presencia de sales la tensión superficial se ve modificada observándose dos regiones, en la primera región, a baja concentración (aproximadamente inferior a 100 ppm) la presencia de sal aumenta la tensión superficial, pero a medida que aumenta la concentración de espumante las curvas de tensión superficial con sales disminuyen aceleradamente la tensión superficial de forma que se intersectan con la curva de MIBC en agua pura. A medida que se incrementa la concentración de espumante la tensión superficial disminuye hasta llegar a un punto en el cual la presencia de sal favorece la disminución de tensión superficial. Este comportamiento de dos regiones es conocido como *surface tension switch point* y ha sido descrito anteriormente por (Janusz S. Laskowski, Cho, & Ding, 2003), quienes estudiaron el comportamiento de la tensión superficial para MIBC en soluciones de salmuera (Figura 6.3) y por (Castro et al., 2013), quien estudió el comportamiento de la tensión superficial para MIBC en soluciones de NaCl a distintas concentraciones (Figura 6.4) y con quien concuerdan los valores de tensión superficial aquí obtenidos.

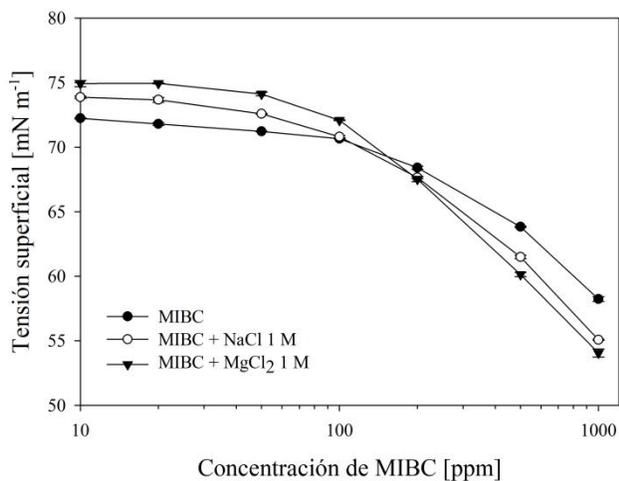


Figura 6.2. Variación de la tensión superficial en soluciones de MIBC con y sin presencia de sales en función de la concentración de espumante.

Al comparar el tipo de sal notamos que la sal divalente, $MgCl_2$, entrega valores de tensión superficial mayores a los de $NaCl$ para las mismas concentraciones de espumante por debajo de los 100 ppm de MIBC. En la medida que aumenta la concentración de espumante la sal divalente genera una mayor disminución de la tensión superficial de modo que sobre los 100 ppm de MIBC la curva de tensión superficial de $MgCl_2$ cae incluso bajo la curva de $NaCl$.

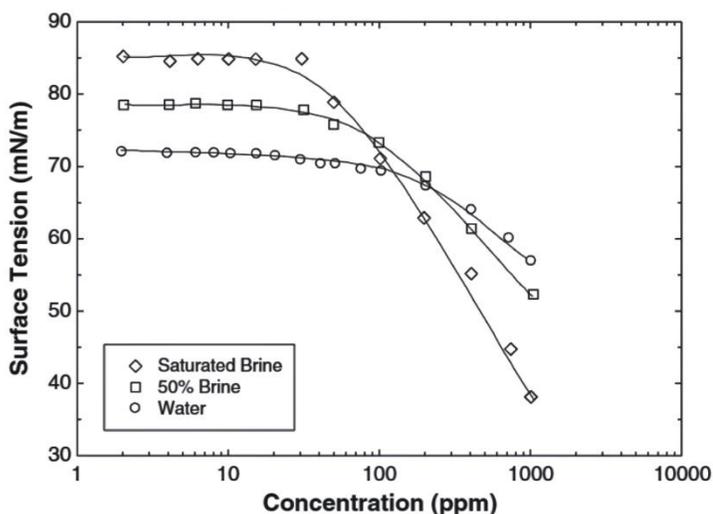


Figura 6.3. Variación de la tensión superficial de MIBC en soluciones de salmuera (Janusz S. Laskowski et al., 2003).

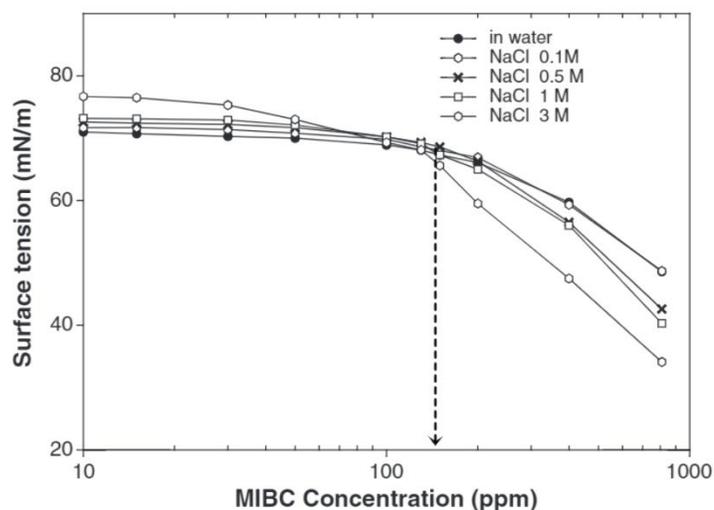


Figura 6.4. Variación de la tensión superficial de MIBC en soluciones con y sin presencia de $NaCl$ a distintas concentraciones (Castro et al., 2013).

