

Tecno Lógicas

ISSN 0123-7799

Vol. 18, No. 35, pp. 71-81

Julio-diciembre de 2015

TecnoLógicas

Estudio de la hidrofobicidad de la caolinita de La Unión, Antioquia

Hydrophobicity study of kaolinite from La Unión, Antioquia

Liliana M. Usuga-Manco¹, Alejandro López-Valdivieso² y Moisés O. Bustamante-Rúa³

Recibido: 04 de marzo de 2015,

Aceptado: 11 de mayo de 2015

Cómo citar / How to cite

L. M. Usuga-Manco, A. López-Valdivieso y M. O. Bustamante-Rúa, "Estudio de la hidrofobicidad de la caolinita de La Unión, Antioquia", *Tecno Lógicas*, vol. 18, no. 35, pp. 71-81, 2015.

-
- 1 Ph.D.(c) en Ingeniería - Ciencia y Tecnología de Materiales, Departamento de Materiales y Minerales, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín-Colombia, lmusugam@unal.edu.co
 - 2 Ph.D. en Ciencias de Materiales e Ingeniería de Minerales, Facultad de Ingeniería, Instituto de Metalurgia Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí-México, alopez@uaslp.mx
 - 3 Ph.D. en Ciencias de la Ingeniería, Departamento de Materiales y Minerales, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín-Colombia, mobustam@unal.edu.co

© Copyright 2015 por autores y Tecno Lógicas
Este trabajo está licenciado bajo una Licencia Internacional Creative Commons Atribución (CC BY)



Resumen

En este artículo se proponen tres metodologías para convertir la superficie hidrófila de la caolinita en una superficie hidrófoba, condición requerida para recuperar este mineral mediante el proceso de flotación espumante. A partir del conocimiento del comportamiento anisotrópico, potencial zeta y propiedades eléctricas superficiales complejas de la caolinita, se aplicaron tres tratamientos de química de superficies a la caolinita, basados en el empleo de colectores aniónicos que interactúan y se adsorben sobre la superficie del mineral, provocando un aumento en el ángulo de contacto y por tanto aumentado la hidrofobicidad de la caolinita. Las metodologías propuestas fueron interacciones de partículas de caolinita con: soluciones de dodecil sulfato de sodio de concentración $1 \times 10^{-3} \text{M}$, $1 \times 10^{-4} \text{M}$, $1 \times 10^{-5} \text{M}$; soluciones de dodecil sulfato de sodio $1 \times 10^{-3} \text{M}$, $1 \times 10^{-4} \text{M}$, $1 \times 10^{-5} \text{M}$ con posterior interacción con emulsiones de queroseno 127000 ppm; y soluciones de ácido oleico $1 \times 10^{-3} \text{M}$, $1 \times 10^{-4} \text{M}$, $1 \times 10^{-5} \text{M}$ cada uno de ellos con un tiempo total de interacción de 5 min. Los resultados experimentales mediante potencial zeta y ángulo de contacto de la caolinita, antes y después de aplicar los tratamientos químicos, permitieron concluir que mientras mayor es la longitud de la cadena del colector y la concentración del mismo se obtiene un mayor ángulo de contacto y por tanto una superficie (borde o cara) más hidrófoba. Para optimizar, controlar y comprender este fenómeno de interacción sólido-líquido se sugiere determinar el porcentaje de hidrofobización y el mecanismo de hidrofobización de caolinita con ácido oleico, colector de cadena hidrocarbonada más larga.

Palabras clave

Ángulo de contacto, caolinita, ácido oleico, dodecil sulfato de sodio, hidrófobo.

Abstract

In this research three methodologies to convert the hydrophilic surface of kaolinite into a hydrophobic surface are proposed, this condition is required to recover this mineral by means of froth flotation. Taking into account the anisotropy, zeta potential and complex surface electrical properties of the kaolinite, three surface chemical treatments based on the interacting and absorption of anionic collectors onto the mineral surface, causing an increase in the contact angle and thus increased hydrophobicity of kaolinite were applied. The methodologies proposed were interactions of kaolinite particles with: sodium dodecyl sulfate solutions with concentration $1 \times 10^{-3} \text{M}$, $1 \times 10^{-4} \text{M}$, $1 \times 10^{-5} \text{M}$; sodium dodecyl sulfate solutions $1 \times 10^{-3} \text{M}$, $1 \times 10^{-4} \text{M}$, $1 \times 10^{-5} \text{M}$ with further interaction with kerosene solutions 127000 ppm; and oleic acid solutions $1 \times 10^{-3} \text{M}$, $1 \times 10^{-4} \text{M}$, $1 \times 10^{-5} \text{M}$, each one with a five minutes of interaction. The experimental results obtained by zeta potential and contact angle of the kaolinite before and after applying chemical treatments indicate that larger the chain length of the collector and its concentration, bigger the contact angle and so, more hydrophobic the surface (edge or face). In order to optimize, control and understand this solid-liquid interaction phenomenon is suggested to find out about the hydrophobization mechanism of kaolinite with oleic acid and its percentage of hydrophobization.

Keywords

Contact angle, kaolinite, oleic acid, sodium dodecyl sulfate, hydrophobic.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, en Colombia, la recuperación de caolinita se lleva a cabo mediante las siguientes operaciones unitarias: trituración, molienda, clasificación mediante hidrociclones, decantación, cribado en húmedo y secado, lo cual ha llevado a obtener un producto con medianos niveles de coloración, baja recuperación en peso y un consumo excesivo de agua en los hidrociclones.

