Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

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

DETERMINACIÓN DE LOS TIEMPOS DE COALESCENCIA DE ESPUMANTES INDUSTRIALES CON Y SIN PRESENCIA DE NACL

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

CARLOS JAVIER FERNÁNDEZ BARRERA

Profesor Tutor: Dr. Jorge Saavedra Molina

Profesor Co-Tutor: Dr. Gonzalo Quezada

Concepción, 14 de agosto de 2022

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

RESUMEN

La flotación es un proceso de separación de minerales en el cual se ven involucradas las fases sólida, líquida y gaseosa. Las propiedades interfaciales determinan el rendimiento de este proceso, como por ejemplo la afinidad de la fase sólida con la burbuja evaluada a través de su ángulo de contacto. De igual manera, están presentes los reactivos de flotación, dentro de los cuales el de mayor interés para este informe fue el uso de espumantes y el efecto que genera la presencia de electrolitos en las soluciones. Esto es debido a que a nivel industrial el agua de mar cada día tiene una mayor importancia en el uso dentro del proceso de flotación a causa de la escasez hídrica, la cual ha ido en aumento en los últimos años. A nivel industrial el tamaño de burbuja y la determinación de la concentración crítica de coalescencia es una de las propiedades más utilizadas para evaluar el desempeño de espumantes. Considerando que el fenómeno de coalescencia está fuertemente relacionado con el tamaño de burbuja, en este trabajo se estudia este fenómeno a partir de medidas de tiempo de coalescencia. El objetivo de este trabajo fue evaluar el tiempo de coalescencia para espumantes de la familia de alcoholes: 1-pentanol, metil isobutil carbinol (MIBC), 1-hexanol, 1-heptanol y 1-octanol como también de espumantes industriales: Dowfroth-250, Dowfroth-400, Dowfroth-1012 y Pinnacle 9891 a distintas concentraciones, con y sin presencia de NaCl, a través de la medición de los tiempos de coalescencia, y relacionar estos resultados con tamaños de burbuja obtenidos en otras investigaciones. De acuerdo a los resultados obtenidos, se determinó que el tiempo de coalescencia es de gran utilidad al momento de caracterizar un espumante. Simultáneamente, se observó que los tiempos de coalescencia aumentaron con la presencia de NaCl para los espumantes alcoholes, siendo el 1-pentanol el que presentó los tiempos más bajos y el 1-octanol los tiempos más altos dentro del grupo de los alcoholes. Por otro lado, los espumantes del tipo industrial presentaron un comportamiento totalmente distinto, debido a que cada espumante presentó diferentes variaciones de tiempos de coalescencia con respecto a la presencia de NaCl. En cuanto al tamaño de burbuja, la relación que se obtuvo con respecto al tiempo de coalescencia es que a medida que aumentaban los tiempos de coalescencia, el tamaño de burbuja disminuía, pero no se pudo obtener una relación numérica tanto para los espumantes alcoholes como los industriales. De acuerdo al trabajo realizado se concluyó que el evaluar el efecto de la presencia de NaCl en los tiempos de coalescencia ayudó a caracterizar

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

los diferentes tipos de espumantes, donde los tiempos de coalescencia de los espumantes alcoholes aumentaron con la presencia de sal, mientras que los industriales presentaban una disminución de dicha propiedad. Dichos comportamientos ayudaron a comprender su utilidad para el proceso de flotación.

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi familia por el apoyo incondicional desde el momento en que inicié este camino estudiando Ingeniería Civil Química, durante todo el transcurso de esta hermosa etapa y por el soporte y contención emocional en el término de mi vida universitaria.

A mis amigos que conocí en la carrera, quienes en este último tiempo han sido un apoyo fundamental para completar mis metas tanto personales como académicas.

Al Dr. Jorge Saavedra por su apoyo académico, que fue mi principal herramienta para el desarrollo de mi habilitación profesional. Al Dr. Gonzalo Quezada por su apoyo y aportes a este trabajo.

Al financiamiento del proyecto ANID/FONDECYT/11171092, el cual permitió el desarrollo de este trabajo.

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

TABLA DE CONTENIDOS

Página

RESUMEN i
AGRADECIMIENTOS iii
TABLA DE CONTENIDOS iv
NOMENCLATURA vi
1. INTRODUCCIÓN 1
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA 2
3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA 3
3.1 Proceso de Flotación 3
3.2 Espumantes 5
3.3 Técnicas de Caracterización de Espumantes 5
3.3.1 Tiempo de Coalescencia 6
3.3.1.1 Teorías y mecanismos de la coalescencia de burbujas 6
3.3.1.2 Modelos para determinar tiempo de coalescencia 9
3.3.1.3 Estudios Experimentales 10
3.3.2 Tamaño de Burbuja 15
3.3.2.1 Teoría de tamaño de burbuja 15
3.3.2.2 Propiedades del tamaño de burbuja 16
3.3.2.3 Estudios Experimentales 16
4. OBJETIVOS 20
4.1 Objetivo general 20
4.2 Objetivos específicos 20
5. METODOLOGÍA 21
5.1 Recursos materiales y equipos 21
5.2 Procedimiento 22
5.2.1 Preparación de soluciones 22
5.2.2 Lavado y cebado de materiales 22
5.2.3 Medición del tiempo de coalescencia 23

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 25
6.1 Tiempo de coalescencia de espumantes 25
6.2 Efecto de Cloruro de Sodio (NaCl) en tiempos de coalescencia 27
6.3 Comparación de tiempos de coalescencia 32
6.4 Relación entre el tiempo de coalescencia y tamaño de burbuja 37
7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES 42
7.1 Conclusiones 42
7.2 Recomendaciones 44
8. REFERENCIAS 45

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

NOMENCLATURA

µL	Microlitro
µm	Micrómetro
$AlCl_3$	Cloruro de Aluminio
$CaCl_2$	Cloruro de Calcio
CCC	Concentración Crítica de Coalescencia (ppm)
CTAB	Bromuro de Cetiltrimetilamonio
D_{32}	Diámetro de Sauter (mm)
DF	Dowfroth
DFI	Índice de Espumabilidad Dinámica
KCl	Cloruro de Potasio
LiCl	Cloruro de Litio
MIBC	Metil Isobutil Carbinol
NaBr	Bromuro de Sodio
NaCl	Cloruro de Sodio
NaHS	Sulfhidrato de Sodio
PAX	Xantato Amílico de Potasio
PPG	Polipropilenglicol
TPM	Tripropilenglicol Metil Éter

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

Lista de figuras

Figura 3.1	Fases presentes en el proceso de flotación……..	3
Figura 3.2	Estructura de un espumante……	5
Figura 3.3	Representación del efecto de Marangoni…..……	9
Figura 3.4	Mediciones del porcentaje de coalescencia a diferentes concentraciones de varios tipos de sales (Lessard y Zieminski, 1971)……....	10
Figura 3.5	Efecto de la cobertura de las partículas en el tiempo de coalescencia en varios porcentajes de cobertura (Ata, 2008) ……...……...	11
Figura 3.6	Tiempo de coalescencia en función de la concentración para (rombo) 1-pentanol, (cuadrado) MIBC, (triángulo) TPM y (círculo) PPG. Los tiempos de envejecimiento son de aproximadamente 10 s (azul, marcador abierto), 20 s (azul, marcador cerrado), 40 s (rojo) y 80 s (naranja).……	12
Figura 3.7	Tiempos de coalescencia de burbujas en soluciones acuosas de 1-pentanol (derecha) y MIBC (izquierda). Los símbolos cerrados o pintados representan la presencia de partículas en las soluciones……..	13
Figura 3.8	Coalescencia de burbuja en soluciones salina de NaCl y $CaCl_2$ con respecto a la concentración de sal (Gungoren y Ozdemir, 2018)….……...……	14
Figura 3.9	Tiempos de coalescencia de MIBC en soluciones de MIBC/PAX con adición de concentraciones de NaCl en función de las concentraciones de MIBC (Pan et al., 2022)……..……	15
Figura 3.10	Representación de la Concentración Crítica de Coalescencia (CCC) en mediciones de tamaño de burbuja……..	16
Figura 3.11	Diámetro medio de burbujas vs concentración de electrolito (Marrucci y Nicodemo, 1967)…….	17
Figura 3.12	Efecto de la concentración del espumante en el tamaño de la burbuja utilizando un rociador de bronce de 3 orificios de 0.1 mm de diámetro……	18
Figura 3.13	Efecto de (a) MIBC, DF-250 y (b) MIBC, DF-1012 en el tamaño de burbuja..	18
Figura 3.14	Diámetro de la burbuja Sauter en función de la concentración de los espumantes (MIBC, DF-250, DF-400 y DF-1012) en agua destilada, con la determinación gráfica de la concentración crítica de coalescencia……..	19
Figura 5.1	Representación gráfica del sistema……..	24
Figura 6.1	Tiempos de coalescencia de alcoholes a 20 °C…….....	26
Figura 6.2	Tiempos de coalescencia de espumantes de uso industrial a 20 °C……..	27
Figura 6.3	Efecto de NaCl 1 M en tiempos de coalescencia de (a) 1-pentanol, (b) MIBC, (c) 1-hexanol, (d) 1-heptanol, y (e) 1-octanol a 20 °C……..	29
Figura 6.4	Efecto de NaCl 1 M en tiempos de coalescencia de (a) DF-250, (b) DF-400, (c) DF-1012, y (d) Pinnacle 9891 a 20 °C…….....	32
Figura 6.5	Variación del tiempo de coalescencia con respecto a las diferentes velocidades de operación…….	33

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

Figura 6.6 Tiempos de coalescencia en función de la concentración de MIBC (línea gris) y NaCl (línea negra)..... 34
Figura 6.7 Comparación entre los tiempos de coalescencia obtenidos por Bournival et al. (2014) (triángulos) y los resultados obtenidos en este trabajo (círculos)…. 35
Figura 6.8 Tiempos de coalescencia a diferentes concentraciones de NaHS en soluciones de NaHS/MIBC……. 36
Figura 6.9 Comparación de tiempos de coalescencia de este trabajo con los tamaños de burbuja de Laskowski et al. (2003) para (a) MIBC, (b) DF-250 y (c) DF-1012…… 38
Figura 6.10 Comparación de tiempos de coalescencia de este trabajo con los tamaños de burbuja de Finch et al. (2008) para (a) 1-pentanol, (b) MIBC y (c) DF-250…. 39
Figura 6.11 Comparación de tiempos de coalescencia de este trabajo con los tamaños de burbuja de Castro et al. (2013) para (a) MIBC, (b) DF-250, (c) DF-400 y (d) DF-1012…… 40

Lista de tablas

Tabla 5.1 Espumantes del tipo alcohol……... 21
Tabla 5.2 Espumantes de tipo industrial…… 22
Tabla 6.1 Comparación de las concentraciones de estabilidad de los tamaños de burbujas a través de la CCC (ppm) de la literatura con los tiempos de coalescencia obtenidos en este trabajo…… 41

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

1. INTRODUCCIÓN

La flotación es un proceso de separación de minerales en la cual están involucradas las fases: sólida del mineral, líquida de la solución acuosa y gaseosa de las burbujas de aire. Este es un proceso en el que intervienen diversos fenómenos físico-químicos en todas las interfaces involucradas como también los diversos factores que se son necesarios a evaluar en el proceso de flotación. Algunos de estos factores son la hidrofobicidad de los minerales, salinidad, pH, tamaño de partícula, tamaño de burbuja, velocidad de flujo de aire, agitación, entre otros. Para mejorar el rendimiento del proceso se agregan espumantes con el fin evitar la coalescencia de burbujas para lograr tamaños de burbuja pequeños y lograr una espuma estable. Por otro lado, la presencia de electrolitos es un tema de alto interés actualmente debido a que el agua de mar se está evaluando como posible fuente de recurso hídrico para procesos industriales como la flotación, a causa de la escasez hídrica que afecta en estos tiempos. Por lo cual se han estudiado diversas propiedades para ver cómo afecta la presencia de electrolitos al proceso de flotación.

La principal propiedad estudiada en este trabajo es el tiempo de coalescencia, la cual permite evaluar la estabilidad de burbujas. Existen diversos trabajos que han estudiado esta propiedad mediante la determinación del tiempo de coalescencia entre pares de burbujas en distintas configuraciones y tipo de espumantes (Ata, 2008; Bournival et al., 2012, 2014; Pan et al., 2021, 2022). Otra propiedad de gran interés a nivel industrial con respecto a la estabilidad de burbujas es el tamaño de burbuja y la determinación de la concentración crítica de coalescencia (Cho y Laskowski 2002a, 2002b; Laskowski et al., 2003; Castro et al., 2013).

La finalidad de este trabajo es evaluar tiempos de coalescencia para soluciones de espumantes de la familia de alcoholes y espumantes industriales con y sin presencia de electrolitos, y relacionar estos resultados con los tamaños de burbuja obtenidos de otras investigaciones.

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El consumo de agua mundialmente se ha multiplicado por seis en el transcurso de los últimos 100 años, esto es debido al constante aumento poblacional, al desarrollo económico y los ecosistemas que dependen de los recursos hídricos, por lo cual son los principales afectados por el cambio climático y la creciente demanda del recurso, lo cual genera la escasez hídrica. La falta de agua puede provocar un parón en la industria o en la generación de energía. Las consecuencias pueden extenderse también a los aspectos operativos y afectar al aprovisionamiento de materias primas, cortar las cadenas de suministro y causar daños a instalaciones y equipos (United Nations, 2020).

Debido a la escasez hídrica que se ha ido generando con el correr de los años, el norte de Chile se ve afectado considerablemente con los efectos del cambio climático, ya que es la principal zona para el desarrollo de los procesos mineros. Por ello, el agua de mar se ve como una posible solución con la finalidad de disminuir el alto estrés que presenta el constante uso de las aguas continentales en las diversas operaciones dentro de la minería (Ramírez y Cantallopts, 2020).

Debido a que el agua de mar se está considerando como una posible fuente de recurso hídrico en la minería, últimamente se han realizado diversos estudios para observar el comportamiento de la presencia de electrolitos y ver cómo afectan estos a los diferentes tipos de espumantes en el proceso de flotación de diversos minerales. Actualmente, no se tiene un amplio conocimiento del comportamiento de los espumantes industriales con y sin presencia de electrolitos. En este informe se presenta una metodología altamente reproducible y validada con trabajos previos en la determinación de tiempos de coalescencia. Al tener una mayor comprensión de esta propiedad permitirá mejorar el proceso de flotación con el uso del agua de mar.

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3.1 Proceso de Flotación

La flotación es un proceso heterogéneo, lo cual indica que participa más de una fase, el mineral es sólido, el agua líquida y, por último, las burbujas la fase gaseosa. La flotación es un proceso físico-químico, en donde intervienen las diferentes propiedades superficiales de las fases involucradas en el proceso y sus respectivas interfaces, como se muestra en la Figura 3.1. (Acevedo, 2013).

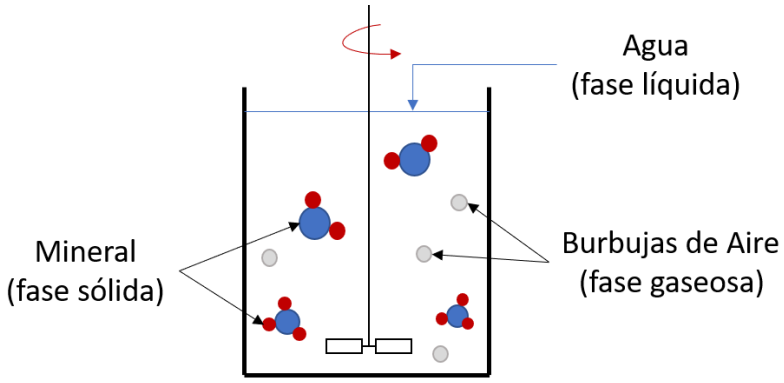


Figura 3.1. Fases presentes en el proceso de flotación.

