

DISPERSION DE PARTICULAS FINAS DE HEMATITA Y CAOLINITA EN SUSPENSION ACUOSA

Ing. Emilio A. Dublanc - Lic. Ana María Celeda

INTRODUCCION

En la tecnología de procesamiento de minerales finos, la dispersión inicial del sistema es un proceso de vital importancia. (1), (2), (3).

La estabilidad de un sistema coloidal está relacionada con las propiedades eléctricas de las partículas en suspensión. Una fuerza de repulsión interpartícula de naturaleza electrostática y originada en la configuración de la doble capa eléctrica de la partícula, es la que promoverá la dispersión.

La energía interactuante de repulsión dependerá de la concentración de iones determinantes del potencial y la fuerza iónica del medio, pero quizá el aspecto de mayor importancia a ser tenido en cuenta en la dispersión de minerales será el de aquellos iones que se adsorben específicamente o directamente a la interfase mineral-solución.

Existen numerosas sustancias de distinta naturaleza química que tienen la capacidad de provocar o promover la dispersión como, lignosulfonatos, polielectrolitos sintéticos de bajo peso molecular, silicatos, fosfatos, polifosfatos, etc. Estos actuarán por diferentes mecanismos de adsorción según su naturaleza y sobre cada superficie en particular, pudiendo su acción llegar a ser selectiva.

En el presente trabajo se estudia la acción de hexametáfosfato de sodio y meta-silicato de sodio como dispersantes de hematita y caolinita. Dicha acción fue correlacionada experimentalmente con la carga de la partícula en suspensión, por medición de potencial zeta a través de microelectroforesis y con los valores de turbidez que adquiere dicha suspensión.

QUIMICA DE FOSFATOS

Los ortofosfatos pueden polimerizar a través de los átomos de oxígeno dando lugar a la formación de polifosfatos de cadena abierta o cerrada (anillos de metafosfato).

Genéricamente los polifosfatos de Na lineales o cíclicos, responden a una fórmula genérica $\text{Na}_{n+2} \text{P}_n \text{O}_{3n+1}$ y en solución acuosa dan

una cadena larga aniónica, rodeada de Na^+ como contraiones. (2) Bell (4) proporciona un análisis químico de varios fosfatos (orto, piro, tri, tetra y hexametáfosfato) y considera que el hexametáfosfato responde a la fórmula $[\text{Na} (\text{PO}_3)]_6$. Describe además técnicas analíticas a ser utilizadas en la determinación de cada una de estas especies individualmente o en mezclas. A través del análisis de hexametáfosfato de sodio comercial, determina la presencia de tripolifosfato y un pequeño porcentaje de ortofosfato. Hearema e Iwasaki (5) afirman que el hexametáfosfato de sodio consiste en una distribución de cadenas de fosfatos de largo variable con un largo promedio de 14 átomos de fósforo.

Los fosfatos polímeros son estables en solución acuosa y no son

afectados por un simple cambio de pH. Pueden ser susceptibles de una depolimerización hidrolítica de carácter muy lento (2)(4) que puede ocurrir con muchos polifosfatos preferentemente en medio ácido(1). Para polifosfatos superiores este efecto es considerado despreciable en el tiempo de duración de las experiencias (4). La capacidad dispersante de los polifosfatos aumenta a medida que es mayor el número de átomos de fósforos en la cadena. Es conocido(1) que los polifosfatos forman complejos con muchos iones metálicos polivalentes (Ca, Al, Fe) ejerciendo una acción sequestrante disminuyendo el efecto coagulante de estos iones sobre un sistema coloidal (6). El hexametáfosfato de Na puede inhibir la floculación de cuarzo (por acción del ácido poliácrico) previamente activado con iones Fe^{3+} , como efecto de la adsorción de moléculas largas que crean una atmósfera (-) sobre la superficie del cuarzo activado.(7).

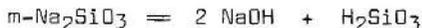
QUIMICA DE SILICATOS

Según cual sea la relación $SiO_2:Na_2O$ para un silicato, en la solución acuosa del mismo existirán distintos tipos de iones, agregados complejos, micelas, material coloidal, etc.