Actualmente, industrias como la del papel, pinturas y cerámicas exigen caolines más blancos y puros [1], motivo por el cual se ha investigado y propuesto la combinación de tecnologías basadas en fenómenos fisicoquímicos superficiales entre el mineral y una solución acuosa, como: floculación y/o coagulación selectiva, flotación espumante directa o aglomeración selectiva [2], [3]. Sin embargo, el proceso de recuperación de caolinita mediante dichas tecnologías sigue siendo un reto para la industria debido a diversos factores, tales como: la anisotropía de la caolinita, es decir, la composición química diferente que presenta esta partícula en los planos basales de su estructura cristalina y en los bordes de la misma. Este hecho hace que una partícula de caolinita tenga diferente tipo de interacciones (hidrófobas o hidrófilas) en medio acuoso y con los reactivos de flotación, y como consecuencia de ello los índices de recuperación no son los deseados; y las propiedades eléctricas superficiales de la caolinita son altamente complejas debido a la anisotropía de la partícula, su capacidad de intercambio catiónico, la topografía de la superficie, el crecimiento no homogéneo en altitud y longitud de las láminas de caolinita que conforman un conglomerado de caolinita [4], la presencia de agentes contaminantes de tamaño coloidal entre los bordes en un conglomerado de caolinita [5].

Tradicionalmente la recuperación de caolinita se ha llevado a cabo mediante flotación inversa [3], [6], debido a que este

es un proceso económico para aplicaciones donde no se requiere caolinita pura. En los últimos veinte años se han realizado diversas investigaciones con el objetivo de entender, mejorar y controlar este método de concentración mediante el uso de nuevos y diferentes colectores catiónicos [7]-[9], dichas investigaciones han reportado un aumento en la recuperación de caolinita pero no se ha logrado que el proceso sea selectivo con respecto al cuarzo.

Dada la importancia fisicoquímica del aumento del ángulo de contacto en la recuperación de la caolinita mediante el proceso de flotación espumante directa y el reto que aún enfrenta la industria en la aplicación de dicho proceso, en este artículo producto de una tesis de doctorado [10], se estudia el proceso de hidrofobización de la caolinita, a partir de tres tratamientos de química de superficies propuestos a partir del conocimiento de las características eléctricas de las caras y bordes de la caolinita, el potencial zeta y el ángulo de contacto. Estas metodologías son prominentes en la recuperación de la caolinita mediante el proceso de flotación espumante directa, el cual es actualmente un reto para la industria.

Específicamente, en el proceso de flotación espumante de caolinita, las variables de respuesta, como son el ángulo de contacto y la recuperación del mineral arcilloso dependen de la anisotropía y las propiedades eléctricas complejas de su superficie, además, del tipo de colector que se emplea para convertir la superficie hidrófila en una superficie hidrófoba. La determinación del colector más adecuado permitió verificar la relación entre la longitud de la cadena y el aumento del ángulo de contacto, además de establecer si existe una interacción hidrófoba de la cadena del Dodecil Sulfato de Sodio (SDS) adherido sobre la caolinita y la cadena alquílica del queroseno en emulsión, de tal manera que, se pueda aumentar la longitud de la cadena hidrófoba y por lo tanto aumentar el ángulo de contacto de la caolinita.

El desarrollo del artículo es el siguiente: en la sección de estado del arte se presentan aspectos relevantes de la estructura cristalográfica de la caolinita, así como las características eléctricas de la caolinita, conocimientos necesarios para definir los tres tratamientos de química de superficies que se proponen en el artículo. En la sección de metodología se presentan los materiales y métodos empleados para caracterizar fisicoquímicamente la superficie de caolinita antes y después de aplicar los tratamientos químicos de superficies, así como los criterios que se tuvieron en cuenta para proponer los tres tratamientos de hidrofobización de la caolinita de La Unión, Antioquia. En la sección de resultados y discusión se presenta la caracterización fisicoquímica de la caolinita antes y después de aplicar los tratamientos químicos; y finalmente, se presentan las conclusiones y referencias.

2. ESTADO DEL ARTE

La caolinita es un aluminosilicato hidratado ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) cuya composición química es Al_2O_3 : 39,5%, SiO_2 : 46,5%, H_2O : 14,0% [11], principal mineral de la roca denominada caolín, pertenece al género de las arcillas, familia mineralógica que por la diversidad y creciente incremento de sus aplicaciones industriales, ocupa en la actualidad un lugar prominente en la industria extractiva y en la tecnología de los minerales no metálicos [12]-[14]. Posee una estructura laminar 1:1, es decir, está constituida en una misma lámina hexagonal por una hoja de tetraedros de sílice (SiO_4^{4-}) y una hoja de octaedros de gibsita (Al_2O_3), ver Fig. 1a y 1b. El silicio es el átomo central del tetraedro de sílice y está coordinado con cuatro átomos de oxígeno. Tales tetraedros están enlazados al compartir tres esquinas de su tetraedro (los oxígenos basales) para formar una estructura laminar con un patrón de malla hexagonal [15]. El cuarto oxígeno del tetraedro

(oxígeno apical) presenta una dirección perpendicular a la hoja conformada por tetraedros y al mismo tiempo forma parte de una hoja de octaedros paralela e inmediatamente adyacente a la hoja de tetraedros. El aluminio es el átomo central de cada octaedro, el cual está unido lateralmente mediante los bordes octaedrales.