La composición de las distintas fases son las siguientes:

- La fase gaseosa, en general, está compuesta por aire, el cual se introduce y dispersa en forma de pequeñas burbujas.
- La fase líquida, está formada en su mayoría con agua, pero a la vez, están presentes los reactivos. Debido a la polaridad del agua, los minerales tienen hidratación superficial en soluciones acuosas.
- La fase sólida, está constituida por pequeñas partículas de mineral molido.

Con respecto a la afinidad de los minerales con el agua, estos pueden ser hidrofóbicos o hidrofílicos. Para cuantificar esta característica se utiliza el ángulo de contacto medido entre el plano tangente a la interface líquido-gas y el plano formado por el sólido (Acevedo, 2013). Entre menor sea el ángulo de contacto, mayor será la mojabilidad del agua sobre el sólido. Por otro lado,

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

mientras mayor sea el ángulo, menor será la mojabilidad del agua sobre el sólido (Minera Escondida, 2004).

La polaridad del mineral afecta directamente a la afinidad de los mismos, es decir; si los minerales son apolares (hidrofóbicos) presentan estructura simétrica, no tienen intercambio de electrones al interior de sus moléculas, no presentan disociación de iones y, en general, son químicamente inactivos. Mientras, que los minerales polares (hidrofílicos), tienen una estructura asimétrica, forman enlaces iónicos (intercambio de iones) y presentan bastante actividad química.

En la flotación ocurren fenómenos de interacciones físico-químicas entre los compuestos de las distintas fases, las cuales son: gas-líquido, sólido-líquido y sólido-gas. En todas estas interfaces está presente una fuerza de tensión, también conocida como tensión superficial.

Otro fenómeno de interés en este proceso es la adsorción de ciertos reactivos de flotación, la cual se define como la acumulación de materia en una superficie o interface, lo que genera una concentración diferente a la materia que no está presente en la interface. Cuando la concentración es menor en la interface se habla de una adsorción negativa, mientras que, en el caso contrario, cuando la concentración es mayor en dicha interface, es una adsorción positiva (colectores y espumantes). Los casos de adsorción que más interesan en flotación son dos: interface gas-líquido (aire-agua) en donde se adsorben los espumantes y sólido-líquido (mineral-agua) en donde se adsorben los colectores.

Los principales reactivos de flotación son: colectores, depresantes, modificadores de pH y espumantes. Los colectores permiten mejorar la hidrofobicidad de los minerales, con lo cual aumenta la estabilidad de la interface sólido-gas. Los depresantes su principal función es disminuir la flotabilidad de ciertos minerales que no son de interés o ganga, haciendo que su superficie sea más hidrofílica y evitando la acción de los colectores, que podrían facilitar la desorción de colectores ya absorbidos. Los modificadores de pH determinan la acidez y alcalinidad de la pulpa, y el tipo de colector a utilizar. Los espumantes evitan la coalescencia de burbujas y mantienen una espuma estable, facilitando la recolección y evacuación de la espuma cargadas con los minerales (Acevedo, 2013).

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

3.2 Espumantes

Los espumantes son conocidos también como agentes tenso-activos (ver Figura 3.2) o surfactantes que presentan una parte hidrofílica (polar) y otra hidrofóbica (apolar). La parte polar del espumante es generalmente un grupo [OH] y la parte apolar es la cadena de hidrocarburos. En la interface gas-líquido, el extremo polar se orienta hacia el agua, mientras que el apolar hacia el aire (Orozco, 2012).

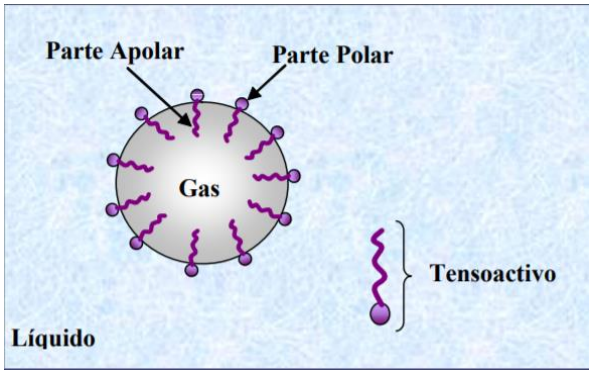


Figura 3.2. Estructura de un espumante.

Los espumantes tienen la capacidad de disminuir el tamaño de burbuja, lo cual impide la coalescencia y así generar una alta estabilidad en la espuma, manteniendo encapsulado al mineral valioso en el interior de la burbuja.

El grupo de espumantes más importantes utilizados en el proceso de flotación son los espumantes neutrales, funcionan tanto en pulpa ácida como alcalina. Estos espumantes se dividen en: Alcoholes alifáticos, Ciclo alcoholes, Parafinas aloxy, Éteres de poliglicol, Éteres de polipropilenglicol y Éteres de poliglicol glicerol.

3.3 Técnicas de Caracterización de Espumantes

Algunas de las técnicas de caracterización más utilizadas para espumantes son: determinación de tamaño de burbuja, concentración crítica de coalescencia (CCC), índice de espumabilidad dinámica (DFI), tiempos de coalescencia, tensión superficial y adsorción superficial. Estas técnicas de caracterización se realizan por distintos métodos. Por ejemplo, la determinación de tamaño de burbuja se realiza por métodos acústicos y ópticos; la tensión superficial se puede medir por métodos de fuerza, ópticos y basados en medidas de presión.

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

Dentro de las pruebas más utilizadas para caracterizar espumantes está la determinación de tamaño de burbuja y el cálculo de la concentración crítica de coalescencia. El origen de estos tamaños de burbuja estaría relacionado con los eventos de coalescencia entre las burbujas, y uno de los factores que tiene relación con estos eventos es la capacidad de las burbujas por mantener una interfaz aire-líquido estable. Para cuantificar esta propiedad se han realizado estudios de tiempos de coalescencia entre pares de burbujas. Se referirá a continuación los trabajos que existen sobre esta propiedad y los trabajos más relevantes de determinación de tamaño de burbujas.

3.3.1 Tiempo de Coalescencia

La coalescencia está fuertemente ligada a la presencia de electrolitos y tensioactivos. Por lo tanto, el tamaño de la burbuja y la retención de gas dependen en gran medida de las propiedades del sistema.

Cuando se trata de disolventes puros, los tiempos de coalescencia son más cortos, mientras que en presencia de electrolitos conduce a la supresión de la coalescencia de las burbujas que conduce a un tamaño medio de burbuja más bajo, mayor retención de gas y área interfacial.

3.3.1.1 Teorías y mecanismos de la coalescencia de burbujas

En las dispersiones gas-líquido, el tamaño de la burbuja, su distribución, la retención de gas y el área interfacial se deciden por la influencia combinada de la coalescencia y la ruptura de las burbujas de gas. Por ejemplo, en columnas de burbujas a bajas velocidades de líquido y gas, la rotura de burbujas es insignificante. También se observa, que, en columnas de burbujas, el proceso de coalescencia ocurre principalmente cerca del distribuidor y, en el resto de la columna, se observa una distribución de tamaño de burbuja casi uniforme.

De acuerdo a Chaudhari y Hoffmann (1994), se tiene que el proceso de coalescencia de burbujas presenta 3 pasos:

1. En primer lugar, está el acercamiento de dos burbujas dentro de la fase líquida, lo que da paso a la formación de una delgada película. El espesor inicial puede oscilar típicamente entre 1 a 10 μm. La hidrodinámica de la fase líquida es la que controla el grado de disipación de la energía.
2. Segundo, el adelgazamiento de la película se produce debido al drenaje del líquido bajo la influencia de la gravedad y la succión debido a las fuerzas capilares del borde de las

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

burbujas, y otras propiedades tales como la tensión superficial y la viscosidad. Cuando el espesor disminuye a unos 100 nm, las fuerzas de atracción de van der Waals aumentan la velocidad de drenaje, mientras que la fuerza repulsiva electrostática de la doble capa la disminuye. Con un mayor adelgazamiento, algunas películas se vuelven metaestables y otras colapsan entre 50 y 10 nm. La metaestabilidad se alcanza cuando se equilibran las fuerzas de succión del borde, atracción de van der Waals y repulsión de doble capa; la inestabilidad se produce cuando predominan las fuerzas de atracción.

3. A medida que el espesor de la película disminuye, se dice que conduce a la coalescencia. Las películas inestables se rompen espontáneamente con un "espesor crítico" característico.

En el proceso de coalescencia de burbujas, se cree que la tasa de adelgazamiento de la película líquida es el paso controlante de la velocidad, ya que el paso de ruptura es muy rápido. El tiempo de contacto de las burbujas también es importante y cuando el tiempo de contacto de las burbujas es menor que el tiempo de adelgazamiento, no se producirá la coalescencia. Entonces para entender el comportamiento de la coalescencia, el análisis se debe centrar en la velocidad de adelgazamiento de la película líquida. Algunos de los factores que afectan a la velocidad de drenaje se explican a continuación.

La influencia de la gravedad y la succión en los bordes de la película son la principal fuerza causante del drenaje del líquido de la película delgada. Lo anterior se ve influenciado por la movilidad de las superficies de las burbujas y las propiedades físicas de las fases fluidas tales como, la viscosidad, viscosidad superficial, los gradientes de tensión superficial y las diferencias entre la densidad de las fases líquida y gaseosa. Al aumentar la tensión superficial, aumenta la resistencia de deformación de las burbujas y también disminuye el área de drenaje de la película, causando una coalescencia más rápida.

Al haber un agente tensoactivo presente en la solución genera un aumento en la viscosidad interfacial y una disminución en la tensión interfacial. Estos cambios conducen a un retraso de la velocidad de drenaje del líquido de la película. Al disminuir la tensión interfacial, también disminuye la probabilidad de ruptura de la película, con lo cual se inhibe la deformación de la película, debido a que con el cambio de área la tensión interfacial absorbe la tensión tangencial.

Como se mencionó anteriormente los agentes tensoactivos (espumantes) presentan grupos hidrofílicos y un componente hidrofóbico. Las moléculas de este tipo enriquecerán la interface gas-

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

líquido. En el lado líquido de la interface, las moléculas tensioactivas tenderán a formar una monocapa, cuya estabilidad depende del tipo, concentración y tamaño o largo de la molécula. En el caso de los grupos hidrofílicos, estos apuntan hacia la fase líquida y los hidrofóbicos hacia la fase gaseosa. Debido a esta orientación específica, la superficie del líquido alrededor de las burbujas de gas está cargada eléctricamente y esta polarización de la superficie produce fuerzas repulsivas que inhiben la coalescencia de las burbujas (Keitel y Onken, 1982).

Teniendo en cuenta las implicaciones prácticas y algunas observaciones importantes sobre el comportamiento de coalescencia de diferentes sistemas, estos sistemas se pueden clasificar en las siguientes categorías (Chaudhari y Hoffmann, 1994):

- Fase líquida que consiste en solvente puro o una mezcla de disolventes no polares.
- Soluciones acuosas de electrolitos.
- Soluciones acuosas que contengan agentes tensoactivos inorgánicos u orgánicos.
- Fase líquida constituida por un fluido no newtoniano de alta viscosidad.

Como ya se sabe que en la mayoría de los disolventes puros la coalescencia de burbujas tiende a ser más rápida, pero una vez añadido los electrolitos, estos afectan a la coalescencia de burbujas de gas, la cual se inhibe, generando tamaños de burbuja más pequeños y con un área interfacial más alta. De acuerdo a lo anterior, los electrolitos conducen a la formación de una doble capa eléctrica en las interfaces entre las dos burbujas y el líquido de drenaje, lo que resulta en la inmovilidad de las interfaces y el retraso del flujo de la película de drenaje a través de la fuerza de atracción de las cargas opuestas en las interfaces (Chaudhari y Hoffmann, 1994).

Efecto Marangoni

De acuerdo al trabajo de Marrucci y Nicodemo (1967), en donde utilizaron etanol como espumante, vieron que la orientación de las moléculas de alcohol en la superficie genera una doble capa eléctrica y un potencial de superficie. Debido a la alta volatilidad de ese alcohol la transferencia de masa del líquido al gas está en el burbujeo, lo cual se basa en el concepto del Efecto de Marangoni, el cual fue estudiado por Zuiderweg y Harmens (1958), quienes vieron los fenómenos superficiales que ocurren durante la destilación de mezclas orgánicas. Entonces para ellos el efecto Marangoni es un fenómeno en el que se produce la contracción de la película líquida como consecuencia de los efectos de transferencia de masa y, por ende, el gradiente de

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

concentración de espumante, el cual hace que la interface esté altamente hidratada. Zuiderweg y Harmens (1958) explicaron cómo las burbujas pueden estabilizarse por una diferencia de punto a punto en la concentración y, en consecuencia, en la tensión superficial, debido al proceso de transferencia de masa. Si este fuera el caso de las soluciones acuosas de etanol, una inversión en la dirección del proceso de transferencia de masa habría destruido la estabilidad y favorecido la coalescencia (ver Figura 3.3).

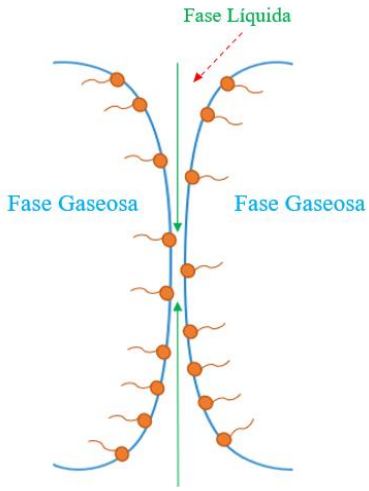


Figura 3.3. Representación del Efecto Marangoni

3.3.1.2 Modelos para determinar tiempo de coalescencia

Para comprender de una forma más cuantitativa el concepto de coalescencia, es necesario revisar los modelos de coalescencia de dos burbujas en dispersiones gas-líquido. El término que explica de una forma más clara es el Tiempo de Coalescencia, el cual se define como el tiempo transcurrido desde el primer contacto de las dos burbujas hasta su coalescencia.

A continuación, se presentan brevemente los modelos propuestos para describir el tiempo de coalescencia:

1. Modelo de Difusión de la Fase Líquida (Marrucci, 1969)

La teoría propuesta presenta dos mecanismos que afectan al adelgazamiento de la película: (a) Expansión de las dos superficies y el líquido entre ellas (el estiramiento como un todo) y (b) flujo laminar del líquido a granel con respecto a las superficies, las cuales se consideran inmóviles. La teoría de Marrucci (1969) considera el primer mecanismo, despreciando el flujo laminar con respecto al estiramiento de la película.

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

2. Modelo de Difusión de la Fase Gas (Nicodemo et al., 1972)

Este modelo propone que para solutos volátiles el gradiente de concentración sería un factor a considerar para la difusión desde el soluto hacia la masa líquida de la burbuja.

3. Modelo de Tensión Superficial Dinámica (Andrew, 1960)

En este modelo se considera que la película que se está estirando es relativamente gruesa, lo que provoca una lenta difusión del soluto desde la fase líquida a la superficie, por ende, la tensión superficial aumenta.

3.3.1.3 Estudios Experimentales

El efecto de la sal va a ser diferente para cada tipo de electrolito presente. De acuerdo a Lessard & Zieminski (1971), la coalescencia se ve afectada a medida que se aumenta la concentración de la sal añadida. Por ejemplo, para $AlCl_3$, la coalescencia es del 100 % a 0.03 M y del 7.5 % a 0.04 M. Esta es una indicación definitiva de que está presente algún tipo de concentración crítica. De acuerdo a la Figura 3.4, el LiCl es más efectivo que el NaCl que, a su vez, es más efectivo que el KCl; la efectividad de los haluros está en el orden NaCl > NaBr.