6.2. Efecto de espumantes y sales en el tamaño inicial de burbuja.

En la coalescencia de burbujas existen varios fenómenos involucrados, uno de los cuales es el nacimiento de la misma, por este motivo es que se ha estudiado el efecto de espumantes y sales en este fenómeno.

En la figura 6.5 se pueden observar los resultados de tamaño inicial para diferentes espumantes. Se observa que a mayor concentración el tamaño inicial disminuye, además existe menor tamaño de burbuja cuanto más larga la cadena de hidrocarburos del espumante. El tamaño inicial permanece constante y con poca diferencia entre espumante hasta 100 ppm aproximadamente para todos los casos excepto para heptanol el cual acelera su disminución a los 50 ppm aproximadamente. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por (Cho & Laskowski, 2002), quien estudió el tamaño de burbujas en sistemas de uno y múltiples capilares para diferentes espumantes entre ellos MIBC encontrando que en sistemas de un capilar la variación en tamaño es prácticamente nula al menos para concentraciones inferiores a 100-150 ppm.

Los resultados de tamaño inicial para MIBC en agua pura y en presencia de sales se observan en la Figura 6.6, la presencia de sales disminuye el tamaño inicial de burbuja respecto de MIBC en agua pura, además, también existe diferencia en cuanto al tipo de sal utilizada, la sal de $MgCl_2$ logra valores menores de volumen que la sal de $NaCl$ en todo el rango de concentraciones estudiado. Es importante mencionar que la sola presencia de sal disminuye también el tamaño inicial de burbuja, es decir, a concentración 0 ppm de MIBC, los tamaños iniciales de burbuja encontrados son 28,3 μL , 27,9 μL y 27,7 μL en agua pura, $NaCl$ 1 M y $MgCl_2$ 1 M respectivamente. Para igualar los volúmenes resultantes sólo con la adición de $NaCl$ 1 M se necesitarían alrededor de 60, 40, 30 y 25 ppm de pentanol, MIBC, hexanol y heptanol, respectivamente. Además, es destacable notar que la diferencia de volumen entre los tres escenarios es mayor conforme aumenta la concentración de espumante. No obstante, aun cuando la presencia de sal ayuda a disminuir el tamaño inicial de burbuja, la diferencia de tamaño a bajas concentraciones de MIBC aún es poco importante.

Si bien, a grandes concentraciones, el volumen máximo de una burbuja que emerge de un capilar disminuye a medida que se aumenta la concentración de espumante en el medio, a la luz de estos resultados se infiere que existen otros fenómenos involucrados en la disminución del tamaño de burbuja cuando estas se encuentran sistemas más complejos y dinámicos con la

presencia de múltiples burbujas, tanto para surfactantes puros como en presencia de sales. En el caso de surfactantes puros esto se ejemplifica cuando se observa el parámetro de concentración crítica de coalescencia, que para MIBC es aproximadamente entre 9 y 11 ppm (Cho & Laskowski, 2002; Finch, Nasset, & Acuña, 2008). Sin embargo, a estas concentraciones la disminución en el volumen máximo de burbuja es despreciable. En el caso de sistemas con presencia de sales es interesante observar los resultados obtenidos por (Castro et al., 2013) (Figura 6.7) quien estudió el tamaño de burbujas (en sistema de múltiples capilares) para soluciones de MIBC en presencia de NaCl a diferentes concentraciones, se puede apreciar que a bajas concentraciones (<10 ppm) la adición de NaCl genera una reducción de tamaño importante. La comparación de estos resultados muestran que el tamaño de burbuja no se encuentra dominado por el tamaño de burbuja inicial con el que emerge desde los capilares sino que serían otros los efectos que determinan el tamaño de burbuja en sistemas con múltiples burbujas como por ejemplo colisiones, coalescencia y rupturas.

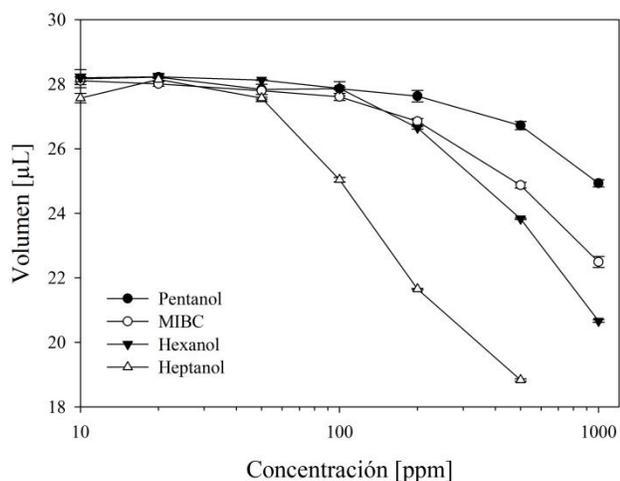


Figura 6.5. Variación del tamaño inicial de burbuja en función de la concentración de espumante.