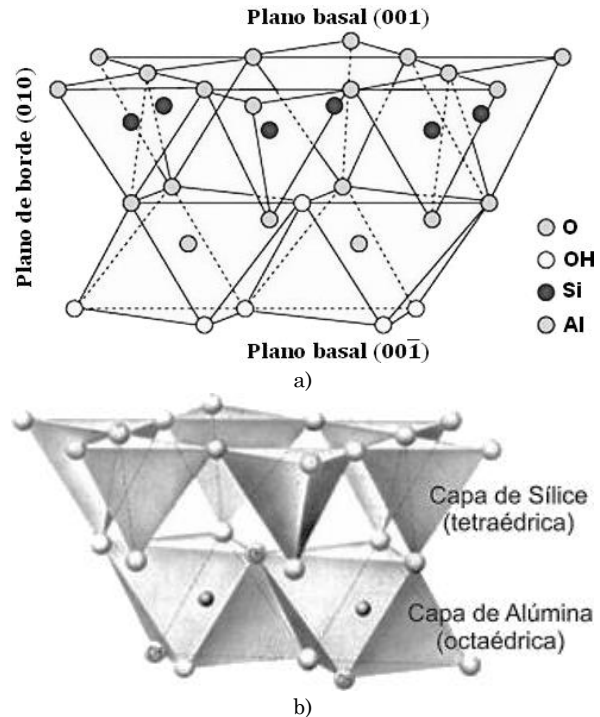


Fig. 1. Estructura de la caolinita. Fuente: [16]

Según Coles y Yong [17], los cristales de caolinita están compuestos por más de 200 láminas, con un espesor aproximado de 15 μm y aproximadamente 6,5 μm de diámetro, lo cual puede variar dependiendo del origen de la caolinita. El gran número de fallas de apilamiento que pueden aparecer durante la formación y crecimiento de la caolinita, hacen que posea una estructura cristalina altamente compleja [2]. Adicional a ello, el grado de sustituciones isomorfas hace que se tenga una relativa estabilidad electrostática. La facilidad de la división entre láminas es controlada por fuerzas entre capas, las cuales pueden ser de naturaleza iónica o en algunos casos pueden ser enlaces de hidrógeno o fuerzas de Van der Waals [6]. Las características

eléctricas de los planos y bordes de la caolinita tienen una alta influencia sobre propiedades como: la capacidad de intercambio catiónico, el potencial zeta y el ángulo de contacto, debido a ello, se estudiaron las características eléctricas de la superficie de caolinita.

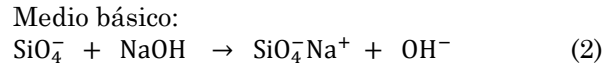
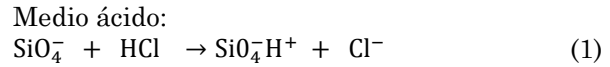
2.1 Características eléctricas de la caolinita

Según Fuerstenau [18] las cargas eléctricas en un sólido pueden ser generadas por diferentes mecanismos, estos incluyen: interacción química específica, disolución preferencial de iones superficiales y sustituciones isomorfas. En el caso de sólidos anisotrópicos como la caolinita, la carga eléctrica debe analizarse teniendo en cuenta los átomos superficiales y los átomos internos [8], además, deben tenerse en cuenta las características eléctricas de las caras y bordes del tetraedro y octaedro por separado.

2.2 Características eléctricas de la cara del tetraedro de sílice

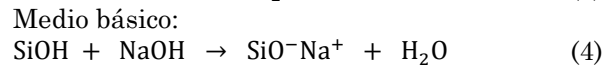
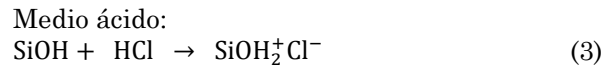
En la superficie tetraédrica se involucran enlaces covalentes O-Si-O. En estos sistemas el enlace Si-O tiene aproximadamente un 40% de carácter iónico y un 60% covalente [6]. Según Magriotis [19] las hojas de tetraedros presentan una permanente carga débil negativa propia de un menor grado de sustituciones isomorfas de Al^{3+} por Si^{4+} . Tombac y Szekeres [20] confirman este hecho al encontrar que las cargas permanentes debido a las sustituciones isomorfas de Al^{3+} por Si^{4+} son insignificantes y dependen fuertemente del tamaño de la partícula (espesor, diámetro en el plano (001) y el valor del pH). Adekola [21] afirma que un plano basal puede tener una diferencia de cargas debido a los defectos sobre los planos basales, lo cual hace a ese plano activo. En (1) se presenta el comportamiento eléctrico de la cara de sílice de la caolinita en medio ácido, mien-

tras que en (2) se presenta su comportamiento en medio básico.



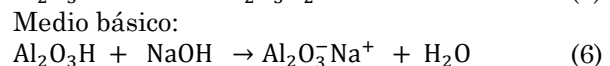
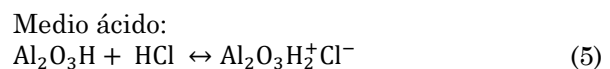
2.3 Características eléctricas del borde del tetraedro de sílice

Los grupos hidroxilo que se encuentran en el borde del tetraedro de sílice de la caolinita pueden reaccionar en medio ácido y básico como puede verse en (3) y (4) [15], produciéndose una carga negativa y positiva respectivamente.



2.4 Características eléctricas de la cara del octaedro de gibsita

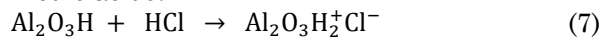
Sobre la cara octaédrica se tienen enlaces O-H de alto carácter hidrófilo, de manera que se establecen enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua [6], además presenta una carga variable que depende del pH lo cual se deriva de la protonación y deprotonación de los grupos hidroxilo superficiales [19], [20]. Se ha reportado además que el aluminio puede aparecer en cualquiera de sus diferentes formas sobre la caolinita (especialmente en medio ácido), esto es: $(Al(OH)_2^+)$ [15], este compuesto de aluminio es capaz de revertir el potencial zeta negativo y convertirlo en uno positivo. El comportamiento eléctrico de la cara del octaedro de gibsita de la caolinita en medio ácido y básico se presenta en (5) y (6) respectivamente.