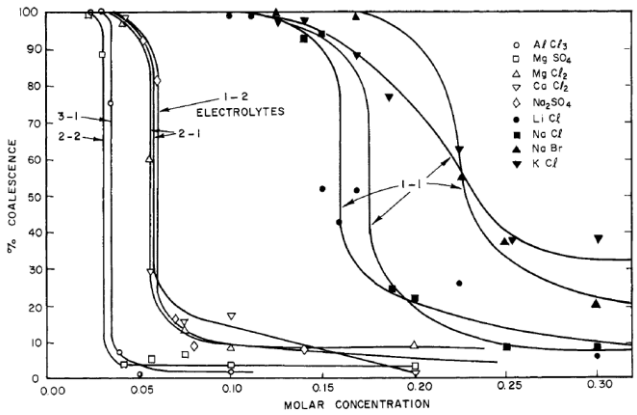


Figura 3.4. Mediciones del porcentaje de coalescencia a diferentes concentraciones de varios tipos de sales (Lessard y Zieminski, 1971).

Drogaris y Weilnad (1983) se encargaron de correlacionar la tensión superficial y los tiempos de coalescencia en función de la concentración y lograron encontrar una relación diciendo que, cuando la tensión superficial se mantiene prácticamente constante, el tiempo de coalescencia aumenta fuertemente, y cuando la tensión superficial presenta ese decaimiento exponencial, el tiempo de coalescencia se mantuvo constante, entonces dicen que hay un comportamiento de transición.

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

Por otro lado, Ata (2008) trabajó con dos sistemas de burbujas, de una y dos burbujas, respectivamente. La mayoría de las burbujas coalescieron en la superficie de la solución de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB por sus siglas en inglés), esto es gracias a la alta estabilidad que le daban las partículas de vidrio adheridas en el film, su cobertura oscila entre el 25% y el 90%, como se muestra en la Figura 3.5. El autor concluyó que la presencia de partículas en la superficie de la película reduce el adelgazamiento de la película al evitar el drenaje de líquido y crear una barrera estérica en la interfaz. Sin embargo, es más probable que el aumento en el tiempo de coalescencia de la burbuja con el aumento de la cobertura de la superficie se debiera a las partículas de vidrio adheridas a la superficie de la burbuja. La presencia CTAB también agregó mayor estabilidad a las burbujas.

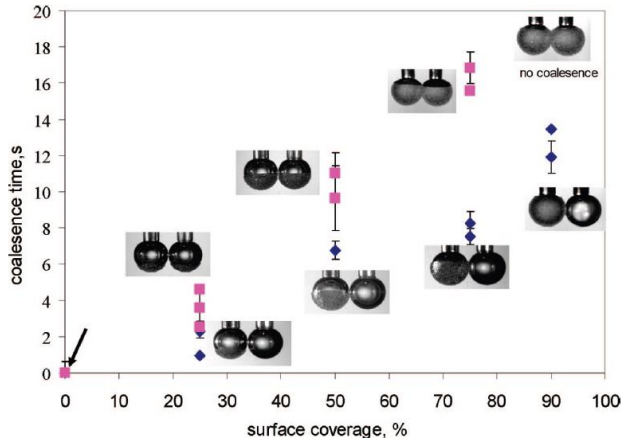


Figura 3.5. Efecto de la cobertura de las partículas en el tiempo de coalescencia en varios porcentajes de cobertura (Ata, 2008).

Otros autores como Del Castillo et al. (2011) estudiaron los tiempos de coalescencia para soluciones salinas sin presencia de espumante a diferentes velocidades de acercamiento, en donde concluyeron que la estabilidad de las burbujas se ve influenciada tanto por la concentración de sal como también por la velocidad de aproximación de las burbujas.

Con la inminente escasez de agua dulce, Bournival et al. (2012) estudiaron la estabilización de burbujas con la presencia de MIBC y NaCl. Los autores vieron que en el orden de 0.1 a 0.5 M de concentración de sal es suficiente para retrasar la coalescencia de burbujas y con respecto al espumante (MIBC) se debe analizar la estabilidad de burbuja y de la espuma.

Bournival et al. (2014) estudiaron el tiempo de coalescencia de burbuja y la deformación de las mismas. Trabajaron con el mismo sistema de Bournival et al. (2012). Juntaron un par de burbujas capilares de aproximadamente 2 mm de diámetro utilizando un actuador lineal electrónico, con el

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

cual pudieron mantener una velocidad constante para todas las mediciones. Las soluciones fueron preparadas con metil isobutil carbinol (MIBC), polipropilenglicol (PPG), tripropilenglicol metil éter (TPM) y 1-pentanol. De acuerdo a los autores, los altos tiempos de coalescencia de los poliglicoles a bajas concentraciones indica que puede haber otros factores que afecten a los tiempos de coalescencia, uno de ellos puede ser el factor de envejecimiento. La efectividad del TPM sería en una concentración similar a 1-pentanol y a MIBC, a pesar de los altos tiempos de coalescencia de TPM, este presenta la meseta a una concentración cercana a la de los alcoholes antes mencionados (ver Figura 3.6). Los autores vieron que a medida que aumentaba la concentración de espumante aumentaban los tiempos de coalescencia y con respecto a la deformación concluyeron que es necesaria una elasticidad mínima para obtener un mayor amortiguamiento en la burbuja.

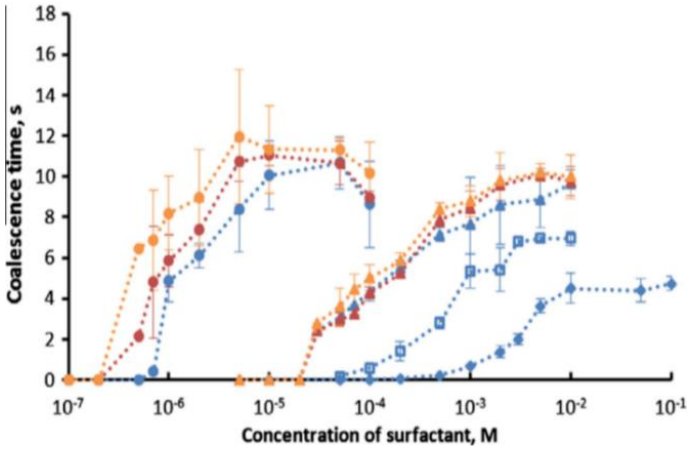


Figura 3.6. Tiempo de coalescencia en función de la concentración para (rombo) 1-pentanol, (cuadrado) MIBC, (triángulo) TPM y (círculo) PPG. Los tiempos de envejecimiento son de aproximadamente 10 s (azul, marcador abierto), 20 s (azul, marcador cerrado), 40 s (rojo) y 80 s (naranja).

Bournival et al. (2015) trabajaron utilizando tubos capilares y con adición de partículas como en el experimento de Ata (2008) y la misma configuración del sistema que Bournival et al. (2012). Las burbujas fueron empujadas por un actuador lineal electrónico para mover el capilar de forma constante. El experimento lo realizaron con presencia de partículas de vidrio y espumante como MIBC y 1-pentanol. Demostraron que con la presencia de espumante se retrasan los tiempos de coalescencia de burbuja. Al adicionar espumante en algunos casos aumentó la amortiguación de las burbujas, los cuales presentaban baja concentración de partículas. De acuerdo a la Figura 3.7, a la solución de MIBC al momento de que le agregaron las partículas, esto generó tiempos de coalescencia más cortos que sin ellas, casi instantáneamente. Los autores dicen que, las burbujas

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

de las soluciones con espumantes presentaban mayor estabilidad cuando tenían adheridas las partículas. Finalmente llegaron a la conclusión de que no era significativo realizar ningún otro experimento sobre el tiempo de coalescencia a concentraciones más allá de las líneas sin coalescencia ya que en tales casos el espumante no regula el tiempo de coalescencia de la burbuja.

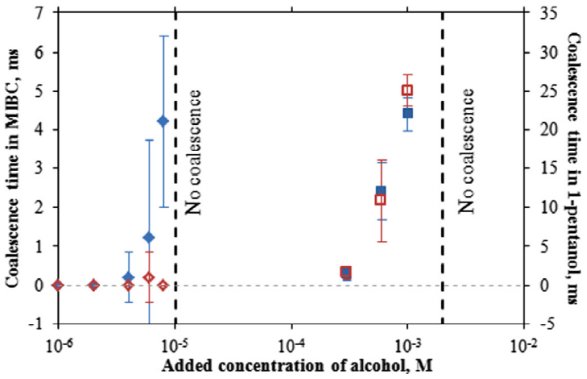


Figura 3.7. Tiempos de coalescencia de burbujas en soluciones acuosas de 1-pentanol (derecha) y MIBC (izquierda). Los símbolos cerrados o pintados representan la presencia de partículas en las soluciones.

También está el trabajo desarrollado por Bournival et al. (2017), en donde las burbujas eran producidas en tubos capilares (acero inoxidable), las burbujas entraban en contacto con un actuador lineal como lo trabajaron Bournival et al. (2012). Los tubos capilares los tenían conectados a dos bombas de microjeringa independientes. Las burbujas entraron en contacto después de un tiempo de envejecimiento de 10 s con el uso del actuador lineal, el cual se movía uno de los tubos a velocidad constante de 2.754 mm/s. Este trabajo muestra resultados con tiempos crecientes monótonamente para MIBC, y hace mención a que la presencia de contaminantes afecta principalmente los resultados de tiempo de coalescencia a baja concentración de espumante.

Gungoren y Ozdemir (2018) trabajaron usando un temporizador de unión de partículas de burbujas modificado para medir el tiempo de coalescencia de las mismas. En dicha experimentación colocaron un recipiente de vidrio debajo del tubo capilar y llenaron con la solución, después usaron una jeringa con una aguja con forma de U debajo del tubo capilar de vidrio. Tanto en el extremo del tubo capilar como en la jeringa se formaron dos burbujas, en donde la burbuja superior se mueve hacia la burbuja inferior para entrar en contacto. Todas las mediciones las realizaron a una velocidad de acercamiento constante de 100 mm/s. Dentro de sus resultados no obtuvieron tiempos de coalescencia para las concentraciones de MIBC a 10 y 100 ppm, ya que el tiempo de contacto de las burbujas fue solo de 100 ms. Sin embargo, al evaluar el efecto de la sal, vieron que esta afectó a los eventos de coalescencia, los cuales fueron inhibidos a medida que

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

aumentaba la concentración de las sales (ver Figura 3.8). El tiempo de coalescencia de las burbujas tiene una gran dependencia del efecto que genera la concentración de las sales presentes en las soluciones.

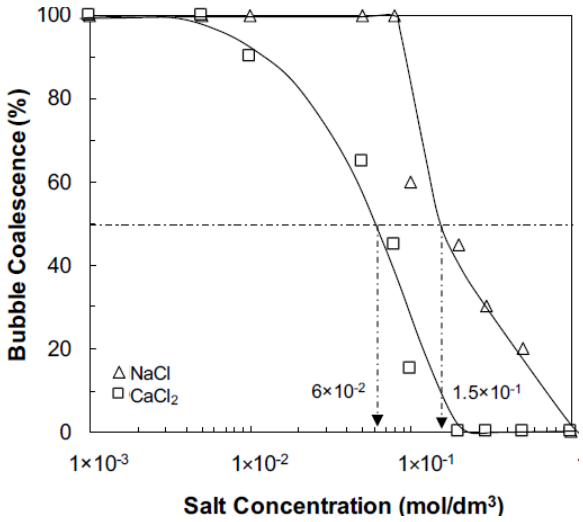


Figura 3.8. Coalescencia de burbuja en soluciones salina de NaCl y $CaCl_2$ con respecto a la concentración de sal (Gungoren y Ozdemir, 2018).

Aquevedo (2020) estudió los mismos sistemas, pero de otra técnica donde trató de juntas las burbujas verticalmente y logró que al hacerlo de esa manera los resultados tienen mayor dispersión.

Por otro lado, Pan et al. (2021) estudiaron la presencia de xantato de amilo y potasio (PAX) y con NaHS en soluciones de MIBC. Los tiempos de coalescencia que obtuvieron en las mezclas de PAX/MIBC con la presencia de PAX a bajas concentraciones aumentó significativamente la vida útil de las burbujas.

Uno de los trabajos más recientes con respecto a tiempo de coalescencia es el de Pan et al. (2022), el cual está basado en el trabajo previamente realizado por Bournival et al. (2012), quienes utilizaron tres familias de espumantes: alcoholes alifáticos, polipropilenglicol y propilenglicol metil éter, y a su vez usaron el colector xantato amílico de potasio (PAX). Los autores dicen que en general, el tiempo de coalescencia de una mezcla de 1 ppm de PAX/MIBC con NaCl 0.1 M es más largo que con 2 M, con la adición de PAX a las soluciones, este genera un gran impacto en los tiempos de coalescencia, sobre todo cuando supera los 50 ppm de concentración de espumante. En el caso de los sistemas MIBC/PAX/NaCl, estos presentan tiempos de coalescencia mayores que en los casos sin presencia de sal, mostrando una mayor diferencia en concentraciones bajas de MIBC (ver Figura 3.9). Pan et al. (2022) demostraron que el efecto de la sal sobre los tiempos de

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

coalescencia se desvanece a concentraciones más altas de MIBC en las mezclas, lo que también se observa en MIBC a concentraciones mayores a 500 ppm, en el caso de NaCl 0.1 M. Los resultados del artículo sugieren fuertemente que el punto de transición de dominancia en el tiempo de vida de la burbuja está determinado principalmente por la concentración de sal añadida al sistema ternario (MIBC/PAX/NaCl).

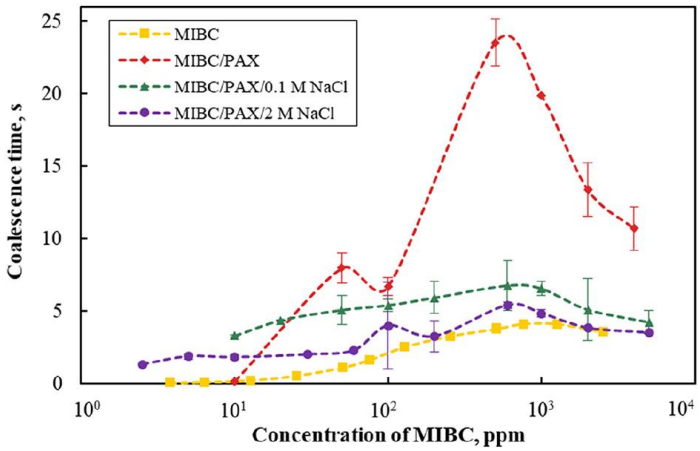


Figura 3.9. Tiempos de coalescencia de MIBC en soluciones de MIBC/PAX con adición de concentraciones de NaCl en función de las concentraciones de MIBC (Pan et al., 2022).

3.3.2 Tamaño de Burbuja

3.3.2.1 Teoría de tamaño de burbuja

Se ha descubierto que existen parámetros tanto físicos como químicos que afectan significativamente al tamaño de burbuja, ya sea en sistema de dos o tres fases. Dentro de los parámetros físicos esta la viscosidad, tamaño de partícula del mineral, densidad de pulpa y el flujo de aire. Dentro de los parámetros químicos, la presencia de espumantes y electrolitos disminuye el tamaño de burbuja, mientras que, al aumentar el pH, el tamaño de burbuja también aumenta (O'Connor et al., 1990).

El efecto más importante que causan los espumantes es el tamaño de burbuja. A bajas concentraciones de espumante, el tamaño de la burbuja es mucho mayor, lo que indica que la coalescencia es el mecanismo principal que determina el tamaño (Cho y Laskowski, 2002b). Al aumentar la concentración del espumante, disminuye la coalescencia de las burbujas y por tanto el tamaño de burbujas. Aldrich y Feng (2000) concluyeron que al agregar espumantes a un sistema puede alterar las características del mismo, tales como aumentar la estabilidad de la espuma y disminuir la tensión superficial del sistema.