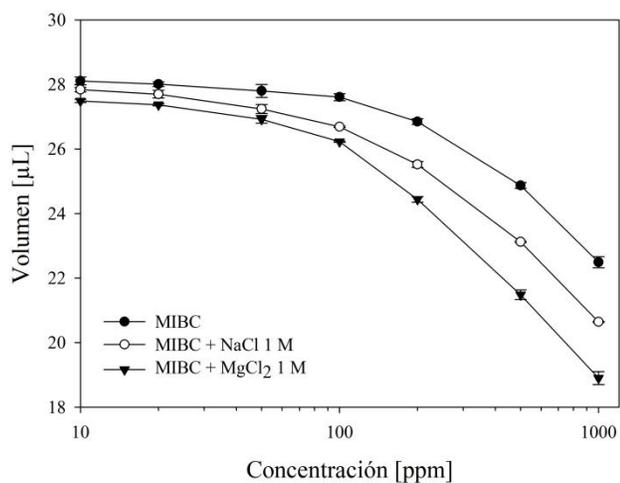


Figura 6.6. Variación del tamaño inicial de burbuja para MIBC en soluciones con y sin presencia de sales en función de la concentración de espumante.

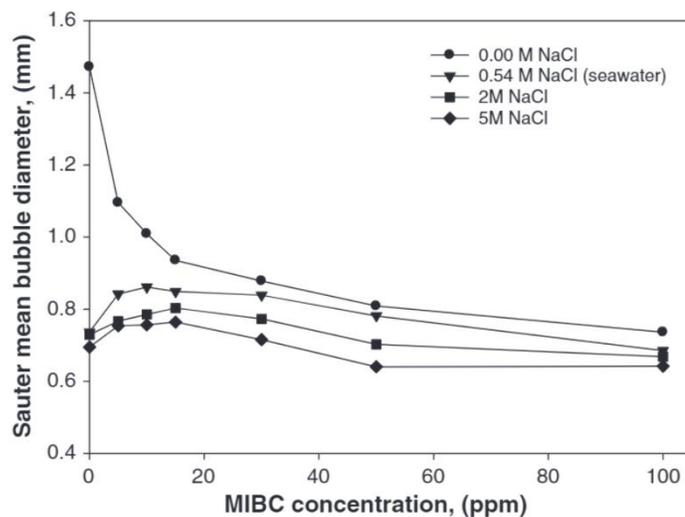


Figura 6.7. Comportamiento del tamaño de burbuja en función de la concentración de MIBC en presencia de NaCl a diferentes concentraciones (Castro et al., 2013).

6.3. Efecto de sales y espumantes en el tiempo de coalescencia

En la Figura 6.8 se muestran los resultados de tiempo de coalescencia para MIBC en las tres configuraciones estudiadas. Independiente del sistema estudiado el tiempo de coalescencia sigue la misma tendencia, este aumenta rápidamente a medida que se incrementa la concentración de espumante hasta alcanzar un valor en el cual permanece relativamente constante, para el caso de MIBC en agua pura, este valor es aproximadamente 11 s a 1000 ppm.

Los resultados de tiempo de coalescencia para los espumantes estudiados se muestran en la Figura 6.9 donde se puede observar un comportamiento similar a lo obtenido con MIBC, el tiempo de coalescencia aumenta de manera rápida a bajas concentraciones excepto para 1-pentanol. Así el tiempo de coalescencia se ve afectado tanto por la concentración como por el tipo de espumante, en este caso los mayores tiempos de coalescencia lo obtiene el 1-octanol, a 50 ppm los tiempos de coalescencia son de 0,7; 3,3; 4,1; 15,6 y 22,7 segundos para 1-pentanol, MIBC , 1-hexanol, 1-heptanol y 1-octanol respectivamente.

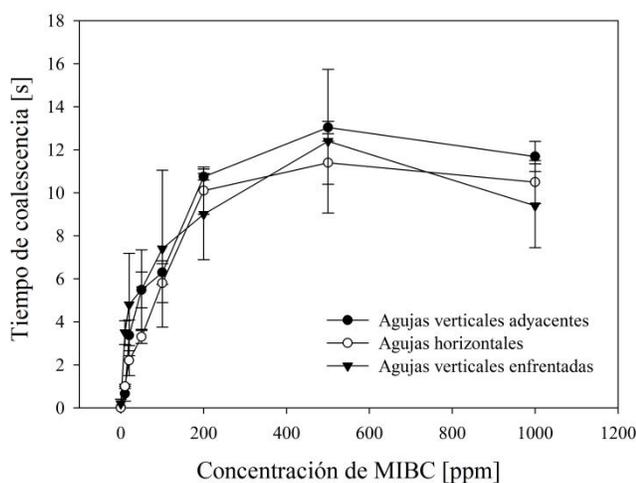


Figura 6.8. Tiempos de coalescencia para soluciones de MIBC bajo distintas configuraciones de contacto entre las burbujas versus concentración de espumante.

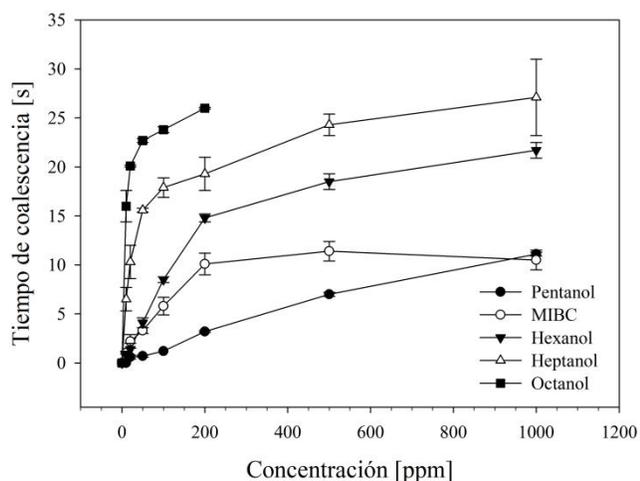


Figura 6.9. Tiempos de coalescencia para soluciones de espumante en función de la concentración.