Harman (8) toma en consideración esas especies y establece distintos mecanismos de polimerización para su formación. Determina además que el grado de polimerización es variable con la relación $SiO_2:Na_2O$.

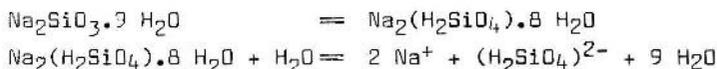
Ante la complejidad de los equilibrios intermedios que se plantean y para facilitar la interpretación de los mecanismos de dispersión se utiliza para este trabajo un silicato de composición definida como es el meta-silicato de sodio.

Harman (9) propone que el m-silicato de Na en solución sufre una disociación hidrolítica y una disociación iónica de acuerdo a:



Para bajas concentraciones de metasilicato se asume que el NaOH está totalmente ionizado.

El m-silicato de Na hidratado puede escribirse utilizando la notación del ortosilicato (10):

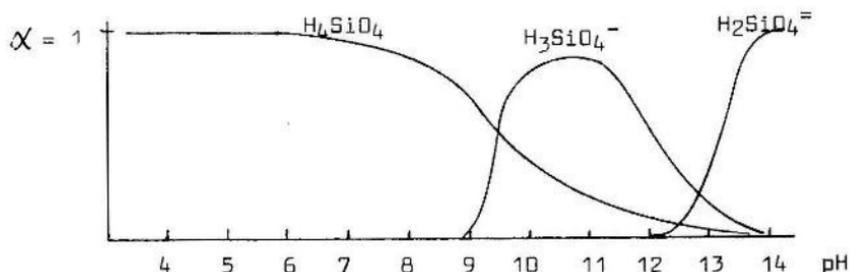


Las constantes de ionización para el ácido silícico son $K_1=10^{-9.8}$ y $K_2=10^{-12.4}$. Como las constantes son muy bajas los iones silicato se hidrolizan según:

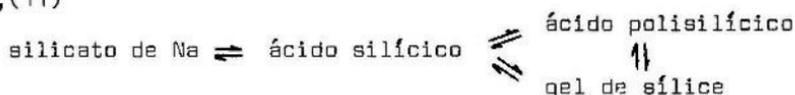


Teniendo en cuenta el valor de las constantes de ionización, la

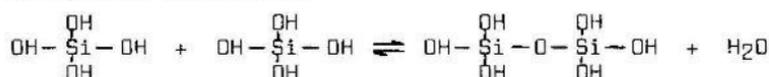
abundancia relativa de especies con la variación de pH, puede esquematizarse de la siguiente manera:



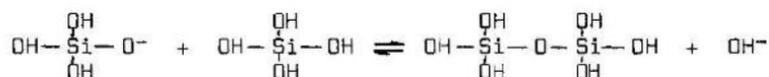
El ácido silícico puede sufrir una polimerización de acuerdo a: (10), (11)



La polimerización del ácido silícico puede considerarse como una condensación. Hurd (12) establece ciertas consideraciones bajo las cuales esta polimerización procede a medida que se va formando el ácido silícico por acidificación de una solución de metasilicato, y que podría escribirse:



no pudiendo corroborarse si el agua permanece químicamente combinada o adsorbida fuertemente. Luego un incremento en la concentración de silicato será traducido en un aumento de la polimerización, que procede entre pH 4 a 10. El cambio de pH modifica la relación entre las especies en solución, pero entre pH 8 a 10 existe una concentración apreciable de H₄SiO₄ y H₃SiO₄⁻, y como la velocidad de reacción es máxima entre pH 8 a 9 (13), la polimerización puede proceder por el mecanismo propuesto por Ashley (14)



El ácido polisilícico formado es menos ionizado que el ácido monosilícico (que es considerado un ácido débil insoluble). La existencia del gel de sílice como tal depende de dos factores: la concentración inicial de silicato y el pH. (15) La composición del gel de sílice incluye grupos ácido silícico en la superficie de las partículas coloidales, como (sílice)⁻ (14).