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

3.3.2.2 Propiedades del tamaño de burbuja

Diámetro de Sauter (D_{32})

Una de las principales propiedades que sirve para medir el tamaño de burbuja es el Diámetro de Sauter (D_{32}), el cual representa el diámetro promedio de todas las burbujas presentes en la dispersión gas-líquido, y, por ende, es la propiedad que permite el cálculo del área específica de intercambio gas-líquido (Vital, 2006).

Concentración Crítica de Coalescencia (CCC)

Cuando el diámetro de Sauter disminuye hasta un tamaño de burbuja limitante llega a una concentración particular (ver Figura 3.10), llamada concentración crítica de coalescencia (CCC), en donde el tamaño de burbuja no se ve afectado por el aumento de la concentración de espumante. La capacidad de los espumantes de evitar coalescencia de burbujas se debe a la CCC (Cho y Laskowski, 2002a).

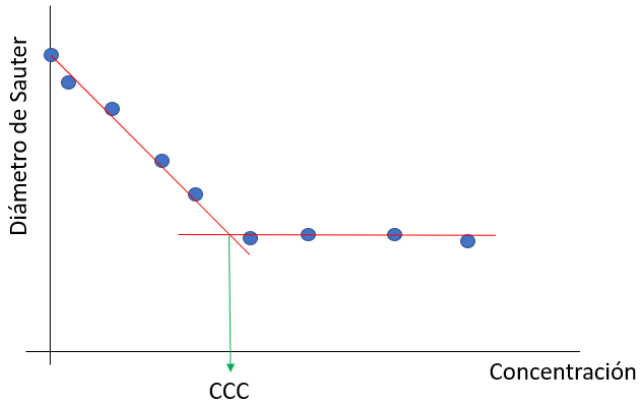


Figura 3.10. Representación de la Concentración Crítica de Coalescencia (CCC) en mediciones de tamaño de burbuja.

3.3.2.3 Estudios Experimentales

Marrucci y Nicodemo (1967) utilizaron una placa porosa de bronce circular que tenía un diámetro de 7.5 cm y un espesor de 1 cm. El gas que utilizaron fue nitrógeno, alimentado a la columna a través de una válvula reductora de presión y con un valor fijo de la velocidad superficial del gas (0.5 cm/seg). Marrucci y Nicodemo (1967) con una placa porosa y una velocidad fija, evaluaron diferentes sales y encontraron que todas las sales generan una disminución en el tamaño de burbuja llegando a una asíntota común para todas las sales a concentraciones que dependen del

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

tipo de sal. Al agregar el etanol observaron que también los tamaños de burbuja disminuyen rápidamente (ver Figura 3.11).

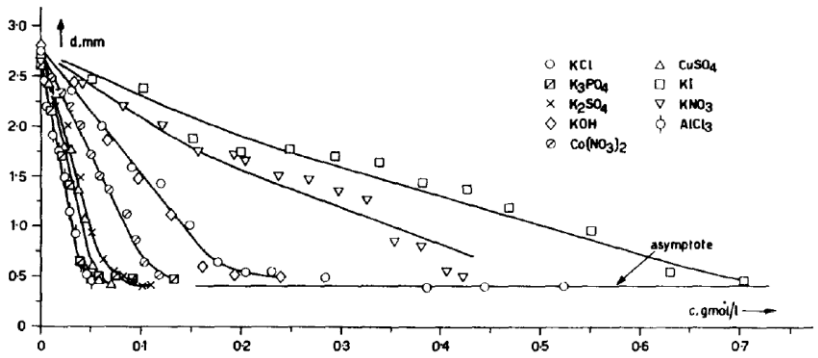


Figura 3.11. Diámetro medio de burbuja vs concentración de electrolito (Marrucci y Nicodemo, 1967).

Cho y Laskowski (2002a) estudiaron el efecto de la presencia de espumantes en el tamaño de burbuja, para lo cual utilizaron rociadores de uno y 3 orificios y una celda de flotación. Los autores descubrieron que el tamaño de burbuja depende directamente de la concentración de espumante para los casos de rociadores de varios orificios y la celda de flotación. Además, a bajas concentraciones de espumante, el tamaño de burbuja es mayor.

Cho y Laskowski (2002b) trabajaron con rociadores de uno y tres orificios, en donde las burbujas pasaban a través de un muestreador de tamaño de burbuja de la Universidad Ciudad del Tabo (UCT) con un capilar de vidrio de 0.8 mm para medir el tamaño de burbuja. Los espumantes usados: metil isobutil carbinol (MIBC), n-hexanol (espumante 1), di-metoxi-mono-propoxo hexanol (espumante 2), dietoxi hexanol (espumante 3) y monopropoxi dietoxi hexanol (espumante 4). Los autores demostraron que los espumantes más fuertes (2 y 4) alcanzaron la concentración crítica de coalescencia (CCC) a una menor concentración que los más débiles (MIBC, 1 y 3) como se puede observar en la Figura 3.12. También indicaron que, aun cuando los eventos de coalescencia sean disminuidos después de la CCC, estos aún tienen posibilidad de ocurrir. Una vez sobrepasada la CCC los tiempos de coalescencia son tan altos que se disminuye notablemente la posibilidad de detectar eventos de coalescencia, esto no significa que la coalescencia se haya inhibido completamente, solo que el tiempo requerido para que dos o más burbujas juntas coalescan ha aumentado.

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

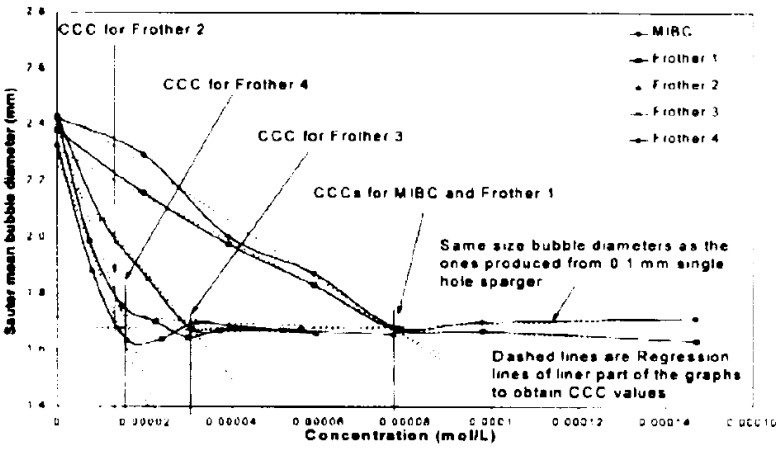


Figura 3.12. Efecto de la concentración del espumante en el tamaño de la burbuja utilizando un rociador de bronce de 3 orificios de 0.1 mm de diámetro.

Laskowski et al. (2003) trabajaron generando burbujas en una celda de flotación Leeds de parte superior abierta ajustada a 1000 rpm con un caudal de aire de aproximadamente 5 dm^3/min. El calibrador de burbujas de la Universidad de Ciudad del Cabo (UCT) se utilizó en las mediciones del tamaño de las burbujas. Los procedimientos para las mediciones usaron la metodología de Cho y Laskowski (2002a, b). Los espumantes utilizados fueron MIBC, $CH_3(PO)OH$, $CH_3(PO)_2OH$, DF-200, DF-250, DF-1012 (ver Figura 3.13).

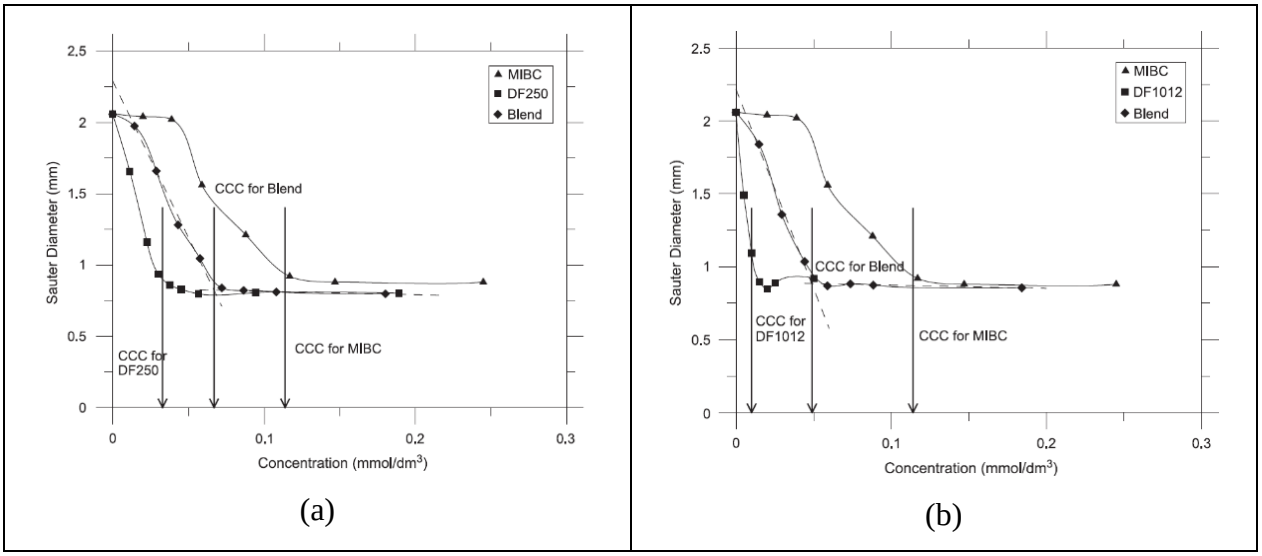


Figura 3.13. Efecto de (a) MIBC, DF-250 y (b) MIBC, DF-1012 en el tamaño de burbuja.

Grau et al. (2005) realizaron dos series de pruebas en dos universidades distintas, en una utilizaron una celda de flotación Outokumpu y en la otra una celda de flotación de laboratorio de Leeds abierta. En la primera utilizaron un analizador de tamaño de burbuja HUT, mientras que en el segundo un medidor de burbuja UCT. Los espumantes analizados fueron DF-200, DF-250, DF-

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

1012. Los autores concluyeron que los principales factores que afectan al tamaño de burbuja son: el sistema de generación de burbujas (geometría e hidrodinámica) y el caudal del gas superficial. En segundo lugar, pero no menos importante, es la coalescencia de burbujas que está netamente ligada a la concentración del espumante, de acuerdo a Cho y Laskowski (2002a, b).

Finch et al. (2008) trabajaron el tamaño de burbuja, obteniendo que no existe un mecanismo acordado sobre cómo actúan los espumantes para reducir el tamaño de la burbuja. Los fenómenos asociados con la forma de la burbuja, la velocidad y los flujos superficiales se utilizan para ilustrar la fuerza asociada con los gradientes de tensión superficial. Se proponen mecanismos de ruptura resultantes de esta fuerza. El concepto se extiende a altas concentraciones de sal que también promueven la formación de pequeñas burbujas.

Castro et al. (2013) estudiaron la importancia de determinar el tamaño de burbuja y la estabilidad de espuma usando espumantes industriales como MIBC, DF-250, DF-400 y DF-1012 con presencia de NaCl. Los resultados presentaron que los DF son más activos en la superficie que MIBC a medida que aumentaba la concentración de sal (ver Figura 3.14). Las mediciones de espumabilidad dinámica (DFI) confirmaron que, las espumas producidas en presencia de DF-250 fueron mucho más estables, también en soluciones de electrolitos. Este hecho confirma la importancia de los efectos dinámicos en la formación y estabilización de la espuma.

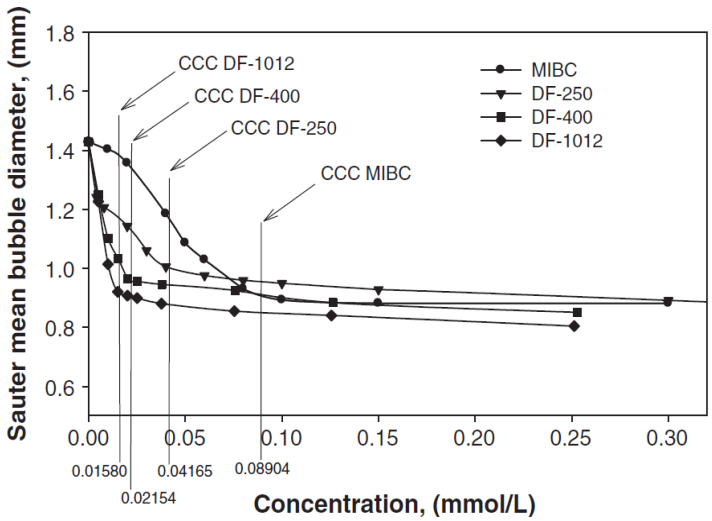


Figura 3.14. Diámetro de la burbuja Sauter en función de la concentración de los espumantes (MIBC, DF-250, DF-400 y DF-1012) en agua destilada, con la determinación gráfica de la concentración crítica de coalescencia.

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo general

Evaluar el efecto de espumantes en el tiempo de coalescencia de burbujas en soluciones acuosas con y sin presencia de NaCl.

4.2 Objetivos específicos

1. Realizar una revisión bibliográfica sobre tiempos de coalescencia y tamaño de burbujas en soluciones acuosas con espumantes para encontrar una relación entre estas dos propiedades.
2. Evaluar los tiempos de coalescencia de espumantes derivados de alcoholes y de tipo industrial con y sin presencia de NaCl para caracterizar la estabilidad de burbujas.
3. Relacionar los tiempos de coalescencia con el tamaño de burbuja obtenido de datos bibliográficos en los sistemas de soluciones acuosas.

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

5. METODOLOGÍA

5.1 Recursos materiales y equipos

Dentro de los materiales utilizados en la parte experimental de este trabajo, se encuentran los siguientes:

- Jeringas de émbolo roscado de 500 µL, Hamilton.
- Vaso de experimentación.
- Vaso precipitado de 500 mL.
- Matraces aforados de 100 mL.
- Sistema de puntas.
- Agua desmineralizada.
- Termómetro digital.
- Micropipetas.
- Puntas de micropipetas.
- NaCl a 1 M, Merck.
- Balanza electrónica.
- Espumantes (MIBC, 1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Heptanol, 1-Octanol, DF-250, DF-400, DF-1012, Pinnacle 9891).

Tabla 5.1. Espumantes del tipo alcohol

Nombre	Fórmula Química	Peso Molecular (g/mol)
1-Pentanol	$C_5H_{12}O$	88.15
MIBC	$C_6H_{14}O$	102.2
1-Hexanol	$C_6H_{14}O$	102.2
1-Heptanol	$C_7H_{16}O$	116.88
1-Octanol	$C_8H_{18}O$	130.2279

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

Tabla 5.2. Espumantes de tipo industrial

Nombre	Fórmula Química	Peso Molecular (g/mol)
DF-250	$CH_3(OC_3H_6)_4OH$	264.37
DF-400	$H(OC_3H_6)_{6.5}OH$	395.61
DF-1012	$CH_3(OC_3H_6)_{6.3}OH$	397.95

5.2 Procedimiento

5.2.1 Preparación de soluciones

Para las mediciones de tiempos de coalescencia se utilizaron los siguientes espumantes: MIBC, 1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Heptanol, 1-Octanol, DF-250, DF-400, DF-1012, Pinnacle 9891; con los cuales se prepararon soluciones con concentraciones de 0, 10, 20, 50, 100, 200, 500 y 1000 ppm. Dichas soluciones fueron preparadas en matraces aforados de 100 mL con agua desmineralizada. Para evaluar el efecto de los electrolitos se utilizó NaCl a 1 M. Cabe mencionar que, para evitar la contaminación cruzada entre los espumantes se utilizaron diferentes sets de matraces para cada familia de espumante, es decir:

- Primer grupo: MIBC, 1-Pentanol y 1-Hexanol
- Segundo grupo: 1-Heptanol y 1-Octanol
- Tercer grupo: DF-250, DF-400 y DF-1012

En el caso de Pinnacle, el set de matraces para este espumante debía ser de su exclusivo uso.

Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente, la cual oscilaba entre los 19 y 21 °C. Un factor relevante a considerar antes de cada medición fue la agitación, ya que a medida que la cadena de los hidrocarburos es más larga, el espumante es más persistente, por lo que, cada vez que se realizaba la agitación quedaban pequeñas gotas de espumante en la superficie de la solución, y por ende, se debía agitar tantas veces fuese necesario hasta que no hubiera presencia de gotas de espumante en la superficie.

5.2.2 Lavado y cebado de materiales

El factor más importante para las mediciones es la limpieza, ya que cualquier agente que contamine la solución (agua-espumante), ya sea, en el matraz aforado, la micropipeta, la punta de

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

la micropipeta, la tapa del matraz, el vaso de experimentación o el sistema donde están las agujas, afectará considerablemente en los resultados finales.

En primer lugar, todos los materiales mencionados anteriormente debieron ser lavados con agua potable a gran presión, de tal forma que cualquier residuo sea retirado. Evitar secar específicamente los matraces, las tapas y el vaso de experimentación con cualquier tipo de papel, debido a que, los restos de los papeles podrían alterar los resultados deseados. El sistema de agujas también debió ser lavado con un alto flujo de agua potable, de tal forma que permitiera una mejor circulación del agua por los conductos en donde se conectaban las mangueras provenientes de las jeringas. Luego, todos los materiales se debieron cebar con agua desmineralizada para evitar cualquier tipo de efecto por residuos de agua potable.

En el caso de los espumantes más persistentes, cuando el lavado no fue lo suficientemente exitoso, se debió cebar con alcohol etílico de 96°, de tal forma que se obtuviera una mayor limpieza de materiales de laboratorio.

Finalmente, cuando ya estuvieron preparadas las soluciones en los respectivos matraces aforados, se debió cebar tanto el sistema con las agujas y el vaso de experimentación, previo a cada medición con la solución correspondiente.

5.2.3 Medición del tiempo de coalescencia

En esta experimentación se midió el tiempo que demoraban en coalescer dos burbujas horizontalmente (ver Figura 5.1), las cuales se encontraban sumergidas en una solución de espumantes. El tiempo inicial de la medición corresponde al instante en que las dos burbujas entraban en contacto y el tiempo final era cuando las burbujas coalescían. Este ensayo se realizó usando un par de jeringas de émbolo enroscado de 500 µL, las cuales estaban conectadas a través de mangueras de silicona a un sistema de agujas, las que debían estar sumergidas para estar en contacto con la solución preparada. Las agujas estaban sujetadas por un soporte, el cual fue construido en una impresora 3D.

Para comenzar a realizar las mediciones, el émbolo de las jeringas debía estar lo más afuera posible ya que, al ir ingresando el émbolo en cada una de ellas, las burbujas se van formando en las agujas. Ambas jeringas se trabajaron simultáneamente para así permitir que las burbujas fueran de similar tamaño, lo que entrega un tiempo de coalescencia más reproducible. A cada solución

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

preparada se le realizaron 20 mediciones. El tiempo de coalescencia se obtuvo a través del análisis de las grabaciones realizadas por una cámara digital a 24 fps.

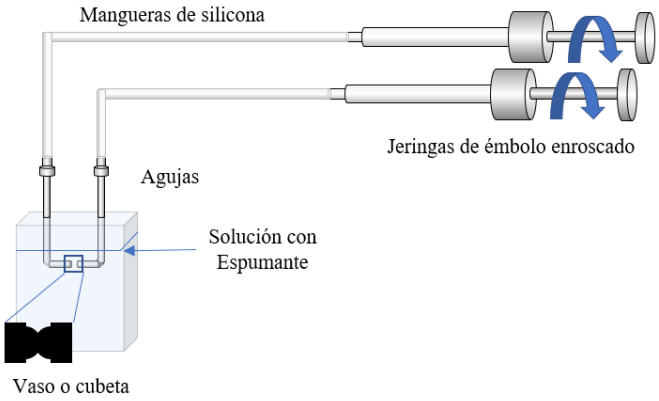


Figura 5.1. Representación gráfica del sistema.

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados de tiempo de coalescencia obtenidos en el desarrollo de este trabajo tanto para los datos con y sin presencia de sal. Para corroborar o refutar los resultados se realizó una revisión en la literatura relacionada con tiempo de coalescencia y tamaño de burbujas, teniendo como referencia diferentes autores a lo largo de los años. Finalmente se realizará una relación entre ambas propiedades antes mencionadas, ya que el tamaño de burbujas es altamente analizado a nivel industrial.

6.1 Tiempo de coalescencia de espumantes

En la Figura 6.1 se presentan los tiempos de coalescencia en función de la concentración de diferentes alcoholes, y se observa que todas las curvas tienden a aumentar el tiempo de coalescencia a medida que aumenta la concentración y la cadena de los hidrocarburos. En todos los casos los tiempos de coalescencia van aumentando rápidamente conforme aumenta la concentración, pero llegado a cierto valor de concentración el aumento es más lento, presentándose en algunos espumantes, como MIBC y 1-pentanol, la aparición de una meseta en la curva.

Los alcoholes de cadena más corta, metil isobutil carbinol (MIBC), 1-pentanol y 1-hexanol tienen gran solubilidad, lo cual permite conocer su comportamiento hasta concentraciones tan altas como 1000 ppm. Pero en el caso de 1-heptanol y 1-octanol las curvas se presentan solo hasta la concentración de 200 ppm, debido a que se pierde la solubilidad de estos espumantes en agua.

Al realizar una comparación entre los espumantes presentes en la Figura 6.1, se puede ver que para MIBC, 1-pentanol y 1-hexanol existe un comportamiento similar con respecto a los tiempos de coalescencia, habiendo una mayor similitud entre los dos primeros. Es importante notar, que a pesar de que MIBC y 1-hexanol son isómeros estructurales se observan diferencias en su comportamiento. Mientras que, a 200 ppm, 1-hexanol presenta un tiempo de coalescencia de 18 s y MIBC tiene un tiempo de 9.3 s. Lo anterior se debe a que la cadena lineal del MIBC presenta la misma cantidad de carbonos que el 1-pentanol y la ubicación del grupo [OH] es distinta, por ello se cree que el comportamiento de los tiempos de coalescencia es similar entre ellos.

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

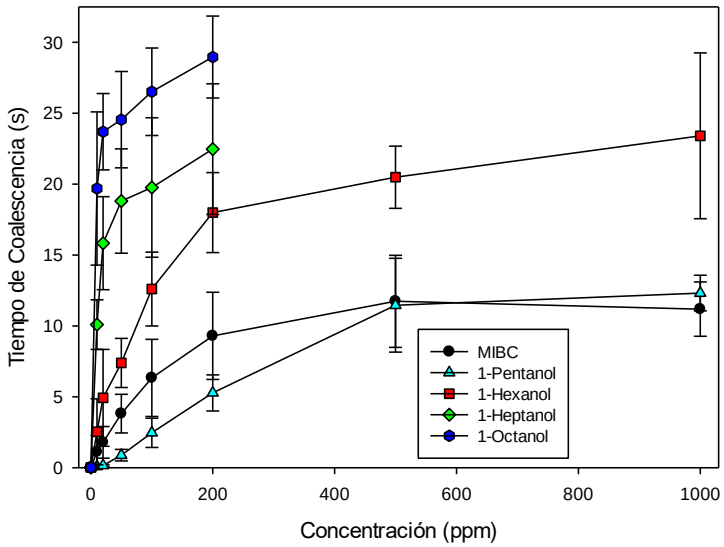


Figura 6.1. Tiempos de coalescencia de alcoholes a 20 °C.

En la Figura 6.2 se presentan los resultados obtenidos para los espumantes del tipo industrial, los cuales son DowFroth-250 (DF-250), DowFroth-400 (DF-400), DowFroth-1012 (DF-1012) y Pinnacle 9891. Si se compara con la Figura 6.1, se puede ver que a bajas concentraciones de espumantes los tiempos de coalescencia son mucho mayores que en los espumantes del tipo alcohol, tomando como ejemplo la concentración de 200 ppm de espumante, en el caso del 1-octanol el tiempo de coalescencia es cercano a los 29 s, mientras que en el caso del Pinnacle, a la misma concentración, presenta un tiempo de coalescencia de 49 s dentro del grupo de espumantes industriales.

En el caso de los espumantes DF-250, DF-400 y Pinnacle presentan valores constantes de tiempos de coalescencia en un amplio rango de concentraciones. Lo anterior se podría explicar ya que dichos espumantes ya habrían alcanzado la meseta a una baja concentración de 20 ppm de espumante. El único espumante de esta familia que presenta un comportamiento distinto es el DF-1012, el cual presenta tiempos de coalescencia mucho mayores y con alta dispersión entre los datos medidos. Dicho espumante a la concentración de 50 ppm presenta tiempos de coalescencia mucho más altos, obteniendo un promedio cercano a los 200 s.

En general, se observa que los tiempos de coalescencia de espumantes industriales son notablemente mayores que los tiempos obtenidos con los espumante del tipo alcohol para las concentraciones trabajadas sin presencia de sal debido a la acción de los diferentes componentes que forman parte de los espumantes industriales.

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

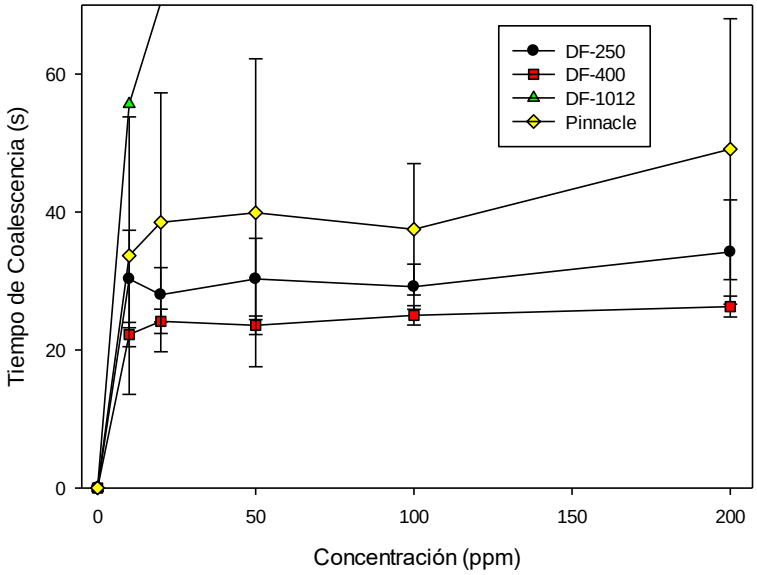


Figura 6.2. Tiempos de coalescencia de espumantes de uso industrial a 20 °C.

6.2 Efecto de Cloruro de Sodio (NaCl) en tiempos de coalescencia

A continuación, se muestra en la Figura 6.3 una comparación de los distintos espumantes en ausencia y presencia de NaCl 1 M, con la finalidad de estudiar el efecto de la presencia de sal en los tiempos de coalescencia de los alcoholes.

Los resultados muestran que en general la presencia de sal aumenta los tiempos de coalescencia a bajas concentraciones de espumante. Por ejemplo, a una concentración de 10 ppm de 1-pentanol, MIBC, 1-hexanol, 1-heptanol y 1-octanol presentan un incremento de 3200.1%, 511.2%, 167.3%, 52.9% y 11.1% en los tiempos de coalescencia con presencia de sal, respectivamente.

En cambio, a una concentración de 20 ppm los porcentajes se reducen presentando para 1-pentanol, MIBC, 1-hexanol y 1-heptanol un incremento de 1898.5%, 197.9%, 55.7% y 20.6%, en los tiempos de coalescencia al agregar la sal, respectivamente. Mientras que en el caso del 1-octanol, a la misma concentración, este espumante presenta un decrecimiento de 1.6% en los tiempos de coalescencia con la presencia de sal. A mayores concentraciones de espumante y en la medida que aumenta el largo de la cadena de hidrocarburos se observa que disminuye la diferencia entre los tiempos de coalescencia con y sin sal. Incluso en el caso de MIBC, 1-hexanol y 1-octanol las curvas se cruzan a cierta concentración de espumante, dejando el tiempo de coalescencia con sal por debajo de los tiempos para sistemas sin sal.

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

El aumento en los tiempos de coalescencia se ve relacionado con la interacción que debe haber entre la sal y el espumante en cada caso, es decir, que habría sinergia entre los componentes. Algunas de las interacciones que afectan son: las fuerzas electrostáticas, fuerzas coulómbicas.

Generalmente, las moléculas de agua interactúan con el espumante, pero también lo rechazan y se van a la interfaz, con la presencia de sal las moléculas de agua interactúan con el NaCl y rechazan a las moléculas de los espumantes. Lo anterior es conocido como la disminución de la solubilidad del espumante producto de la presencia de sal y como disminuye su solubilidad, más espumante se va a la interfaz, lo cual se entendería como un aumento en la adsorción superficial del espumante y, por ende, producto de aquello incrementarían los tiempos de coalescencia.

Al observar la Figura 6.3, se ve que los tiempos de coalescencia no son tan grandes con la presencia de sal, lo cual significa que no hay un aumento tan importante debido a la sal. Pero se puede hablar de un corrimiento de la curva, debido a la presencia de sal el tiempo de coalescencia correspondiente a 20 ppm sería similar al tiempo de coalescencia de 50 ppm, el cual no presenta sal en la solución a dicha concentración. Luego de alcanzada la meseta, los tiempos de coalescencia presentan una cercanía entre los mismos a altas concentraciones de espumante.

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

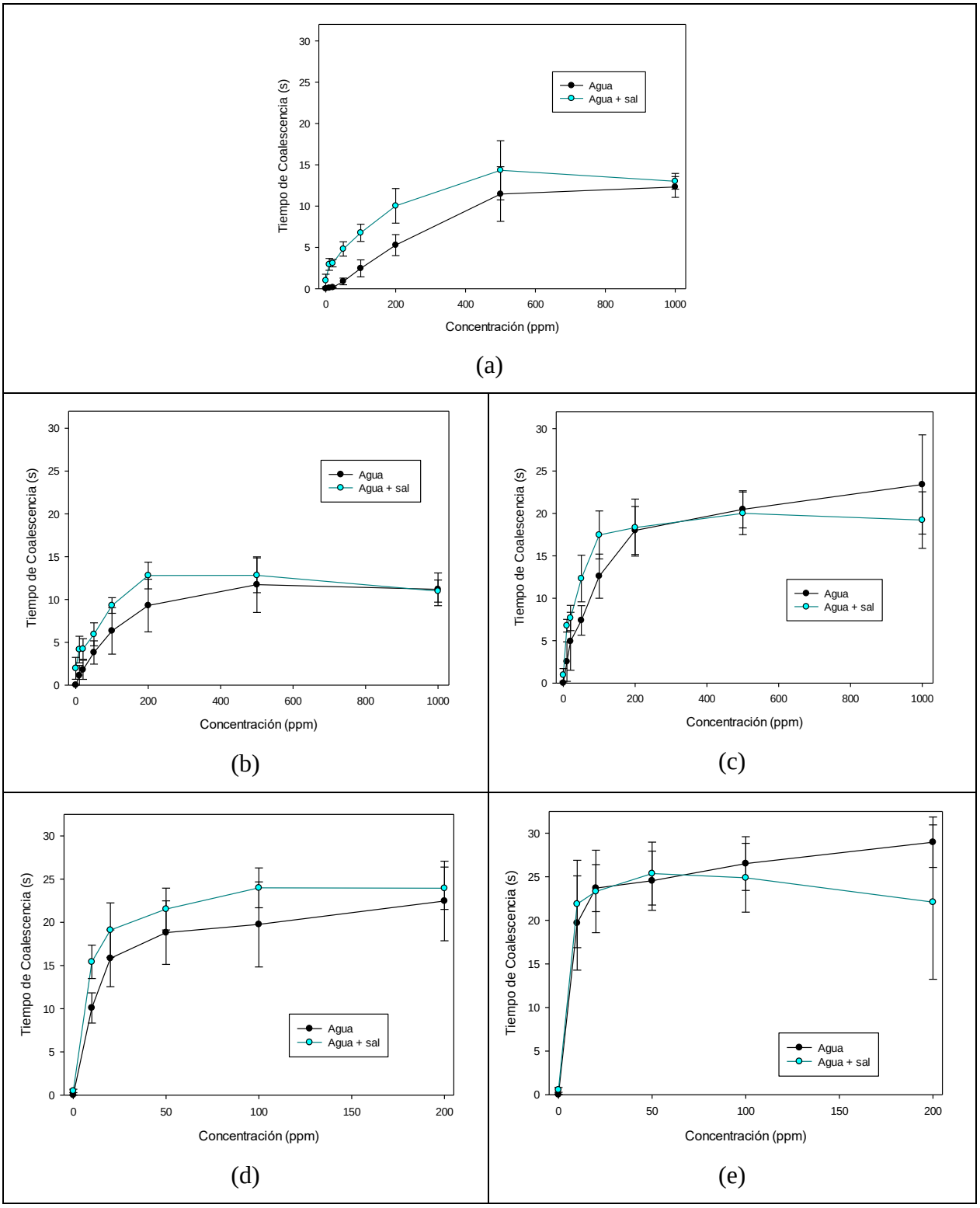


Figura 6.3. Efecto de NaCl 1 M en tiempos de coalescencia de (a) 1-pentanol, (b) MIBC, (c) 1-hexanol, (d) 1-heptanol, y (e) 1-octanol a 20 °C.