De igual manera que en el caso de los espumantes, se estudió el tiempo de coalescencia para el caso de soluciones de MIBC en presencia de sales, los resultados se muestran en la Figura 6.10, se puede observar que el tiempo de coalescencia aumenta con la adición de las sales, así como con el tipo de sal añadida.

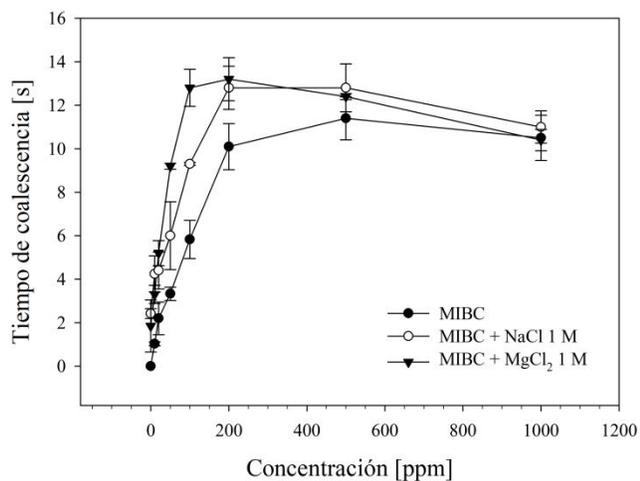


Figura 6.10. Tiempos de coalescencia para soluciones de MIBC con y sin presencia de sales en función de la concentración de espumante.

Es importante señalar que se han realizado estudios con anterioridad, uno de ellos por (Bournival, Pugh, & Ata, 2012), quienes estudiaron el tiempo de coalescencia para soluciones de MIBC y NaCl por separado, observando que a iguales concentraciones se obtienen mayores tiempos de coalescencia para MIBC, además observó que solo es necesario una pequeña variación en la tensión superficial para aumentar el tiempo de coalescencia. Si bien el sistema utilizado por (Bournival et al., 2012) es distinto al de estudio, estos se basan en el mismo principio, el cual es colocar dos burbujas en contacto de manera controlada. En el caso del trabajo de Bournival et al., (2012) se colocan dos capilares de forma vertical por los cuales aparecen dos burbujas de tamaño controlado, luego uno de estos capilares se mueve de forma horizontal haciendo que ambas burbujas entren en contacto a una cierta velocidad. En la Figura 6.11 se muestra una comparación entre los tiempos de coalescencia obtenidos en este trabajo y los tiempos de coalescencia obtenidos por Bournival et al., (2012). Se observa que aun cuando los tiempos obtenidos en este trabajo son mayores, estos siguen la misma tendencia, esto es, un aumento lineal en primera instancia hasta llegar a un valor constante en ambos casos alrededor de los 200 ppm.

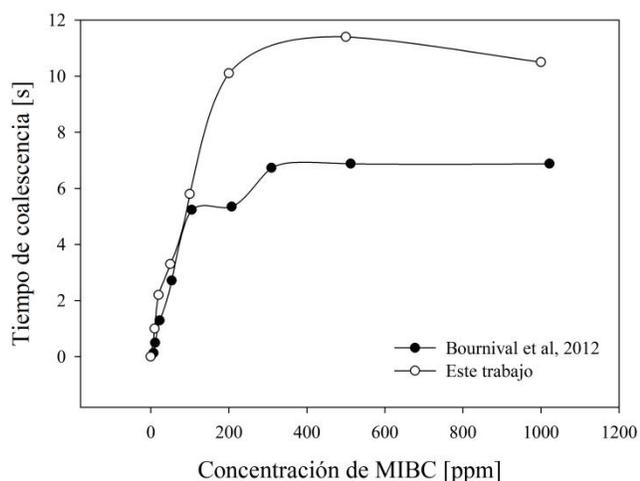


Figura 6.11. Comparación entre los tiempos de coalescencia para soluciones de MIBC sin presencia de sal obtenidos por este trabajo y los obtenidos por (Bournival et al., 2012)

6.4. Propiedades interfaciales dinámicas

Se ha intentado encontrar una relación directa entre la estabilidad de interfases y películas de líquido con las propiedades reológicas superficiales, pero no se ha podido establecer una relación general que agrupe a diferentes tipos de surfactantes (Georgieva, Cagna, & Langevin, 2009) sumado a la dependencia de estas propiedades con la frecuencia, concentración y fenómenos intrínsecos asociados al sistema estudiado (Liggieri & Miller, 2010; Wantke & Fruhner, 2001).

En este trabajo hemos evaluado los módulos de elasticidad y viscosidad superficial de diversos espumantes del grupo de los alcoholes, encontrando resultados distintos dependiendo del largo de la cadena de los alcoholes evaluados. Mientras pentanol, MIBC y hexanol muestran valores menores a 1 mN/m tanto de elasticidad superficial como de viscosidad superficial (resultados no mostrados), octanol presenta los valores más altos.

En las Figuras 6.12, 6.13 y 6.14 se muestran los resultados de elasticidad superficial, viscosidad superficial y módulo de visco-elasticidad superficial para soluciones de 1-octanol. Se observa que tanto la elasticidad como la viscosidad superficial (y en consecuencia el módulo de visco-elasticidad superficial) poseen un comportamiento similar, a bajas concentraciones estas propiedades aumentan a medida que lo hace la concentración, sin embargo, alrededor de 50 ppm estas comienzan a decaer de manera lenta. Se puede observar también, la dependencia de estas propiedades con la frecuencia, se observa que a mayor frecuencia mayor la elasticidad superficial, la viscosidad superficial y el módulo de visco-elasticidad superficial. Es importante notar que a igual concentración y frecuencia los valores de elasticidad superficial son mayores que los de viscosidad superficial, esto significa que el sistema tiene un carácter predominantemente elástico.