Alexander (16), estudia la polimerización de ácido silícico en el rango de pH 1 a 6, sosteniendo que a pH 3.2 el ácido silícico existe y es estable como tal. A pH menores el ácido polimeriza en forma lineal por mecanismos diferentes a los que se plantearon anteriormente y en forma débilmente reversible. A pH mayores que 3.2 las uniones siloxanos son más débiles y puede sufrir polimerización y depolimerización.

PARTE EXPERIMENTAL

MATERIALES

La hematita utilizada es de origen natural con un contenido de Fe_2O_3 de 98% y su pzc ha sido establecido a pH=5.8 (17). La caolinita también es de origen natural y de una pureza de 97%. Su punto isoeléctrico se encuentra a pH= 2-2.8 según se determina en las Figs. III y IV.

El tratamiento previo de ambos minerales fue su estabilización con agua destilada por sucesivos lavados hasta constancia de pH en el agua remanente.

Las mediciones de potencial zeta se realizaron en un Repap Zeta Potential Meter de celda electroforética plana y las de turbidimetría en un turbidímetro Hatch.

Drogas utilizadas:

Hexametáfosfato de Sodio Mallinckrodt AR
Meta Silicato de Sodio Baker
 HNO_3 y KOH p.a.

TÉCNICAS UTILIZADAS

Las mediciones de turbidez y potencial zeta se efectuaron sobre suspensiones de 0.2 g de mineral (previamente disgregado en mortero) en 500 ml de solución de dispersante y en concentraciones variables entre 1 y 50 ppm para cada uno en particular, luego de 10 minutos de estabilización para cada valor de pH.

La técnica operativa para la evaluación experimental del potencial zeta ya fue descrita anteriormente (17).

Para la medición de turbidez, luego de los 10 minutos de estabilización de la suspensión agitada se dejó sedimentar en reposo 15 minutos, para luego extraer una alícuota a una altura de extracción prefijada.

RESULTADOS OBTENIDOS

Los resultados experimentales sobre acción de hexametáfosfato de sodio se encuentran graficados en las Figs. I a IV. En las Figs. V a VIII se consignan los correspondientes a la acción de metasilicato de Sodio.

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El aumento en los valores de turbidez de las suspensiones responde a una estabilización adicional, consecuencia del aumento del potencial zeta en presencia de Hexametáfosfato de Sodio. Del análisis de las figuras surge que su acción defloculante aumenta con la concentración del mismo.

Si bien a pH menores que 2.5 la medición del potencial zeta se

torna dificultosa por producción de electrólisis en la celda, podría deducirse la existencia de un punto isoelectrico fuertemente desplazado a valores de pH muy bajos, para ambos minerales en presencia de Hexametáfosfato de Sodio. Esto indicaría la existencia de una adsorción específica de los iones HMP sobre ambas superficies minerales (19).

Esta adsorción y la alta densidad de carga negativa del Hexametáfosfato de Sodio (HMP), producen un brusco aumento en el potencial zeta negativo que no es fácilmente variado por cambios de pH. Es poco probable que el HMP sufra una depolimerización hidrolítica dando lugar a especies adsorbidas con menor densidad de carga y menor largo de cadena fosforada con el consecuente menor poder dispersante asociado a este efecto.

Puede plantearse que para la caolinita, el HMP esté actuando por adsorción a nivel de los átomos de Al de los bordes, los que estarán con carga negativa o positiva según sea el pH (3) y formando algún polifosfato de aluminio de alta estabilidad. Además por sus propiedades secuestrantes de iones en solución, el HMP puede estar aumentando la dispersión del sistema por formación de un quelato con los iones Ca^{2+} , que originados en una sustitución isomórfica en la red cristalina han pasado a la solución por intercambio catiónico favoreciendo la coagulación del sistema por compresión de la doble capa eléctrica.

Para la hematita, probablemente por la fuerte adsorción específica del HMP, se produce un aumento e inversión del signo en el potencial zeta para valores de pH mayores y menores que el i.e.p. respectivamente. El potencial no se modifica sustancialmente por cambios en el pH, por lo que podría suponerse al igual que para la caolinita la formación de algún compuesto de hierro de alta estabilidad sobre la superficie de la hematita.