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

En la Figura 6.4 se puede observar que a diferencia de los espumantes de tipo alcohol, los industriales presentan menores tiempos de coalescencia en presencia de sal (NaCl).

La tendencia de las curvas con sal a lo largo que aumenta la concentración de espumante, se mantiene con un comportamiento similar a la solución sin presencia de sal. Es decir, a partir de concentraciones de 20 ppm aproximadamente, la curva se mantiene prácticamente con valores constantes de tiempos de coalescencia. Es decir, que en comparación a los espumantes de tipo alcohol, la meseta que alcanzan los espumantes de tipo industrial se logra a una menor concentración.

En la Figura 6.4(a) se muestra el efecto de la presencia de sal en la solución de DF-250, el cual presente una leve disminución en los tiempos de coalescencia, pasando de 28 s sin presencia de sal (ver Figura 6.2) y alcanzando los 26.8 s con presencia de NaCl para una concentración de 20 ppm de espumante. En la Figura 6.4(b) se puede ver que la presencia de sal no presenta un mayor impacto en los tiempos de coalescencia del DF-400 con respecto a la solución sin sal del mismo espumante, a una concentración de 20 ppm presentó un tiempo de coalescencia de 23.1 s y 24.1 s con y sin presencia de sal, respectivamente. En la Figura 6.4(c) se observa que la presencia de NaCl 1 M disminuye los tiempos de coalescencia notablemente en el caso del DF-1012. Dejando los valores de tiempos de coalescencia con sal en resultados similares a los de los otros DF. A una concentración de 20 ppm, sin presencia de sal el tiempo de coalescencia para el DF-1012 fue de 70.4 s, mientras que con presencia de sal su tiempo fue de 31.4 s. A los 50 ppm el mismo espumante presenta un tiempo de coalescencia de 195.9 s mientras que, con presencia de NaCl a la misma concentración es de 33 s.

En el caso del Pinnacle, la Figura 6.4(d) muestra una mayor diferencia en los tiempos de coalescencia de la solución con sal con respecto a la solución sin sal. Se puede observar que a bajas concentraciones el Pinnacle con y sin sal muestra un comportamiento similar, es decir, los tiempos de coalescencia van en aumento en ambos casos, pero al aumentar la concentración del espumante en presencia de sal el tiempo de coalescencia baja, pasando de 27.3 s para 50 ppm y llegando a 15.8 s a los 100 ppm. En la literatura se encontró solo un artículo con respecto a Pinnacle 9891, con el cual no se puede realizar una comparación debido a que los autores (Martínez et al., 2020) estudiaron otras propiedades.

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

Con respecto a la estabilidad de los tiempos de coalescencia con la presencia de sal, se observa que el comportamiento es diferente para cada uno de los espumantes industriales evaluados. En primer lugar, están los datos obtenidos de DF-250, los cuales presentan rápidamente la estabilidad a los 10 ppm de concentración, obteniendo así un promedio de tiempo de coalescencia de 26.6 s para el rango de 10 a 200 ppm de espumante. En segundo lugar, el DF-400 presenta su estabilidad a una concentración de a los 10 ppm al igual que el anterior, pero obteniendo un promedio de tiempo de coalescencia un poco menor de 24 s para el mismo rango de concentraciones. En el caso del DF-1012 también sucede que la estabilidad del espumante estaría comenzando en la concentración de 10 ppm, pero finalizando previamente a los 100 ppm, a diferencia de los Dowfroth anteriores, presentando un promedio de tiempo de coalescencia de 32 s para el rango de 10 a 100 ppm de espumante. Finalmente, en el caso de Pinnacle no se podría hablar directamente de una estabilización en los datos ya que, en la Figura 6.4(d) no se observa un comportamiento visiblemente lineal con respecto a las concentraciones de espumante evaluadas en este trabajo.

En general, la presencia de sal en las soluciones con los distintos espumantes industriales presentaron diferentes impactos en los tiempos de coalescencia. Por lo tanto, al observar la concentración de 20 ppm, los espumantes DF-250, DF-400, DF-1012 y Pinnacle presentaron un decrecimiento de un 4%, 4%, 55.4% y 40%, respectivamente.

Por otro lado, a una concentración de 50 ppm, los espumantes DF-250, DF-400, DF-1012 y Pinnacle presentaron un decrecimiento de 15%, 1%, 83.2% y 31%, respectivamente, con la presencia de NaCl en las soluciones.

Finalmente, se cree que en el caso de los espumantes industriales estarían actuando diferentes efectos debido a que estos presentan diversos componentes químicos, de los cuales aún no se tiene información.

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

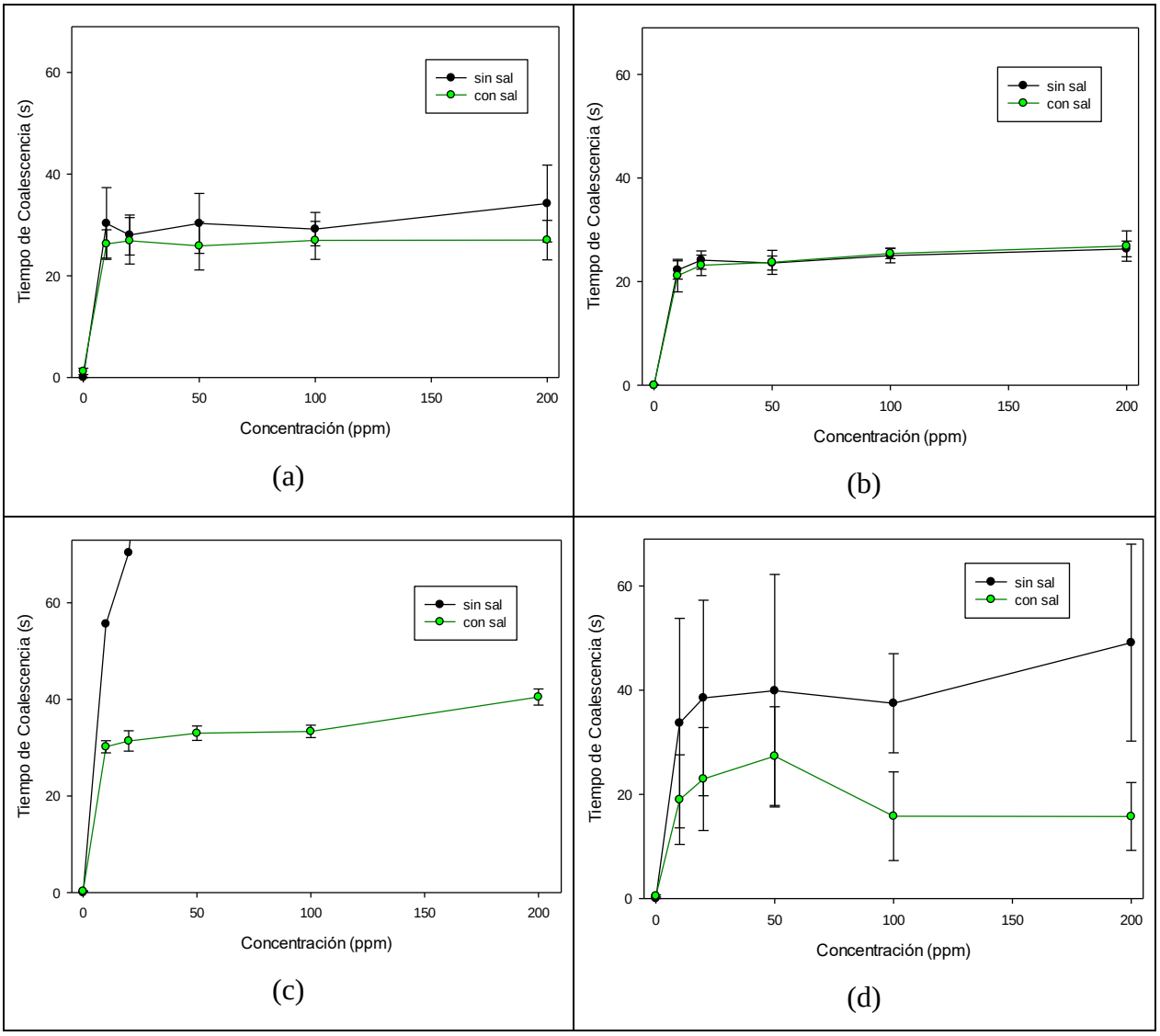


Figura 6.4. Efecto de NaCl 1 M en tiempos de coalescencia de (a) DF-250, (b) DF-400, (c) DF-1012, y (d) Pinnacle 9891 a 20 °C.

6.3 Comparación de tiempos de coalescencia

En este trabajo se ha encontrado, gracias a una metodología consistente de obtención de tiempos de coalescencia, que el cloruro de sodio en términos generales aumenta los tiempos de coalescencia. A continuación, se presentan los resultados de diversos trabajos encontrados en la literatura.

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

En la Figura 6.5 se muestran los resultados del trabajo de Del Castillo et al. (2011), en donde ejecutaron una configuración del experimento de coalescencia burbuja-menisco a varias velocidades de aproximación en donde una pequeña burbuja se acerca al menisco del líquido en el extremo superior de la cámara de vidrio inclinada. La solución estaba en tubo de vidrio. Trabajaron con agua pura y aplicando 0.1 M y 0.5 M de KCl. También observaron que, a mayor concentración de sal, mayor tiempo de coalescencia. Por otro lado, se ve que con velocidades menores a 0.5 mm/s, las burbujas presentaban tiempos de coalescencia mayores a 10 s en el sistema de agua pura. Los tiempos de coalescencia para agua pura variaron por debajo de 0.01 s. En caso contrario, las mediciones realizadas en la solución con presencia de sal, los tiempos máximos de coalescencia fueron de 4.5 y 2.5 s para 100 mM y 500 mM, respectivamente. Los tiempos de coalescencia en soluciones con presencia de sal oscilaban entre 0.01 y 1 s.

El artículo de Del Castillo et al. (2011) también presenta las velocidades críticas en el agua, una es de 0.04 mm/s, por debajo de esta hay mayor estabilidad en las burbujas y por encima los tiempos de coalescencia caen de forma significativa. La otra velocidad crítica es de 1.2 mm/s, ya que por encima de esta todas las burbujas coalescen instantáneamente al entrar en contacto con el menisco. Se comparan los tiempos de coalescencia para agua pura y el efecto de la sal.

A pesar de utilizar una sal distinta a la de este trabajo se observa que el efecto de la sal es aumentar el tiempo de coalescencia. En el presente trabajo los tiempos de coalescencia son de 0.03 s para agua pura y 0.5 s para NaCl 1 M.

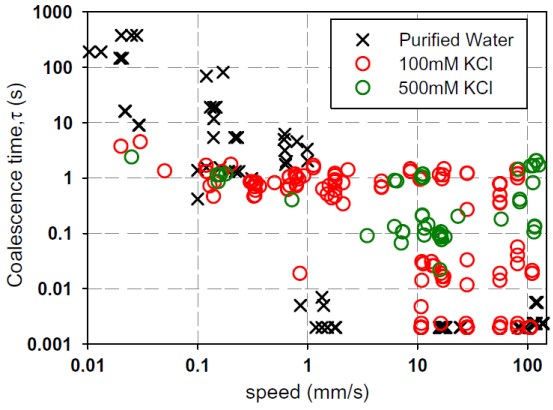


Figura 6.5. Variación del tiempo de coalescencia con respecto a las diferentes velocidades de operación.

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

En la Figura 6.6 se muestran los resultados que obtuvieron Bournival y Ata (2012), donde trabajaron con microjeringas y microbombas, siguiendo la idea de Ata (2008) del trabajo con capilares sumergidos y paralelos entre sí. La solución estaba en un contenedor de vidrio.

De acuerdo al comportamiento de las curvas en la Figura 6.6, se puede ver que a medida que aumenta la concentración tanto de MIBC como de NaCl, el espumante confiere mayor estabilidad que la sal, incluso cuando la sal está alcanzando la concentración de saturación los tiempos de coalescencia son menores que los logrados con dosis superiores a 0.01 M de MIBC. Las soluciones con presencia de NaCl atrasaron la coalescencia durante un tiempo muy corto a bajas concentraciones, pero después de superar la concentración de 0.5 M, los tiempos de coalescencia fueron aumentando significativamente.

Con respecto al MIBC, después de una concentración superior a 300 ppm, el sistema se estabiliza. En un rango de 100 a 300 ppm presenta un efecto sobre la estabilidad de la altura de la espuma, de acuerdo al experimento desarrollado en el trabajo de Bournival y Ata (2012), en donde las soluciones se vertieron en un recipiente de vidrio cilíndrico de 100 mL. Por lo tanto, para estos autores no fue sorpresivo encontrar una meseta en ese rango de concentración, aunque no se puede hacer una comparación directa sobre la velocidad de aproximación de las burbujas.

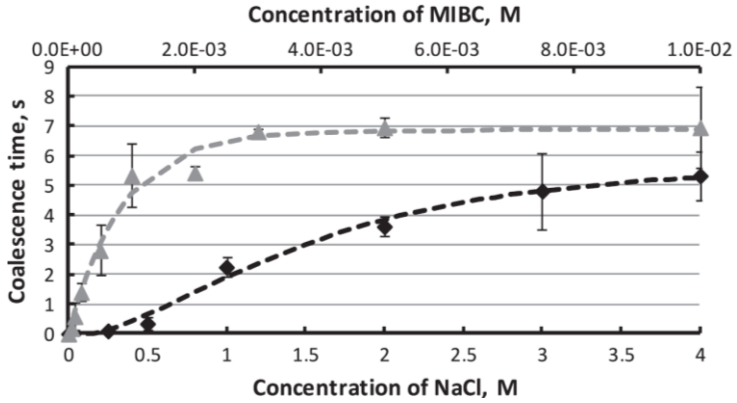


Figura 6.6. Tiempos de coalescencia en función de la concentración de MIBC (línea gris) y NaCl (línea negra).