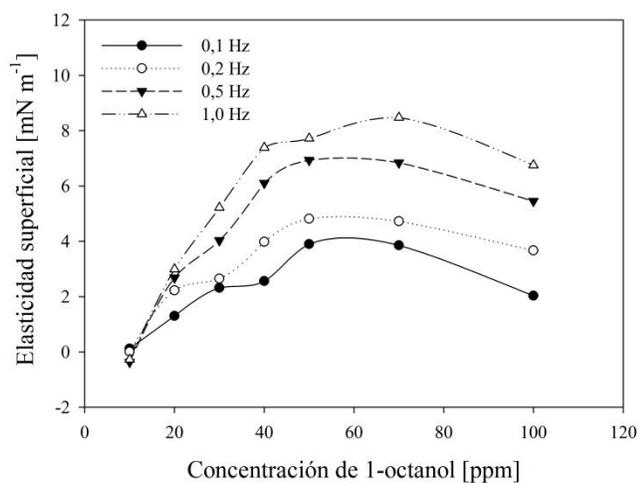


Figura 6.12. Comportamiento de la elasticidad superficial en función de la concentración de espumante para soluciones de 1-octanol a diferentes frecuencias.

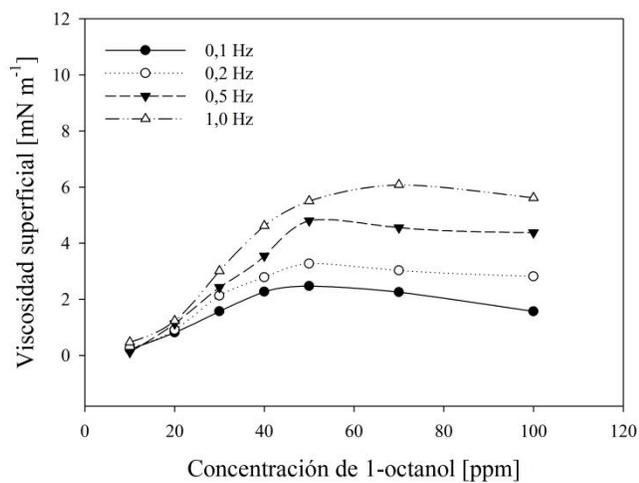


Figura 6.13. Comportamiento de la viscosidad superficial en función de la concentración de espumante para soluciones de 1-octanol a diferentes frecuencias.

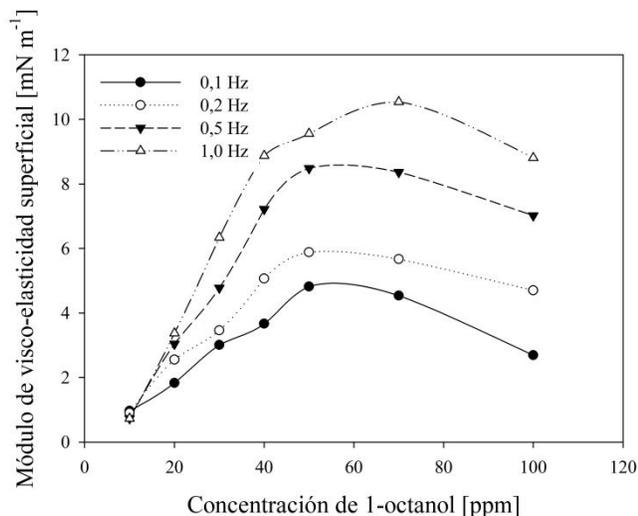


Figura 6.14. Comportamiento del módulo de visco-elasticidad superficial en función de la concentración de espumante para soluciones de 1-octanol a diferentes frecuencias.

En las Figuras 6.15, 6.16 y 6.17 se muestran los resultados de elasticidad, viscosidad y módulo de visco-elasticidad superficial respectivamente para soluciones de 1-octanol con y sin presencia de sales en función de la concentración de 1-octanol, estos resultados fueron obtenidos para una frecuencia de 0,5 Hz.

El comportamiento general de la elasticidad superficial es complejo de describir, sin embargo, con y sin presencia de sal, la elasticidad superficial aumenta a bajas concentraciones hasta llegar a un máximo que difiere según la presencia y el tipo de sal, para luego disminuir. La presencia de estos máximos se ha descrito anteriormente, atribuyendo este efecto a la reorientación y compresión de las moléculas surfactantes (Fainerman et al., 2009). La presencia de sal, marca una diferencia importante en los resultados de elasticidad superficial, esta diferencia es mayor a bajas concentraciones de espumante, a 20 ppm de 1-octanol los valores de elasticidad superficial son $2,6 \text{ mN m}^{-1}$ sin presencia de sal, y $10,4 \text{ mN m}^{-1}$ en presencia de $\text{NaCl } 1 \text{ M}$ y $16,2 \text{ mN m}^{-1}$ en presencia de $\text{MgCl}_2 \text{ } 1 \text{ M}$. Es interesante observar que con surfactantes de mayor peso molecular se obtienen valores superiores de elasticidad superficial, es el caso del surfactante Silwet-L77 (un surfactante de 610 g mol^{-1} de peso molecular) que a 20 ppm y 0,5 Hz es de aproximadamente 40 mN m^{-1} (Fu Han, Chen, Zhou, & Xu, 2012) y un surfactante Gemini trisiloxano con estructura basada en glucosamida (de peso molecular 1174 g mol^{-1}) que a 17,6 ppm y 0,5 Hz se obtiene

aproximadamente 76 mN m^{-1} (F. Han, Wang, Song, Zhou, & Xu, 2012), esto hace suponer que pudiera existir una relación entre la elasticidad superficial y el peso molecular.