Respecto a la acción de metasilicato de sodio sobre ambas superficies puede establecerse lo siguiente, a través del análisis de los resultados experimentales.

A valores de pH mayores que 9 el efecto dispersante observado puede deberse a la probable adsorción del ión $H_3O_4Si^-$. Este efecto se vería contrarrestado a pH menores por el aumento en la concentración de la especie H_4O_4Si . El efecto de moléculas neutras adsorbidas sería el de modificar el plano de corte con la consiguiente disminución del valor de potencial zeta. (18).

Ese efecto depresor se vería contrarrestado a pH aún menores por la probable reacción de polimerización y la formación de gel de sílice asociada a este fenómeno. Cabe esperar que este gel formado esté cargado negativamente a pH superiores a 2, como la mayoría de los silicatos (20).

El efecto de adsorción del gel procedería, para el caso de la hematita por atracción electrostática en las cercanías del i.e.p. en que la superficie comienza a ser positiva.

Para la caolinita podría suponerse un mecanismo de atracción electrostática sobre los bordes positivos o una adsorción del tipo física.

Como la reacción de polimerización y consiguiente formación del

gel dependerá de la concentración inicial de silicato presente. Esto justificaría el desplazamiento de las curvas de las figuras VII y VIII en función de la distinta concentración de m-silicato de sodio.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Michaels A.S., Ind.Eng.Chem., 50,6,951 (1958)
- (2) Van Wazer J.R.-Besmertruk E., J.Phys.Chem., 54,89 (1950)
- (3) Schofield R.K.-Samson H.R., Dis.Far.Soc., 18,135 (1954)
- (4) Russell N.B., Anal.Chem., 19,2,97 (1947)
- (5) Hearema R.H.-Iwasaki I., Rep.A 151 Min.Res.Center Univ. Minnesota, Minneapolis (1975)
- (6) Hatch G.B.-Rice D., Ind.Eng.Chem., 31,1,51 (1939)
- (7) Drzymala J.-Fuerstenau D.W., Int.J.Min.Proc., 8,265 (1981)
- (8) Harman R.W., J.Phys.Chem., 32,44 (1928)
- (9) Harman R.W., J.Phys.Chem., 30,1100 (1926)
- (10) Greenberg S.-Sinclair D., J.Phys.Chem., 59,435 (1955)
- (11) Hurd C.B.et.al., J.Am.Chem.Soc., 66,388 (1944)
- (12) Hurd F., Chem.Rev., 22,403 (1938)
- (13) Richardson R.-Waddam J.A., Research 7,542 (1954)
- (14) Ashley K.D.-Innes W.B., Ind.Eng.Chem., 44,12,2857 (1952)
- (15) Ray-Ganguly, J.Phys.Chem., 34,352 (1930)
- (16) Alexander G.B., J.Phys.Chem., 76,2094 (1954)
- (17) Dublanc E.A.-Celeda A.M., Anais VIII Encontro Nac.de Trat. Min.e Hidrometalurgia, Porto Alegre (1981) Brasil.
- (18) Mishra S.K., Int.J.Min.Proc., 9,59 (1982)
- (19) Breeuwama A., Meded.Landbouwhogeschool, Wageningen, 73,1 (1973)
- (20) Fuerstenau M.C.-Gutierrez G.-Egillani D.A., Trans.AIME, 241, 319, (1968)