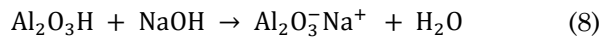
2.5 Características eléctricas del borde del octaedro de gibsita

Al igual que la cara del octaedro de gibsita, los bordes del octaedro de gibsita presentan una carga variable dependiendo del pH [19], [20]. Según Coles y Yong, [17] estos grupos también están en capacidad de intercambiar iones H^+ por algunos cationes. El comportamiento del borde del octaedro de gibsita en medio ácido y básico se presenta en (7) y (8), respectivamente.

Medio ácido:



Medio básico:



Las sustituciones isomorfas de Al^{3+} por Si^{4+} en el tetraedro y Mg^{2+} por Al^{3+} en el octaedro de hidróxido de aluminio dan como resultado una cantidad de cargas negativas (carga permanente), la cual depende de la cantidad de sustituciones. Según [15], estas cargas negativas son balanceadas por intercambio catiónico principalmente sobre el plano basal externo al tetraedro y cerca a los bordes. En los bordes de la estructura cristalográfica de la caolinita se tienen grupos O-H que no están coordinados, es decir que pueden tener una carga negativa o positiva, lo cual depende del ión metálico al que se encuentran unidos y del pH del ambiente acuoso. A diferencia de ellos, los grupos O-H de la superficie octaédrica sí están unidos de manera coordinada al átomo de aluminio. De esta manera, los grupos O-H de los bordes son más reactivos y pH dependientes que los grupos O-H del plano octaédrico.

3. METODOLOGÍA

3.1 Materiales

La muestra de macrocaolinita empleada proviene del municipio de La Unión,

Antioquia, Colombia. El análisis cualitativo de difracción de rayos X, se llevó a cabo en un difractómetro de rayos X Bruker. Modelo D8 advance de óptica twin, las muestras se difractaron mediante la óptica de parallel beam (Göbel Mirror), un rango de 2θ entre 4° a 90° , velocidad $0,02^\circ/\text{min}$, a 40 kV y 35 mA, con un tiempo de duración de la difracción de 14 min para el plano y de 60 min para el borde de la macrocaolinita. La Fig. 2 mostró que los planos superficiales efectivamente están constituidos por láminas de caolinita, cuyos tres picos característicos (2θ) se encuentran en (12,36; 62,26 y 24,85), la Fig. 3, mostró que los bordes están compuestos por caolinita y nacrita ($Al_2Si_3O_5(OH)_4$), esta última con tres picos característicos (12,31; 24,76 y 20,24). Ambos minerales pertenecen a la serie de las arcillas caoliníticas por lo que sus picos característicos son muy similares, diferenciándose apreciablemente en el segundo pico. Con este análisis cristalográfico se demuestra la presencia de arcillas netamente caoliníticas.

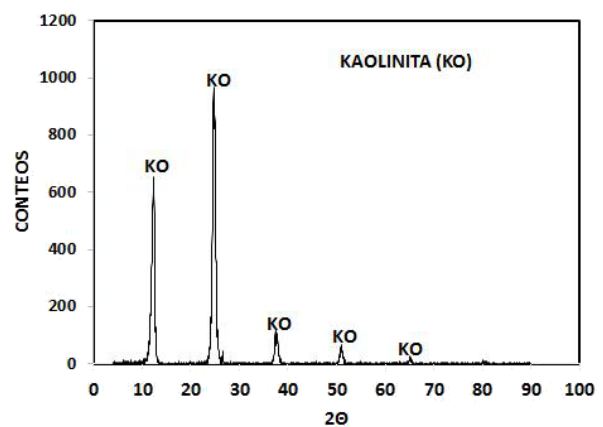


Fig. 2. Caracterización mineralógica de los planos de caolinita. Fuente: Autores

Para la medición del potencial zeta, se empleó una fracción de caolinita con un tamaño inferior a $20 \mu\text{m}$ y cloruro de sodio ($NaCl$, 99,7%) 0.01 M como electrolito de soporte, todas las mediciones se hicieron a una temperatura de 23°C . La medición del ángulo de contacto se realizó con partículas de macrocaolinita.

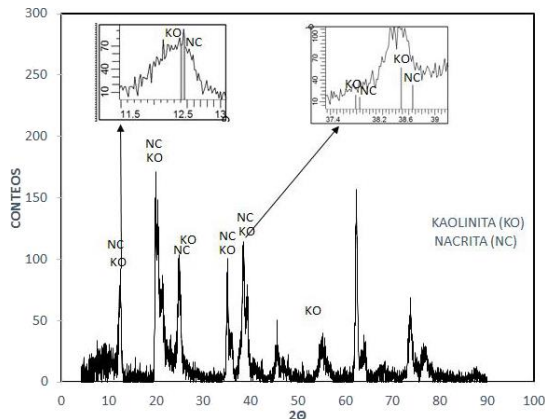


Fig. 3. Caracterización mineralógica de los bordes de caolinita. Fuente: Autores

Los reactivos empleados para convertir la superficie hidrófila de la caolinita en una superficie hidrófoba, se seleccionaron teniendo en cuenta el potencial zeta del mineral, la selectividad que presente el colector con respecto al cuarzo o plano de sílice de la caolinita, de tal manera que se seleccionaron reactivos aniónicos tales como el SDS ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$, 99,5%) y moléculas y/o iones de ácido oleico ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, 98%). Además, se empleó queroseno para aumentar el ángulo de contacto de la caolinita, mediante interacciones hidrófobas entre la cadena alquílica del queroseno y la cadena alquílica del SDS adherido previamente a una partícula de caolinita. El agua utilizada para preparar todas las soluciones se desionizó en un sistema Barnstead Easypure II Thermo Scientific. El agua procesada en dicho equipo, siempre alcanzó una resistividad de 18,2 MΩcm. El pH de las soluciones preparadas se reguló con ácido clorhídrico (HCl) e hidróxido de sodio (NaOH, 98,4%).