De manera similar la viscosidad superficial también se ve afectada por la presencia de sal y con la concentración de 1-octanol, se observa que con la sal divalente MgCl_2 se obtienen valores mayores que con la sal monovalente NaCl y a su vez con esta última se obtienen mayores valores que solo con 1-octanol en solución. Para esta propiedad el comportamiento general es más claro, a bajas concentraciones se produce un aumento conforme aumenta la concentración hasta llegar a un valor constante que difiere según la presencia y el tipo de sal. Es importante señalar que en presencia de sales los valores de viscosidad superficial se mantienen por debajo de los valores de elasticidad superficial por tanto el sistema mantiene su carácter predominantemente elástico.

El módulo de visco-elasticidad superficial sigue un comportamiento similar a la elasticidad superficial, esto es, aumenta hasta alcanzar un máximo para luego decaer levemente. A una concentración de 20 ppm de octanol el modulo de visco-elasticidad superficial es de: $3,0 \text{ mN m}^{-1}$ sin presencia de sal, $11,9 \text{ mN m}^{-1}$ en presencia de NaCl 1 M y $17,9 \text{ mN m}^{-1}$ en presencia de MgCl_2 1 M.

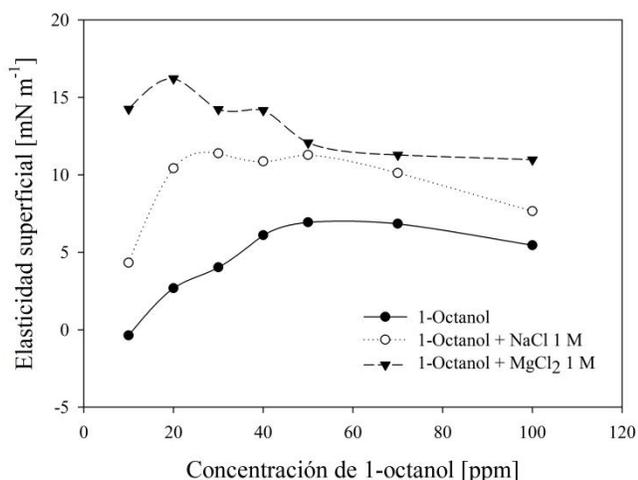


Figura 6.15. Comportamiento de la elasticidad superficial en función de la concentración de espumante para soluciones de 1-octanol con y sin presencia de sales.

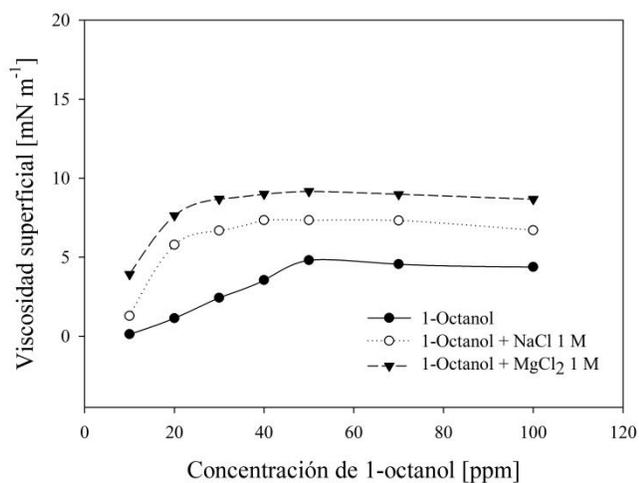


Figura 6.16. Comportamiento de la viscosidad superficial en función de la concentración de espumante para soluciones de 1-octanol con y sin presencia de sales

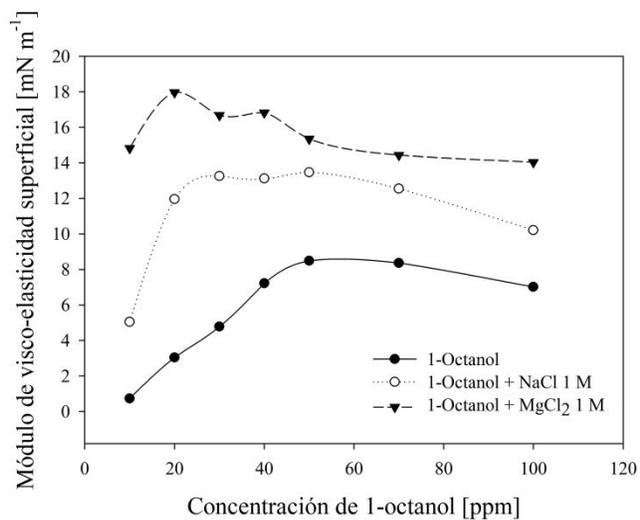


Figura 6.17. Comportamiento del módulo de visco-elastividad superficial en función de la concentración de espumante para soluciones de 1-octanol con y sin presencia de sales.