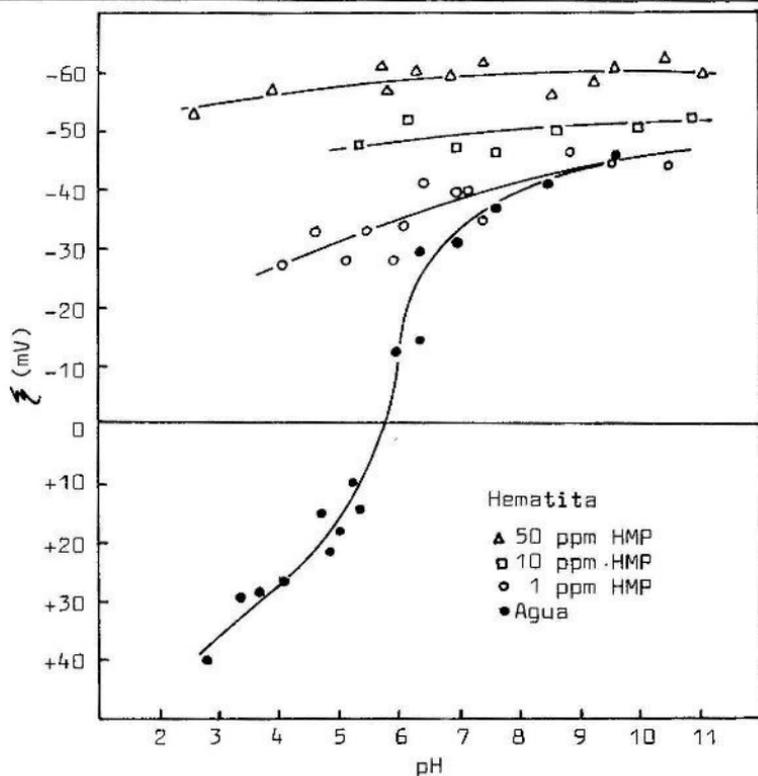


Fig I:Potencial zeta vs.pH.Sistema hematita-Na Hexametfosfato

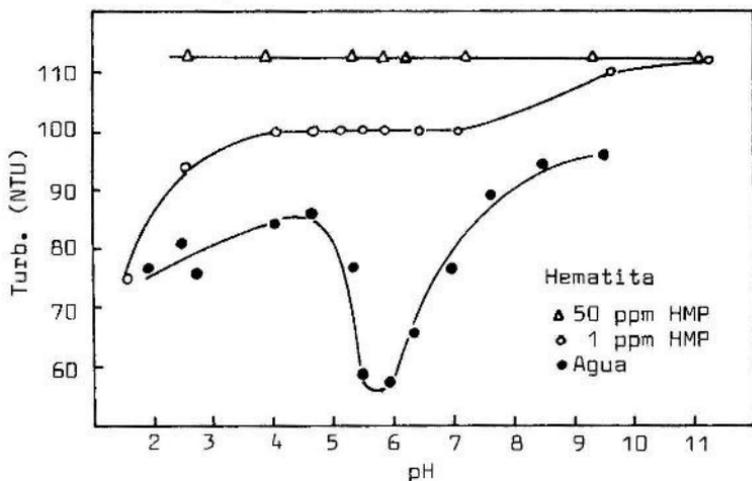


Fig.II:Turbidez vs. pH.Sistema hematita-Na Hexametfosfato

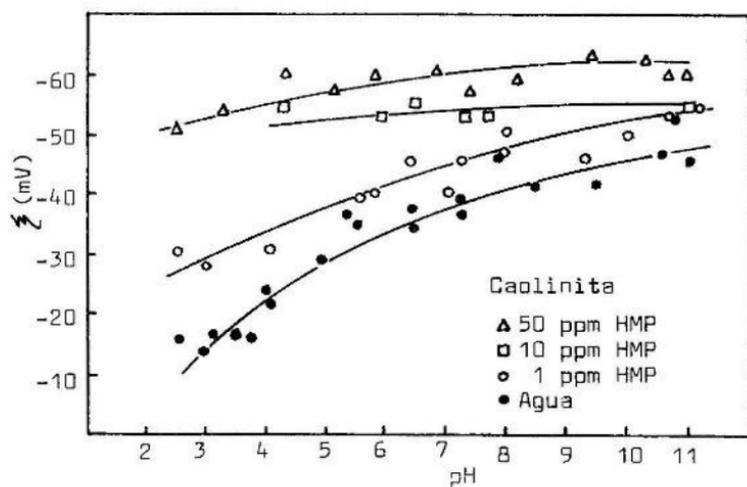