3.2 Métodos

Las metodologías propuestas para modificar el ángulo de contacto consistieron en tres eventos de hidrofobización, con un tiempo total de interacción de 5 minutos, se garantizó una resistencia iónica (I) de 0,01 M de NaCl y una temperatura constante de 23°C: a) Interacción de caolinita con soluciones de SDS $1 \times 10^{-3}\text{M}$, $1 \times 10^{-4}\text{M}$,

$1 \times 10^{-5}\text{M}$; b) interacción de caolinita con soluciones de SDS $1 \times 10^{-3}\text{M}$, $1 \times 10^{-4}\text{M}$, $1 \times 10^{-5}\text{M}$, con posterior interacción con emulsiones de queroseno 0,04%; y c) interacción de caolinita con soluciones de ácido oleico $1 \times 10^{-3}\text{M}$, $1 \times 10^{-4}\text{M}$, $1 \times 10^{-5}\text{M}$. Las diferentes soluciones de SDS, ácido oleico y la emulsión de queroseno se prepararon agitando a 1 L min^{-1} por 15 min, en un emulsificador Ultra Turrax IKA T18 Basic.

La medición del ángulo de contacto se realizó mediante el método de la burbuja captiva, dado que fue el método que experimentalmente brindó más estabilidad del ángulo, como también es sugerido por algunos autores [22], [23]. Para ello se empleó un goniómetro marca Ramé-hart, inc. Imaging system. Serie 2017, equipado con una cámara donde se depositaban las soluciones propuestas para la hidrofobización de la caolinita a diferentes concentraciones y valores de pH. Las partículas de macro-caolinita se adhirieron a una superficie de sílice y se pusieron en contacto con las diferentes soluciones por un tiempo de 5 minutos, posterior a ello se introdujo en la solución una micro jeringa con una punta de 0,5 mm de diámetro a 0,2 mm de la superficie de la caolinita (plano o borde) y se inyectó una burbuja de aire sobre la superficie de la caolinita. Esta burbuja fue monitoreada con una cámara digital por un tiempo de 20 s (ver Fig. 4), tiempo después del cual se midió el ángulo de contacto. Cada una de las mediciones se repitió diez veces, obteniéndose un valor promedio para cada pH con su respectiva desviación estándar.

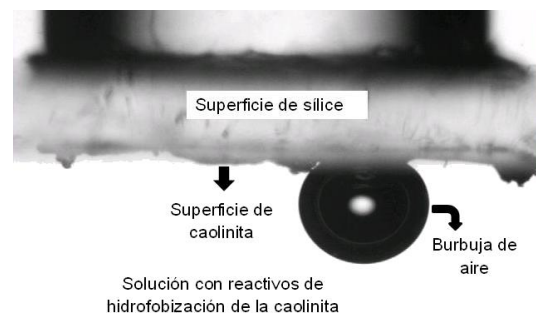


Fig. 4. Medición del ángulo de contacto de la caolinita de La Unión, Colombia. Fuente: Autores

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización fisicoquímica de la colinita se determinó mediante la medición de dos propiedades: el potencial zeta y el ángulo de contacto de los planos y bordes. El potencial zeta permite determinar las condiciones en la interfase sólido-líquido y correlacionarlas con el fenómeno superficial que refleja las condiciones complejas en la interfase sólido-líquido-gas mediante el ángulo de contacto. Todas las mediciones, realizadas en el intervalo de pH de 2-11, se realizaron 10 veces, obteniéndose un valor promedio y una desviación estándar para cada uno de los datos que constituyen la curva.

El potencial zeta de la caolinita sin colector obtenido con una resistencia iónica de 0,01 M de NaCl y a una temperatura de 23°C representado en la Fig. 5, permitió demostrar que la caolinita de La Unión, Colombia, no presenta punto isoeléctrico en el intervalo de pH de 2 a 11, lo cual posiblemente se deba al equilibrio químico que se establece entre el agua y los iones de sustitución isomorfa propios de la caolinita, además de los minerales de la serie de las arcillas caoliníticas (nacrita) presentes en la muestra. Estadísticamente, se puede afirmar que los valores de potencial zeta que presentan mayor variabilidad están en el intervalo de pH entre 3 y 6.

En las mediciones del ángulo de contacto del borde de la caolinita se observó que las burbujas de aire no se adherían al borde, concluyéndose que el ángulo de contacto del borde de la caolinita es cero grados, mientras que para las mediciones del ángulo de contacto en el plano el valor promedio determinado fue de $14,0 \pm 3,7$ grados. Concluyendo que tanto el borde de la caolinita proveniente de La Unión, Colombia, como los planos son hidrófilos.

Teniendo en cuenta el comportamiento inicial de estas dos propiedades fisicoquímicas, se realizó el proceso de hidrofobización que permitió obtener los tratamientos a), b) y c) mencionados previamente. La

Fig. 6 muestra el comportamiento del potencial zeta de la caolinita cuando se trató mediante química de superficies con SDS de diferentes concentraciones.