En la Figura 6.7 se muestra la comparación realizada para los datos que obtuvieron Bournival et al. (2014) con los resultados obtenidos en este trabajo, para los espumantes 1-pentanol y MIBC sin presencia de sal. Los autores demostraron que, a bajas concentraciones de espumante, tanto el MIBC como el 1-pentanol presentaron leves aumentos en los tiempos de coalescencia, pero al sobrepasar la concentración de 1×10^{-3} M (equivalente a 88 ppm para 1-pentanol y 100 ppm para

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

MIBC) presenta un cambio notorio en los tiempos. A altas concentraciones se alcanza la meseta en ambos casos. Los tiempos máximos de coalescencia para los alcoholes son: 4.5 s para 1-pentanol, 7 s en el caso de MIBC.

Con respecto a los datos obtenidos en este trabajo, los mismos espumantes presentan tiempos de coalescencia mayores que los obtenidos por Bournival et al. (2014), como muestra la Figura 6.7 superando la concentración de 100 ppm los tiempos de coalescencia aumentan de manera considerable. Por ejemplo, el 1-pentanol alcanzó su mayor tiempo de coalescencia de 11.46 s a unan concentración de 1000 ppm, mientras que MIBC su mayor tiempo fue de 11.73 s a una concentración de 500 ppm.

La principal causa de la diferencia en los tiempos de coalescencia entre Bournival et al. (2014) y los resultados obtenidos en este trabajo es la diferencia entre las metodologías ejecutadas en ambos experimentos. Por un lado, en el trabajaron de los autores antes mencionados se guiaron a partir de la metodología de Bournival et al. (2012), quienes usaron dos microjeringas conectadas a un sistema de bombas para producir burbujas capilares de 2 mm de diámetro y este sistema estaba montado en platinas de traslación para ajustar la posición relativa de las burbujas en las tres dimensiones. También hay que considerar que, Bournival et al. (2014) trabajaron las burbujas de 1-pentanol y MIBC con un envejecimiento de 10 s y 20 s, respectivamente. Con lo anterior evaluaron el equilibrio de adsorción. Por otro lado, los datos obtenidos en este informe, fueron trabajados en un sistema estático altamente controlado con una velocidad de acercamiento cercana a los 10 mm/s.

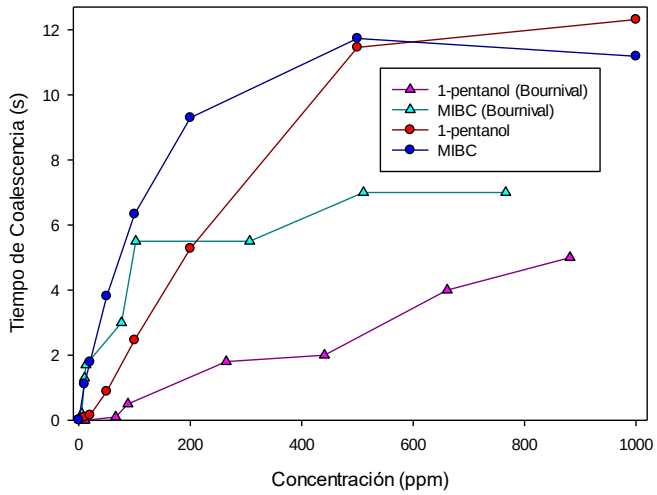


Figura 6.7. Comparación entre los tiempos de coalescencia obtenidos por Bournival et al. (2014) (triángulos) y los resultados obtenidos en este trabajo (círculos).

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

En la Figura 6.8 se muestran los resultados del trabajo de Pan et al. (2021), en el cual ejecutaron el mismo experimento de Ata (2008) con las modificaciones de Bournival et al. (2017). La experimentación que realizaron fue para ver cómo se relacionaba un par de burbujas generadas en capilares adyacentes y así poder medir el tiempo de coalescencia, el cual lo definen como el tiempo que transcurre desde que entran en contacto las burbujas hasta la ruptura del film.

La Figura 6.8 muestra el tiempo de coalescencia de los pares de burbujas en función de la concentración de MIBC a varias concentraciones de NaHS. Pan et al. (2021) observaron que a bajas concentraciones de MIBC, este presenta tiempos de coalescencia más bajos estando solo que con presencia de NaHS. A medida que aumentaban las concentraciones tanto de MIBC como de NaHS, los tiempos fueron más similares. Después de superada la concentración de 100 ppm de MIBC, los tiempos de coalescencia fueron determinados principalmente por la presencia del espumante, siendo el comportamiento independiente de la sal (NaHS). Al compararlo con los resultados de este informe, la presencia de NaCl en la solución de MIBC (ver Figura 6.3b), genera un aumento en los tiempos de coalescencia a concentraciones bajas de MIBC. Pan et al. (2021) encontraron inusual que los tiempos de coalescencia de las burbujas en mezclas de 1×10^3 a 1×10^5 ppm de NaHS y 10 ppm de MIBC fuese incluso mayor que la de 10 ppm de MIBC solamente, por lo que concluyeron que había una posible interacción entre los iones de $[HS]^-$ y las moléculas de MIBC. Esta misma conclusión podría ser extensiva a la interacción de MIBC con NaCl.

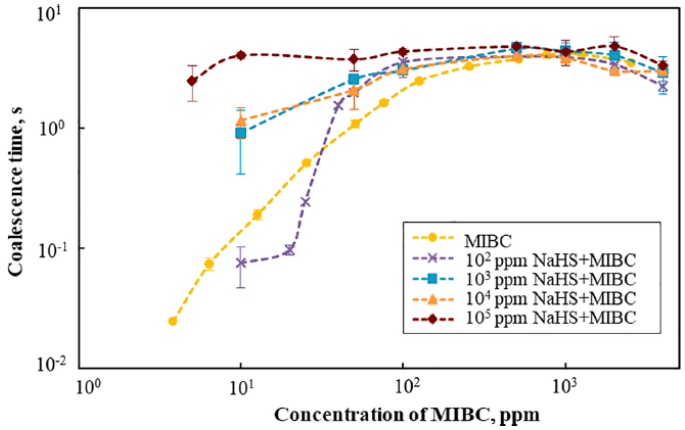


Figura 6.8. Tiempos de coalescencia a diferentes concentraciones de NaHS en soluciones de NaHS/MIBC.

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

6.4 Relación entre el tiempo de coalescencia y tamaño de burbuja

De acuerdo a la revisión bibliográfica realizada, el tamaño de burbuja es una propiedad de suma importancia a nivel industrial debido a que, esta sirve para evaluar si el espumante está cumpliendo su labor o no, ya que si el tamaño de burbuja es muy grande significa que se han generado muchos eventos de coalescencia. El valor de DFI por otro lado también sirve para complementar el desempeño de los espumantes al proveer información sobre la estabilidad de la espuma. Parte de la hipótesis que ha motivado este trabajo tiene relación con que es posible relacionar las tendencias en los tamaños de burbuja con los tiempos de coalescencia que se obtienen para un espumante en particular. Se espera encontrar que a mayores valores de tiempos de coalescencia se evite la coalescencia de burbujas y por consecuencia se obtengan tamaños de burbuja pequeños, en comparación a los generados cuando hay menores tiempos de coalescencia. Para verificar esta idea, en esta sección se presentan los resultados de tamaños de burbuja de los trabajos de diversos autores y se analizan a luz de los resultados de tiempos de coalescencia. Este sistema es altamente controlado, en cambio los sistemas donde se estudian las burbujas son dinámicos y tienen una serie de factores no controlados, como la velocidad de acercamiento entre burbujas, los fenómenos hidrodinámicos, la interacción con otras burbujas, etc.

En la búsqueda de una relación entre los tamaños de burbuja y los tiempos de coalescencia se ha realizado una comparación gráfica de los resultados de tamaños de burbuja obtenidos por diversos autores con los resultados de tiempos de coalescencia de este trabajo. En particular, ya que ambas curvas presentan una concentración a la cual la propiedad se mantiene constante, se coloca especial atención en la CCC obtenida desde el gráfico de tamaño de burbuja en función de la concentración y la concentración a la cual se logra un valor constante desde la curva de tiempo de coalescencia en función de la concentración.

En la Figura 6.9 se muestra la comparación realizada entre los tamaños de burbuja (TB) que obtuvieron Laskowski et al. (2003) y los datos de tiempos de coalescencia (TC) obtenidos en este trabajo. De acuerdo a la Figura 6.9(a) y los resultados de la Tabla 6.1, se observa que para MIBC la CCC no coincide con la concentración de estabilización del tiempo de coalescencia. En la Figura 6.9(b) para el caso de DF-250, se obtienen resultados similares de esta concentración entre ambos enfoques y con respecto a la Figura 6.9(c), en el caso de DF-1012 no existe una concentración registrada para la cual se estabilicen los tiempos de coalescencia.

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

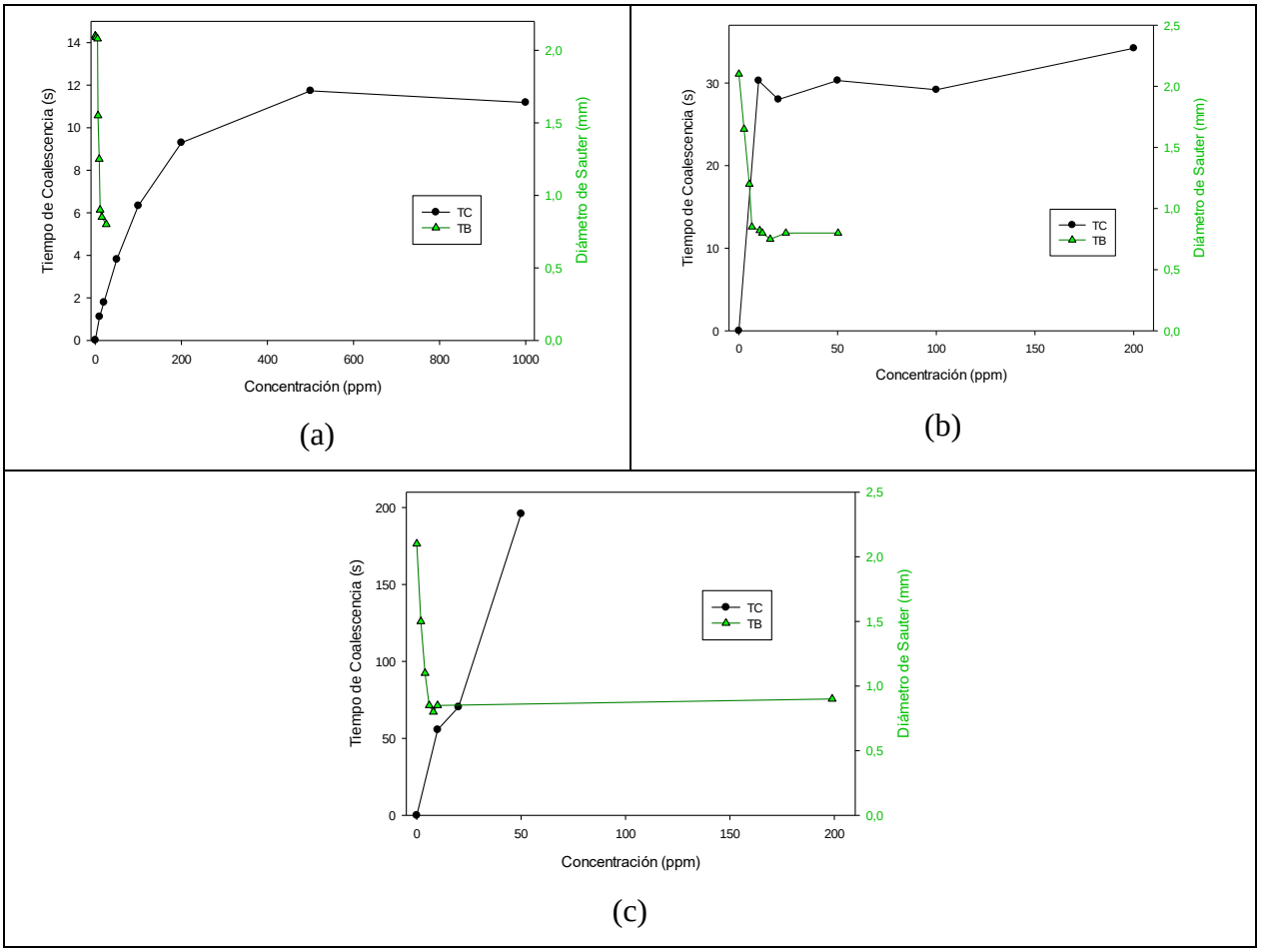


Figura 6.9. Comparación de tiempos de coalescencia de este trabajo con los tamaños de burbuja de Laskowski et al. (2003) para (a) MIBC, (b) DF-250 y (c) DF-1012.

En la Figura 6.10 se muestra la comparación realizada entre los tamaños de burbuja (TB) que obtuvieron Finch et al. (2008) y los datos de tiempos de coalescencia (TC) obtenidos en este trabajo. De acuerdo a la Figura 6.10(a) y los resultados que se muestran en la Tabla 6.1, se observa que la CCC no coincide con la concentración de estabilidad de los tiempos de coalescencia para 1-pentanol y MIBC en las Figuras 6.10(a) y 6.10(b), respectivamente. En la Figura 6.10(c) para el caso de DF-250, se obtienen resultados similares de esta concentración para ambas propiedades.

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

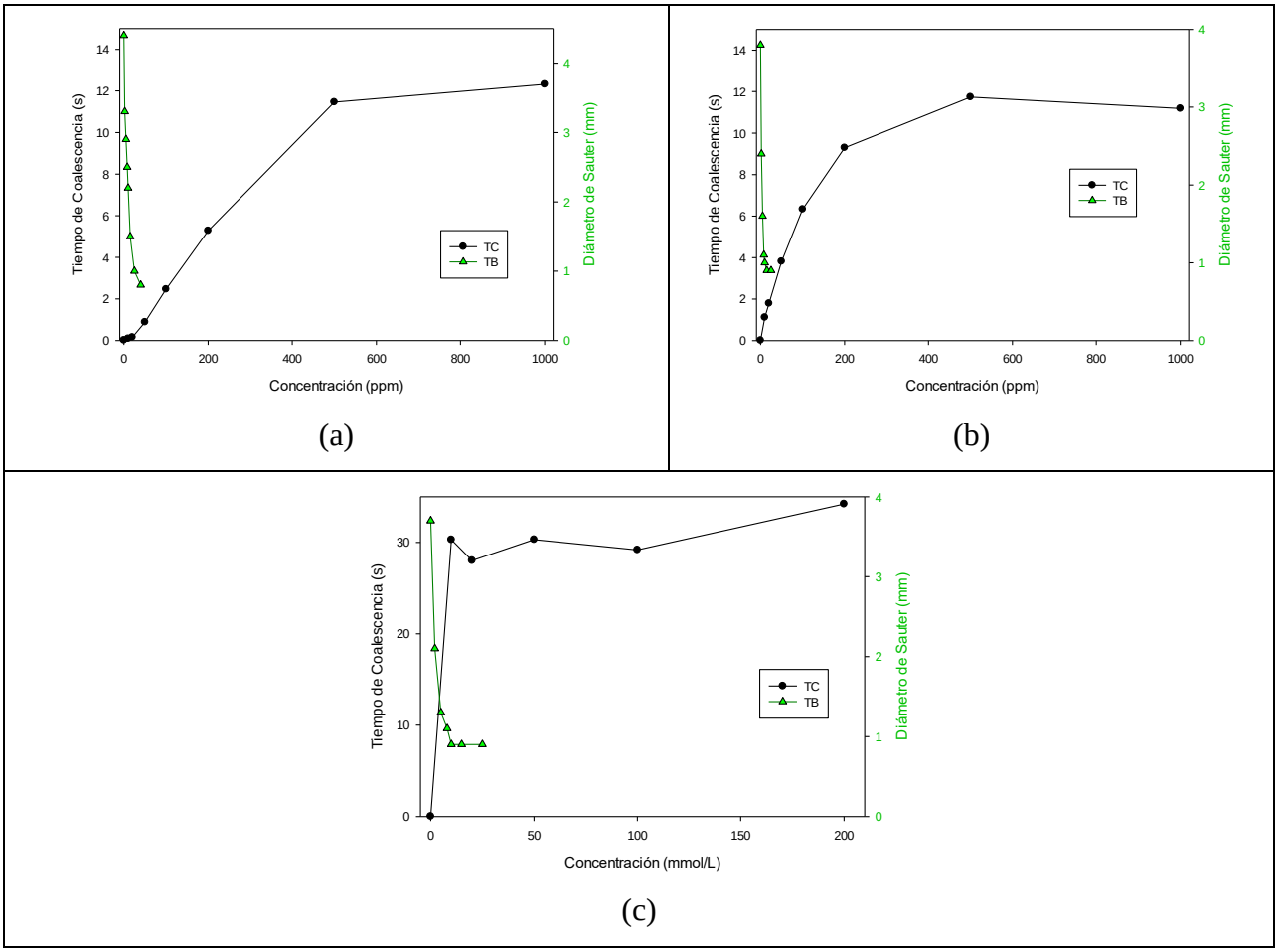


Figura 6.10. Comparación de tiempos de coalescencia de este trabajo con los tamaños de burbuja de Finch et al. (2008) para (a) 1-pentanol, (b) MIBC y (c) DF-250.