Fig. III: Potencial zeta vs. pH. Sistema caolinita-Na Hexametáfosfato

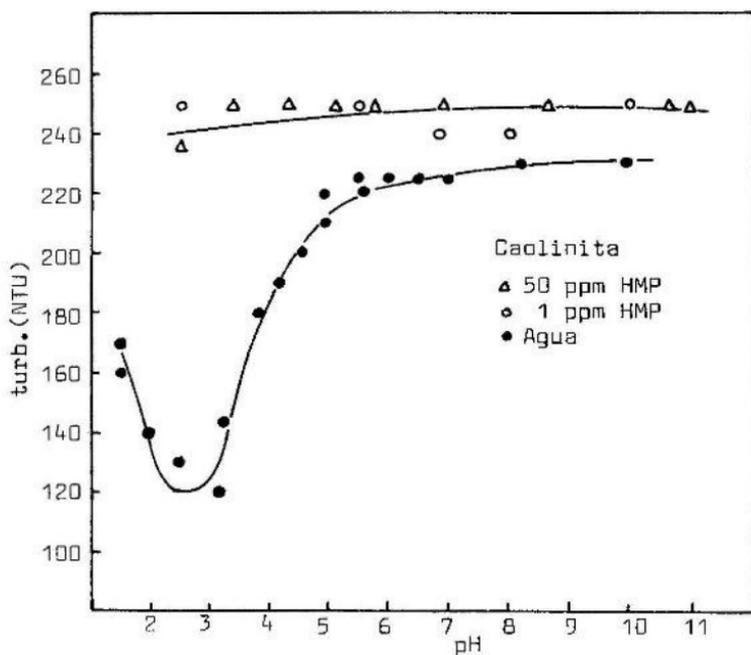


Fig. IV: Turbidez vs. pH. Sistema caolinita-Na Hexametáfosfato

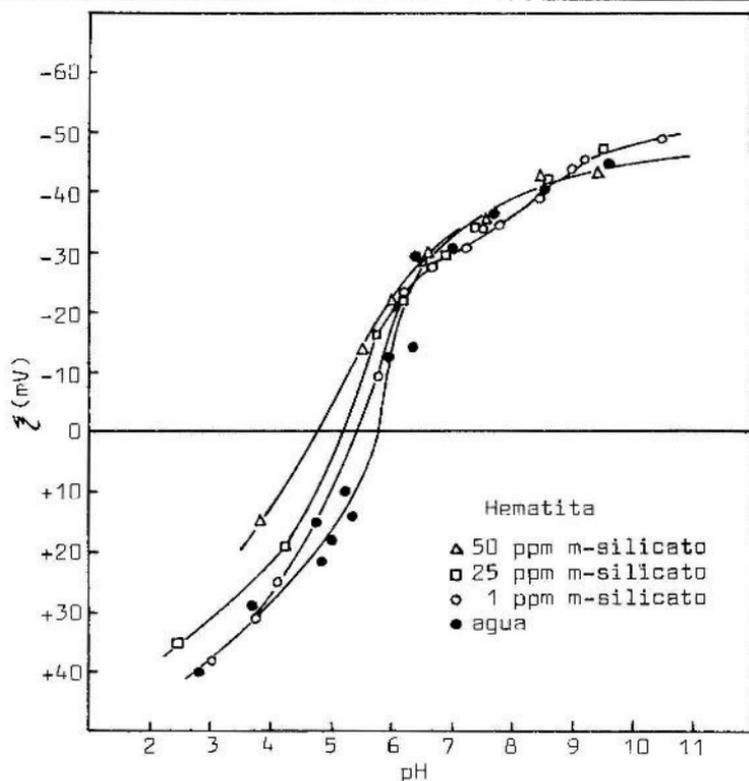


Fig.V:Potencial zeta vs.pH.Sistema hematita-Na m-silicato

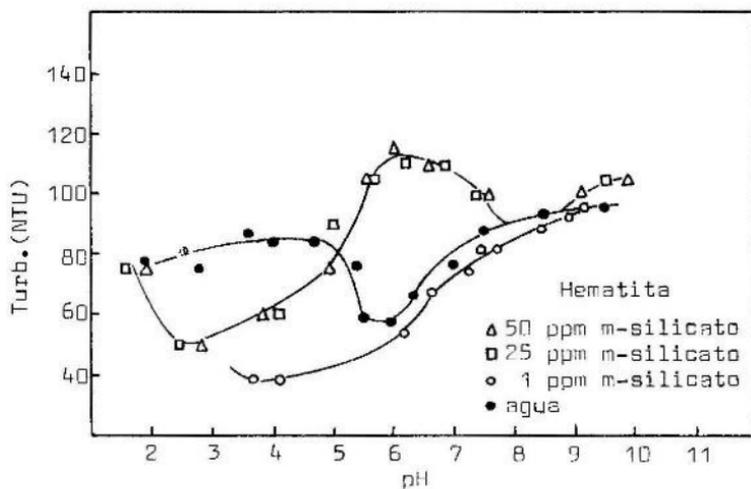