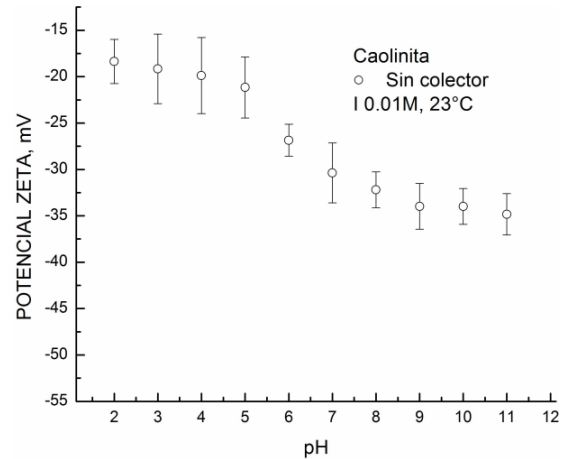


Fig. 5. Potencial zeta de la caolinita de La Unión, Colombia. Fuente: Autores

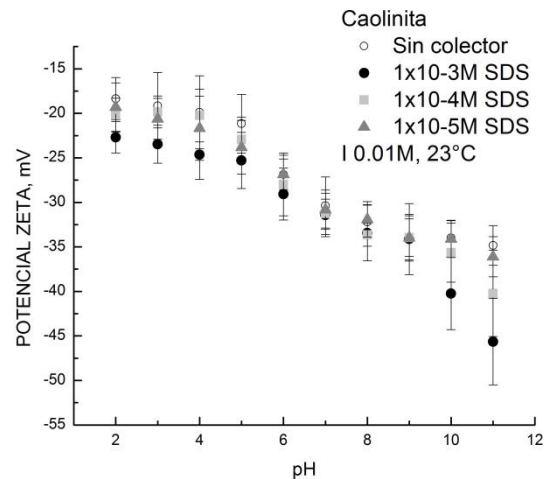


Fig. 6. Potencial zeta de la caolinita tratada con soluciones de SDS $1 \times 10^{-3} \text{M}$, $1 \times 10^{-4} \text{M}$, $1 \times 10^{-5} \text{M}$. Fuente: Autores

A partir de la Fig. 6 se puede concluir que a mayor concentración de SDS hay mayor modificación del potencial zeta de la caolinita, aunque esta modificación no es muy apreciable, dado que los nuevos valores de potencial zeta obtenidos están en el intervalo de variación del potencial zeta de la caolinita sin ser tratada químicamente; esto es, todos los datos están representados dentro de la misma curva de potencial zeta, solamente los valores obtenidos a pH 10 y 11 alcanzan una modificación efectiva del ángulo de contacto.

Para verificar qué tan efectiva es esta modificación se decidió tratar con emulsiones de queroseno con una concentración de 0,04% las partículas que ya habían sido tratadas con SDS, ello con el objetivo de aumentar la longitud de la cadena alquílica mediante interacciones hidrófobas de la cadena de SDS adherida sobre la caolinita con la cadena alquílica de queroseno. Los resultados encontrados demostraron que no se dio ninguna interacción hidrófoba y por el contrario el potencial zeta siguió siendo el mismo. Esta experiencia permitió concluir que en realidad no se logró modificar la superficie de la caolinita en todo el intervalo de pH y se decidió utilizar un colector de igual manera aniónico pero con una mayor longitud de la cadena alquílica, en este caso se utilizó ácido oleico. En la Fig. 7 se presenta el comportamiento del potencial zeta de la caolinita tratada con ácido oleico. En este caso sí se observa una variación muy significativa de potencial zeta, principalmente para valores de pH 4 y 5.

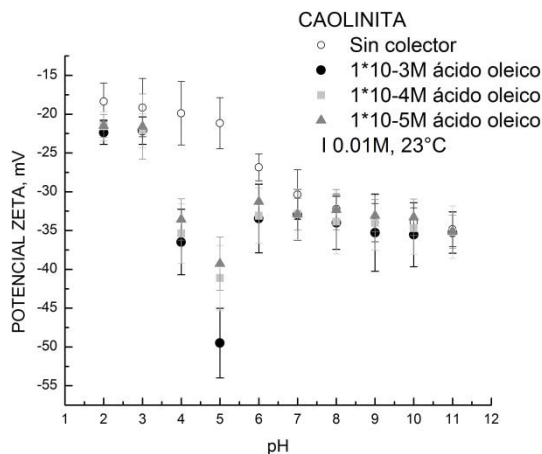


Fig. 7. Potencial zeta de la caolinita tratada con soluciones de ácido oleico $1 \times 10^{-3} \text{M}$, $1 \times 10^{-4} \text{M}$, $1 \times 10^{-5} \text{M}$. Fuente: Autores

Para pH básicos la carga del borde de la gibsitita es negativa al igual que la del ácido oleico, de manera que se da una repulsión entre el ácido oleico y el borde de la gibsitita, esto ocurre hasta pH 8,2 donde se presenta el punto de carga cero del ácido oleico, en este punto la cantidad de cargas negativas en el borde de la gibsitita es menor y la re-

pulsión se reduce; a medida que se disminuye el pH, la carga del borde de la gibsitita empieza a ser positiva y se establece una fuerza de atracción entre el borde de la gibsitita y la carga negativa del ácido oleico. Adicional a ello el ácido oleico empieza a precipitarse, estableciéndose una interacción cadena alquílica de ácido oleico adherido a la superficie de caolinita y ácido oleico precipitado, en este punto, a pH 5 se da el mayor cambio en el potencial zeta. A valores de pH inferiores a tres, nuevamente hay una repulsión entre el ácido oleico precipitado y la superficie de caolinita.

Esta información puede corroborarse con la información presentada en las Fig. 8 y 9 en donde se muestra la relación del ángulo de contacto del plano y borde de la caolinita con el pH.