Desde que los resultados para 1-pentanol, MIBC, 1-hexanol y 1-heptanol muestran valores muy bajos de elasticidad y viscosidad superficial, hace pensar que puede existir una relación entre elasticidad y viscosidad superficial y el peso molecular de los surfactantes, además según nuestros resultados también se podría establecer una relación entre elasticidad y viscosidad superficial y el tiempo de coalescencia, puesto que al menos hasta aproximadamente los 100 ppm, se da que a mayor elasticidad y viscosidad se tiene mayor tiempo de coalescencia.

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1 Conclusiones

Mediante diferentes técnicas se ha tratado de distinguir los efectos que dominan la estabilidad relacionada a la coalescencia de burbujas (y por ende el tamaño de estas), además de evaluar los efectos de la presencia de sales en este fenómeno.

De los resultados obtenidos en esta investigación se ha encontrado que los efectos relacionados al tamaño de burbuja están asociados más bien a la coalescencia que a la propia generación de la misma, al menos, para una concentración inferior a 100 ppm para todos los espumantes estudiados, dado que los efectos en tensión superficial son menores. En este rango de concentración el tiempo de coalescencia aumenta de manera rápida con el aumento de la concentración, lo que en la práctica quiere decir que para que ocurra coalescencia y el tamaño de las burbujas aumente, el tiempo de contacto entre dos burbujas que colisionan debe ser mayor. En otras palabras, mayores tiempos de coalescencia equivalen a menores tamaños de burbujas.

En presencia de sales NaCl y MgCl₂ el tiempo de coalescencia aumenta, lo que demuestra el efecto positivo que tiene la presencia de estas sales, al menos, en cuanto a la obtención de tamaños de burbujas más pequeños, por lo tanto la presencia de electrolitos sería un aporte en el proceso de flotación, sin embargo, no se deben descartar otras posibles interacciones de estos electrolitos con los demás elementos presentes como los minerales. Como técnica, el tiempo de coalescencia muestra ser un método efectivo para caracterizar espumantes y anticipar su desempeño en procesos como el de flotación.

En cuanto a la elasticidad y viscosidad superficial, se infiere la existencia de una relación entre estas propiedades y la estabilidad de las burbujas por cuanto se obtienen mayores valores tanto de tiempos de coalescencia como de elasticidad y viscosidad superficial cuando se aumenta la concentración de espumante hasta los 100 ppm y en presencia de sales, sin embargo, no es posible detallar una relación directa debido al comportamiento complejo de las propiedades de reología superficial.

7.2 Recomendaciones

Se recomienda seguir estudiando la estabilidad de burbujas desde propiedades como tensión superficial dinámica, adsorción, coeficientes de difusión, en conjunto con simulación molecular para observar posibles cambios en la orientación de las moléculas en la superficie especialmente en presencia de sales, con el propósito de aportar en la explicación de sus efectos en la coalescencia.

Si bien, se ha encontrado que la presencia de sales modifica los valores de elasticidad y viscosidad superficial, una de las motivaciones de este trabajo está relacionada con el uso y efectos que pudiera producir el agua de mar en la industria de la minería, en este sentido se recomienda evaluar las diferentes propiedades superficiales en soluciones con agua de mar.

8. REFERENCIAS

- Bernal, J. D., & Fowler, R. H. (1933). A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. *The Journal of Chemical Physics*, 1(8), 515–548.
- Bournival, G., Ata, S., & Jameson, G. J. (2017). Bubble and Froth Stabilizing Agents in Froth Flotation. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 38(6), 366–387.
- Bournival, G., Pugh, R. J., & Ata, S. (2012). Examination of NaCl and MIBC as bubble coalescence inhibitor in relation to froth flotation. *Minerals Engineering*, 25(1), 47-53.
- Castro, S., Miranda, C., Toledo, P., & Laskowski, J. S. (2013). Effect of frothers on bubble coalescence and foaming in electrolyte solutions and seawater. *International Journal of Mineral Processing*, 124, 8-14.
- Chaudhari, R. V., & Hofmann, H. (1994). Coalescence of gas bubbles in liquids. *Reviews in Chemical Engineering*, 10(2), 131–190.
- Cho, Y. S., & Laskowski, J. S. (2002). Effect of flotation frothers on bubble size and foam stability. *International Journal of Mineral Processing*, 64(2-3), 69-80.
- Christenson, H. K., & Yaminsky, V. V. (1995). Solute effects on bubble coalescence. *Journal of Physical Chemistry*, 99(25), 10420.
- Cisternas, L. A., & Gálvez, E. D. (2018). The use of seawater in mining. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 39(1), 18–33.
- Craig, V. S. J., Ninham, B. W., & Pashley, R. M. (1993). The effect of electrolytes on bubble coalescence in water. *Journal of Physical Chemistry*, 97(39), 10192–10197.
- Derkach, S. R., Krägel, J., & Miller, R. (2009). Methods of measuring rheological properties of interfacial layers (Experimental methods of 2D rheology). *Colloid Journal*, 71(1), 1–17.
- Fainerman, V. B., Aksenenko, E. V., Lylyk, S. V., Makievski, A. V., Ravera, F., Petkov, J. T., ... Miller, R. (2009). Adsorption layer characteristics of Triton surfactants: 3. Dilational viscoelasticity. *Physicochemical and Engineering Aspects*, 334(1–3), 16–21.
- Finch, J. A., Nasset, J. E., & Acuña, C. (2008). Role of frother on bubble production and