Fig.VI:Turbidez vs.pH.Sistema hematita-Na m-silicato

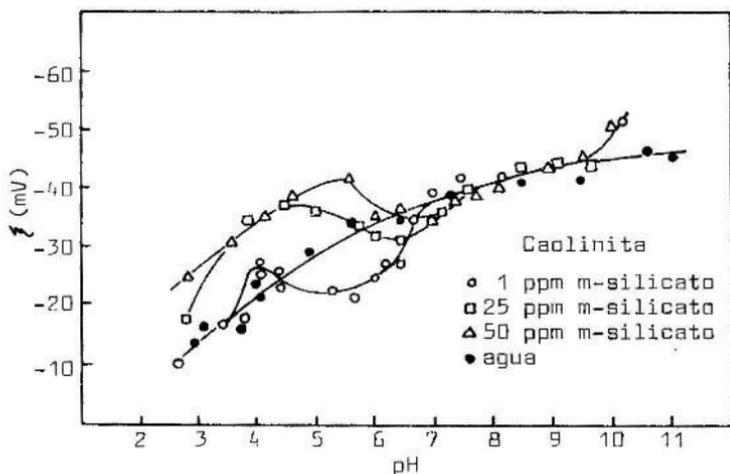


Fig.VII:Potencial zeta vs.pH.Sistema caolinita-Na m-silicato

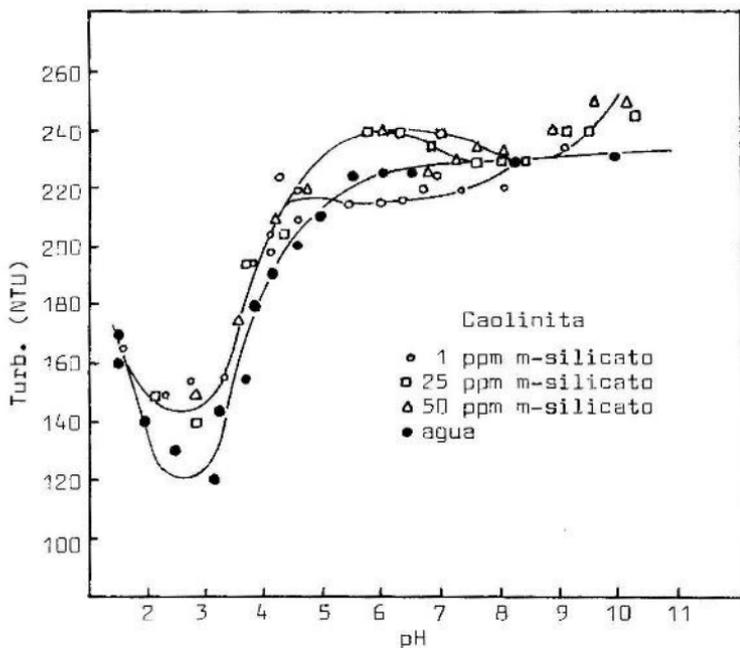


Fig.VIII:Turbidez vs.pH.Sistema caolinita-Na m-silicato