Teniendo en cuenta que el ángulo de contacto medido para los planos de caolinita (plano de gibsitita y sílice) fue de $14 \pm 3,7$ y, observando la Fig. 6, puede concluirse que el mayor cambio del ángulo de contacto se observa a pH 5 cuando se utiliza la mayor concentración de ácido oleico ($1 \times 10^{-3} \text{M}$). Puede inferirse que a este pH se ha logrado adherir gran parte del ácido oleico sobre la superficie de la caolinita y además de ello la hidrofobización se ha fortalecido con la interacción hidrófoba entre las cadenas alquílicas del ácido oleico adherido y precipitado.

De igual manera, en la Fig. 9 puede verse nuevamente el efecto de la modificación química superficial al obtenerse en el pH de 5 el mayor ángulo de contacto. En este caso el efecto es mucho más notorio que en los planos, lo cual puede estar influenciado por la carga negativa neta que se presenta en los bordes de la gibsitita.

En los planos de la caolinita se tienen cargas positivas y negativas debido a que la lámina de caolinita presenta discontinuidades asociadas a los defectos de superficie de la lámina de caolín, este factor de morfología hace que la adsorción no sea la adecuada y en consecuencia el valor del ángulo de contacto sea inferior con respecto

al valor obtenido en los bordes en el intervalo de pH entre 2 y 11.

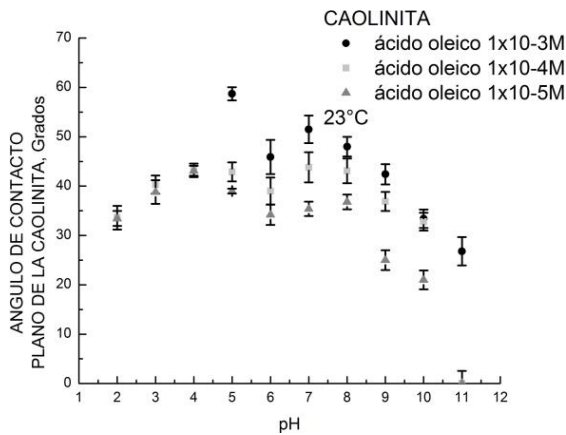


Fig. 8. Ángulo de contacto del plano de la caolinita tratada con soluciones de ácido oleico 1x10⁻³M, 1x10⁻⁴M, 1x10⁻⁵M. Fuente: Autores

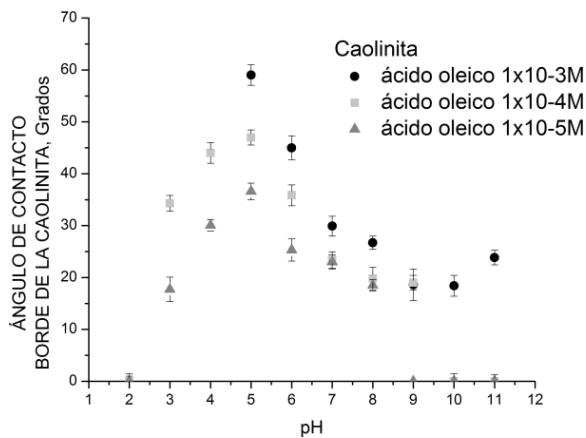


Fig. 9. Ángulo de contacto del borde de la caolinita tratada con soluciones de ácido oleico 1x10⁻³M, 1x10⁻⁴M, 1x10⁻⁵M. Fuente: Autores

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se abordó el problema de hidrofobizar caolinita con colectores aniónicos mediante flotación espumante. En investigaciones previas en el área se han usado colectores catiónicos mediante flotación inversa, estos métodos tienen algunas desventajas en términos de índices de recuperación y selectividad con respecto al cuarzo, motivo por el cual se hace necesario estudiar otras alternativas en lo relacionado a química de superficies.

Para contrarrestar este problema se propusieron e investigaron tres metodologías: interacciones de caolinita con soluciones acuosas de: soluciones de Dodecil sulfato de sodio (SDS) de concentración 1x10⁻³M, 1x10⁻⁴M, 1x10⁻⁵M; soluciones de SDS 1x10⁻³M, 1x10⁻⁴M, 1x10⁻⁵M, con posterior interacción con emulsiones de queroseno 127000 ppm; y soluciones de ácido oleico 1x10⁻³M, 1x10⁻⁴M, 1x10⁻⁵M, cada uno de ellos con un tiempo total de interacción de 5 minutos.

Se encontró mediante el conocimiento del potencial zeta de la caolinita procedente de La Unión, Colombia y de los colectores aniónicos propuestos, que el colector más adecuado para aumentar la hidrofobicidad selectiva de la caolinita con respecto al cuarzo, es el ácido oleico, debido a que este tiene una cadena alquílica más larga y a la asociación hidrófoba cadena-cadena que se presenta entre el ácido oleico adherido a la superficie de la caolinita y el ácido oleico precipitado sobre esta misma, lo cual conlleva a que el ángulo de contacto aumente y posiblemente las recuperaciones de caolinita mediante flotación espumante se incrementen. Además, se encontró experimentalmente que el ángulo de contacto aumenta cuando aumenta la concentración del colector sin llegar a la concentración micelar crítica.

Los experimentos mostraron que la cadena del colector SDS no es lo suficientemente larga y tampoco se presenta precipitación de este colector sobre la superficie de la caolinita, como sí lo hace el ácido oleico. Posiblemente debido a ello no se logró una interacción entre la cadena alquílica del SDS adherido sobre la superficie de caolinita y el queroseno, de manera que no se logró aumentar el ángulo de contacto de la caolinita. El trabajo futuro implica determinar el mecanismo de hidrofobización de caolinita con ácido oleico para optimizar el proceso de recuperación del mineral. Finalmente, se quiere aplicar esta metodología a la recuperación de otros minerales que presenten anisotropía.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer al Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México y al Instituto de Minerales CIMEX de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín.