- behaviour in flotation. *Minerals Engineering*, 21(12–14), 949–957.
- Georgieva, D., Cagna, A., & Langevin, D. (2009). Link between surface elasticity and foam stability. *Soft Matter*, 5(10), 2063–2071.
- Gorain, B. K., Franzidis, J. P., & Manlapig, E. V. (1996). Studies on impeller type, impeller speed and air flow rate in an industrial scale flotation cell. Part 3: Effect on superficial gas velocity. *Minerals Engineering*, 9(6), 639–654.
- Gorain, B. K., Franzidis, J. P., & Manlapig, E. V. (1997). Studies on impeller type, impeller speed and air flow rate in an industrial scale flotation cell. Part 4: Effect of bubble surface area flux on scale flotation performance. *Minerals Engineering*, 10(4), 367–379.
- Hall, S. B., Bermel, M. S., Ko, Y. T., Palmer, H. J., Enhorning, G., & Notter, R. H. (1993). Approximations in the measurement of surface tension on the oscillating bubble surfactometer. *Journal of Applied Physiology*, 75(1), 468–477.
- Han, F., Wang, P., Song, J., Zhou, Y., & Xu, B. (2012). A Surface Rheological Study of a Glucosamide-Based Trisiloxane Gemini Surfactant at the Air/Water Interface. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 33(12), 1708–1714.
- Han, Fu, Chen, Y., Zhou, Y., & Xu, B. (2012). A Surface Rheological Study of Silwet L-77 Surfactant at the Air/Water Interface. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 33(3), 396–402.
- Jeldres, R. I., Forbes, L., & Cisternas, L. A. (2016). Effect of Seawater on Sulfide Ore Flotation: A Review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 37(6), 369–384.
- Keitel, G., & Onken, U. (1982). Inhibition of bubble coalescence by solutes in air/water dispersions. *Chemical Engineering Science*, 37(11), 1635-1638.
- Kowalczyk, P. B. (2013). Determination of critical coalescence concentration and bubble size for surfactants used as flotation frothers. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(33), 11752–11757.
- Kretschmar, G., & Miller, R. (1991). Dynamic properties of adsorption layers of amphiphilic substances at fluid interfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 36, 65-124.
- Laskowski, J. S., Castro, S., & Gutierrez, L. (2019). Flotation in Seawater. *Mining, Metallurgy*

and Exploration, 36(1), 89–98.

- Laskowski, Janusz S., Cho, Y. S., & Ding, K. (2003). Effect of frothers on bubble size and foam stability in potash ore flotation systems. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 81(1), 63–69.
- Lessard, R. R., & Zieminski, S. A. (1971). Bubble Coalescence and Gas Transfer in Aqueous Electrolytic Solutions. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 10(2), 260–269.
- Liggieri, L., & Miller, R. (2010). Relaxation of surfactants adsorption layers at liquid interfaces. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 15(4), 256–263.
- Lu, S., Pugh, R. J., & Forssberg, E. (2005). *Interfacial separation of particles*. Elsevier.
- Marrucci, G., & Nicodemo, L. (1967). Coalescence of gas bubbles in aqueous solutions of inorganic electrolytes. *Chemical Engineering Science*, 22(9), 1257-1265.
- Miller, R., Ferri, J. K., Javadi, A., Krägel, J., Mucic, N., & Wüstneck, R. (2014). Rheology of interfacial layers. *Colloid and Polymer Science*, 288(9), 937–950.
- Montes, C., & Cantallopis, J. (2019). *Consumo de agua en la minería del cobre al 2018*.
- Mu, Y., & Peng, Y. (2019). The effect of saline water on copper activation of pyrite in chalcopyrite flotation. *Minerals Engineering*, 131, 336-341.
- Rao, S. R. (2004). *Surface chemistry of froth flotation: Volume 1: Fundamentals*. Springer Science & Business Media.
- Ravera, F., Loglio, G., & Kovalchuk, V. I. (2010). Interfacial dilational rheology by oscillating bubble/drop methods. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 15(4), 217–228.
- Sagert, N. H., & Quinn, M. J. (1978). The coalescence of gas bubbles in dilute aqueous solutions. *Chemical Engineering Science*, 33(8), 1087–1095.
- Schramm, L. L. (2014). *Emulsions, foams, suspensions, and aerosols: microscience and applications* (2nd Edition). John Wiley & Sons.
- United Nations Educational, S. and C. O. (2019). *The United Nations World Water Development Report 2019: Leaving No One Behind*.
- Wang, B., & Peng, Y. (2014). The effect of saline water on mineral flotation - A critical review.

Minerals Engineering, 66, 13-24.

Wantke, K. D., & Fruhner, H. (2001). Determination of surface dilational viscosity using the oscillating bubble method. *Journal of Colloid and Interface Science*, 237(2), 185–199.

Weissenborn, P. K., & Pugh, R. J. (1996). Surface tension of aqueous solutions of electrolytes: Relationship with ion hydration, oxygen solubility, and bubble coalescence. *Journal of Colloid and Interface Science*, 184(2), 550–563.

Wills, B. A., & Napier-Munn, T. (2006). *Will's mineral processing technology: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery*. Elsevier Science and Technology.

Yang, Y. M., & Maa, J. R. (1984). Bubble coalescence in dilute surfactant solutions. *Journal of Colloid And Interface Science*, 98(1), 120-125.

Zhang, W., Nasset, J. E., Rao, R., & Finch, J. A. (2012). Characterizing frothers through critical coalescence concentration (CCC)95-hydrophile-lipophile balance (HLB) relationship. *Minerals*, 2(3), 208–227.