7. REFERENCIAS

- [1] X. Qiu, X. Lei, A. Alshameri, H. Wang, and C. Yan, "Comparison of the physicochemical properties and mineralogy of Chinese (Beihai) and Brazilian kaolin," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 4, pp. 5397-5405, May 2014.
- [2] Y. Hu and X. Liu, "Chemical composition and surface property of kaolins," *Miner. Eng.*, vol. 16, no. 11, pp. 1279-1284, Nov. 2003.
- [3] L. Y. Xia, H. Zhong, G. Y. Liu, Z. Q. Huang, Q. W. Chang, and X. G. Li, "Comparative studies on flotation of illite, pyrophyllite and kaolinite with Gemini and conventional cationic surfactants," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 19, no. 2, pp. 446-453, Apr. 2009.
- [4] M. S. Zbik, N. a. Raftery, R. S. C. Smart, and R. L. Frost, "Kaolinite platelet orientation for XRD and AFM applications," *Appl. Clay Sci.*, vol. 50, no. 3, pp. 299-304, Nov. 2010.
- [5] W. H. Schreiner, K. C. Lombardi, A. J. A. de Oliveira, N. Mattoso, M. Abbate, F. Wypych, and A. S. Mangrich, "Paramagnetic anisotropy of a natural kaolinite and its modification by chemical reduction," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 241, no. 2-3, pp. 422-429, Mar. 2002.
- [6] R. P. King, *Principles of flotation*. Johannesburg: South African Institute of Mining and Metallurgy, 1982.
- [7] Z. Huang, H. Zhong, S. Wang, L. Xia, G. Zhao, and G. Liu, "Gemini trisiloxane surfactant: Synthesis and flotation of aluminosilicate minerals," *Miner. Eng.*, vol. 56, pp. 145-154, Feb. 2014.
- [8] H. Jiang, Z. Sun, L. Xu, Y. Hu, K. Huang, and S. Zhu, "A comparison study of the flotation and adsorption behaviors of diasporite and kaolinite with quaternary ammonium collectors," *Miner. Eng.*, vol. 65, pp. 124-129, Oct. 2014.
- [9] D. W. Fuerstenau and Pradip, "Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 114-115, pp. 9-26, Jun. 2005.
- [10] L. M. Usuga, "Estudio de la hidrofobicidad selectiva de caolinita y posterior flotación espumante," Universidad Nacional de Colombia - sede Medellín, 2014.
- [11] H. Cornelius, *Manual de mineralogía de DANA*, 4th ed. Barcelona: Editorial Reverté S.A., 1978.
- [12] H. H. Murray, "Applied clay mineralogy today and tomorrow," *Clay Miner.*, vol. 34, no. 1, pp. 39-39, Mar. 1999.
- [13] X. Qiu, H. Wang, C. Zhou, D. Li, Y. Liu, and C. Yan, "Polyimide/kaolinite composite films: Synthesis and characterization of mechanical, thermal and waterproof properties," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 45, no. 4, pp. 2021-2028, Jul. 2014.
- [14] S. Song, L. Dong, Y. Zhang, S. Chen, Q. Li, Y. Guo, S. Deng, S. Si, and C. Xiong, "Lauric acid/intercalated kaolinite as form-stable phase change material for thermal energy storage," *Energy*, vol. 76, pp. 385-389, Nov. 2014.
- [15] G. Lagaly, "Colloid Clay Science," in *Handbook of Clay Science*, vol. 1, no. 05, F. Bergaya, B. K. G. Theng, and G. Lagaly, Eds. Kiel: Elsevier Ltd, 2006, pp. 141-245.
- [16] X. Ma, W. J. Bruckard, and R. Holmes, "Effect of collector, pH and ionic strength on the cationic flotation of kaolinite," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 93, no. 1, pp. 54-58, 2009.
- [17] C. A. Coles and R. N. Yong, "Aspects of kaolinite characterization and retention of Pb and Cd," *Appl. Clay Sci.*, vol. 22, no. 1-2, pp. 39-45, Nov. 2002.
- [18] M. C. Fuesternau, J. D. Miller, and M. C. Huhn, *Chemistry of flotation*. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1985.
- [19] Z. M. Magriotis, P. V. B. Leal, P. F. Sales, R. M. Papini, and P. R. M. Viana, "Adsorption of etheramine on kaolinite: A cheap alternative for the treatment of mining effluents," *J. Hazard. Mater.*, vol. 184, no. 1-3, pp. 465-471, Dec. 2010.
- [20] E. Tombácz and M. Szekeres, "Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite," *Appl. Clay Sci.*, vol. 34, no. 1-4, pp. 105-124, Oct. 2006.
- [21] F. Adekola, M. Fédoroff, H. Geckeis, T. Kupcik, G. Lefèvre, J. Lützenkirchen, M. Plaschke, T. Preocanin, T. Rabung, and D. Schild, "Characterization of acid-base properties of two gibbsite samples in the context of literature results," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 354, no. 1, pp. 306-317, Feb. 2011.
- [22] J. Shang, M. Flury, J. B. Harsh, and R. L. Zollars, "Contact angles of aluminosilicate clays as affected by relative humidity and exchangeable cations," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 353, no. 1, pp. 1-9, 2010.
- [23] J. Shang, M. Flury, J. B. Harsh, and R. L. Zollars, "Comparison of different methods to measure contact angles of soil colloids," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 328, no. 2, pp. 299-307, Dec. 2008.