A continuación, la Figura 6.11 muestra la comparación realizada entre los tamaños de burbuja (TB) que obtuvieron Castro et al. (2013) y los datos de tiempos de coalescencia (TC) obtenidos en este trabajo. De acuerdo a la Figura 6.11(a) y a los resultados de la Tabla 6.1, se concluye que para MIBC la CCC no coincide con la concentración de estabilización del tiempo de coalescencia, nuevamente. En los casos de DF-250 y DF-400 se obtiene una concentración de estabilidad para cada en las Figuras 6.11(b) y 6.11(c), respectivamente. Finalmente, con respecto a la Figura 6.11(d), para el caso de DF-1012 no existe una concentración registrada para la cual se estabilicen los tiempos de coalescencia.

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

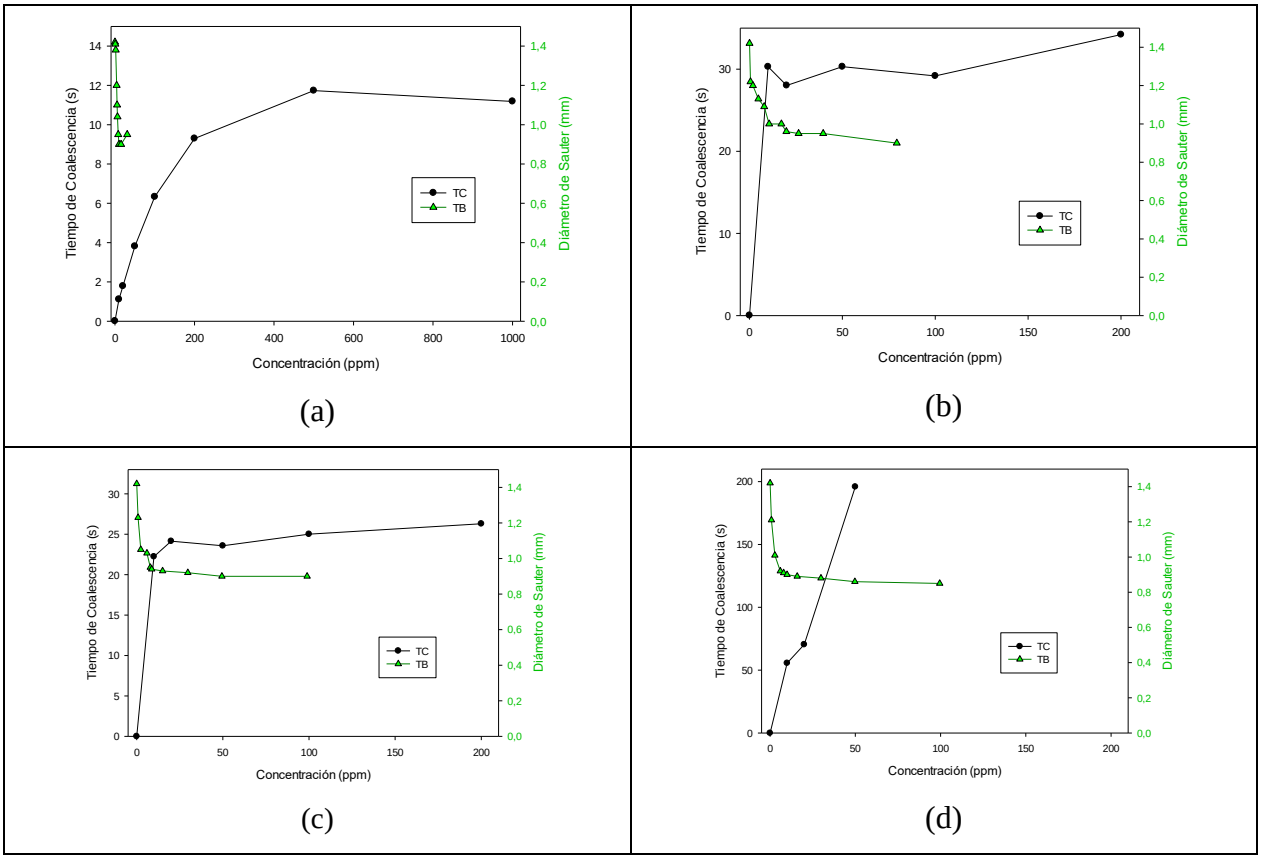


Figura 6.11. Comparación de tiempos de coalescencia de este trabajo con los tamaños de burbuja de Castro et al. (2013) para (a) MIBC, (b) DF-250, (c) DF-400 y (d) DF-1012.

En la Tabla 6.1 se muestran los valores de concentraciones de estabilización para los tamaños de burbujas que obtuvieron los respectivos autores a través de la concentración crítica de coalescencia (CCC) de acuerdo a la metodología desarrollada por cada uno de ellos y la concentración de estabilización con respecto a los tiempos de coalescencia obtenidos en el desarrollo de este trabajo. Notablemente se observa que los valores de concentración de estabilidad de los tiempos de coalescencia para los espumantes de tipo alcoholes es mayor que los valores de concentración Crítica de Coalescencia de los tamaños de burbujas. En cambio, en el caso de los espumantes del tipo industrial la concentración de estabilización está en el mismo orden para cada uno de ellos. Por lo tanto, aún hay oportunidad para explicar los fenómenos que ocurren tanto en tiempos de coalescencia como en los tamaños de burbujas, considerando que las mediciones de tamaño de burbujas fueron realizadas en procesos dinámicos, mientras que los tiempos de coalescencia obtenidos en este trabajo fueron a través de un proceso estático.

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

Tabla 6.1. Comparación de las concentraciones de estabilidad de los tamaños de burbujas a través de la CCC (ppm) de la literatura con los tiempos de coalescencia obtenidos en este trabajo.

Espumante	Concentración Crítica de Coalescencia (ppm)			Concentración de Estabilidad (ppm)
	Laskowski et al. (2003)	Finch et al. (2008)	Castro et al. (2013)	Este Trabajo
Pentanol	-	32.3	-	500
MIBC	11.24	10.4	9.09	200
DF250	8.72	8.35	11.10	10
DF-400	-	-	8.70	20
DF-1012	5.97	-	6.37	N.A.

En general, al comparar el tiempo de coalescencia con el tamaño de burbuja se observa que los espumantes industriales presentan una mayor estabilidad de espuma, a diferencia de los espumantes de tipo alcohol como 1-pentanol y MIBC.

De acuerdo a lo que dicen Gélinas et al. (2005) con respecto a la polarizabilidad de una molécula, el DF-250 es más polarizable que el MIBC. La orientación de la cadena del MIBC es debido a las fuerzas de van der Waals, lo cual fortalece la película interfacial y aumenta la estabilidad de la burbuja. Mientras que para el caso de DF-250, su cadena se orienta en la interfaz con tal que la mayor parte de la cadena de hidrocarburos en conjunto con el grupo alcohol y las cadenas de polioxipropileno se ubiquen en la fase líquida. Con respecto a lo mencionado por los autores, las cadenas de polioxido están altamente polarizadas, por lo que se incrustan con mayor facilidad en la superficie de la película. Lo anterior se respalda con la mayor estabilidad de las burbujas de MIBC a una concentración de 1000 ppm, mientras que las películas de DF-250 se desestabilizan por sobre los 100 ppm. Esto puede ser causado porque a altas concentraciones de espumante de DF-250, sus moléculas comienzan a asociarse entre sí y a formar dímeros que no son parte de la formación de una película más delgada.

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1 Conclusiones

De la revisión bibliográfica se encuentra que la determinación de tiempos de coalescencia sigue siendo una de las herramientas más utilizadas para cuantificar la estabilidad de burbujas. Existen diversas metodologías para determinarlas por lo que la comparación de los resultados entre distintos métodos no es posible directamente. Sin embargo, los resultados se encuentran en el mismo orden de magnitud. No se encontraron trabajos que relacionaran tiempo de coalescencia con tamaño de burbuja directamente. Aunque sí se argumenta que los tamaños de burbuja estarían relacionados a los tiempos de coalescencia entre burbujas.

Se puede concluir que en el caso de los espumantes alcoholes entre más larga es la cadena del hidrocarburo mejor es el espumante para retrasar la coalescencia de las burbujas, es decir, para aumentar el tiempo de coalescencia. En general, la presencia de NaCl aumenta el tiempo de coalescencia y por tanto aumenta la estabilidad de las interfaces. En el caso de los espumantes de tipo industrial los tiempos de coalescencia obtenidos sin presencia de sal presentaron un aumento considerable con respecto a los espumantes de tipo alcohol, lo cual puede ser consecuencia de la mezcla de distintos compuestos que dan origen a las formulaciones comerciales.

El tiempo de coalescencia se puede considerar como un método efectivo para identificar y/o caracterizar espumantes, los cuales puedan ser usados como apoyo para evaluar los espumantes más indicados para un proceso de flotación.

No se observa una relación directa entre tamaños de burbuja y tiempos de coalescencia. Hay que considerar que la primera es una propiedad que se obtiene en un sistema dinámico de muchas burbujas y la segunda en un sistema controlado en donde solo interactúan dos burbujas. Sin embargo, se puede establecer de manera general que mientras mayor sea el tiempo de coalescencia entre dos burbujas más bajo será el tamaño de burbuja alcanzado. En ambas propiedades existe una concentración a la cual se mantienen constantes dichas propiedades. En el caso de tamaño de burbuja a esta concentración se le llama Concentración Crítica de Coalescencia. Estas

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

concentraciones no coinciden entre sí, lo que sugiere nuevamente que los experimentos de tamaño de burbuja involucran fenómenos hidrodinámicos que no están considerados en la determinación de tiempo de coalescencia entre dos burbujas.

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

7.2 Recomendaciones

Se recomienda que para futuros experimentos de tiempos de coalescencia se evalúe el efecto de la temperatura en los diferentes tipos de espumantes antes utilizados (alcoholes y tipo industrial). Debido a que en este trabajo solo se trabajó a una temperatura de 20 °C, un análisis más amplio sería si se trabajara a bajas temperaturas como 5 °C y con temperaturas altas como 40° C, y así ver cómo afecta la temperatura a los tiempos de coalescencia tanto en espumantes de la familia de los alcoholes como a los del tipo industrial.

Otra propiedad que es recomendable analizar es el efecto de la variación de la concentración de sal, es decir; trabajar a concentraciones menores y mayores a 1 M para analizar un sistema más similar al agua de mar, para toda la variedad de espumantes estudiados en este trabajo. Por otro lado, está el pH. Estudiar esta propiedad es relevante para saber cómo varía con la presencia de espumante con y sin sal en las soluciones.

Otra recomendación sería trabajar los espumantes industriales en una simulación a una escala pequeña para observar y analizar el comportamiento entre la interfaz y el agua que rodea la interfaz.

Por otro lado, también se recomienda tener una correlación más específica entre tiempos de coalescencia y tamaño de burbuja, lo cual se podría obtener a través de un análisis estadístico. Otra manera de obtener una relación más precisa entre tamaño de burbuja y tiempos de coalescencia sería trabajar con valores más bajos de concentración. Por ejemplo, realizar varias mediciones entre 0 y 20 ppm a distintas concentraciones, para determinar si es que existe algún rango más acotado para relacionar tanto los espumantes alcoholes como los industriales a través de la concentración crítica de coalescencia (CCC) con los tiempos de coalescencia.

También sería recomendable que se hiciera una indagación más profunda con respecto a la relación que pueda haber entre el tiempo de coalescencia y el tamaño de burbuja, ya sea a través de otras propiedades o alguna ecuación que pueda relacionar ambos parámetros de una forma más precisa y significativa.

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

8. REFERENCIAS

Acevedo Varas, S. (2013). Fundamentos de la flotación de minerales. Escuela de Ingeniería Química, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso. https://www.academia.edu/36227509/Fundamentos_de_flotaci%C3%B3n_de_minerales

Aldrich, C., & Feng, D. (2000). The effect of mothers on bubble size distributions in flotation pulp phases and surface froths. *Minerals engineering*, *13*(10-11), 1049-1057.

Ata, S. (2008). Coalescence of bubbles covered by particles. *Langmuir*, *24*(12), 6085-6091.

Bournival, G., Ata, S., Karakashev, S. I., & Jameson, G. J. (2014). An investigation of bubble coalescence and post-rupture oscillation in non-ionic surfactant solutions using high-speed cinematography. *Journal of colloid and interface science*, *414*, 50-58.

Bournival, G., e Souza, L. D. O., Ata, S., & Wanless, E. J. (2015). Effect of alcohol frothing agents on the coalescence of bubbles coated with hydrophobized silica particles. *Chemical Engineering Science*, *131*, 1-11.

Bournival, G., Muin, S. R., Lambert, N., & Ata, S. (2017). Characterisation of frother properties in coal preparation process water. *Minerals Engineering*, *110*, 47-56.

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.

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

Cho, Y. S., & Laskowski, J. S. (2002). Bubble coalescence and its effect on dynamic foam stability. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, *80*(2), 299-305.

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.

Del Castillo, L. A., Ohnishi, S., & Horn, R. G. (2011). Inhibition of bubble coalescence: Effects of salt concentration and speed of approach. *Journal of colloid and interface science*, *356*(1), 316-324.

Drogaris, G., & Weiland, P. (1983). Coalescence behaviour of gas bubbles in aqueous solutions of n-alcohols and fatty acids. *Chemical engineering science*, *38*(9), 1501-1506.

Finch, J. A., Nesset, J. E., & Acuña, C. (2008). Role of frother on bubble production and behaviour in flotation. *Minerals Engineering*, *21*(12-14), 949-957.

Gélinas, S., Finch, JA y Gouet-Kaplan, M. (2005). Caracterización comparativa en tiempo real de películas delgadas de burbujas de espuma. *Diario de ciencia coloidal y de interfaz , 291* (1), 187-191.

Grau, R. A., Laskowski, J. S., & Heiskanen, K. (2005). Effect of frothers on bubble size. *International Journal of Mineral Processing*, *76*(4), 225-233.

Gungoren, C., Islek, E., Baktarhan, Y., Kursun, I., & Ozdemir, O. (2018). A novel technique to investigate the bubble coalescence in the presence of surfactant (MIBC) and electrolytes (NaCl and CaCl2). *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, *54*.

Keitel, G. and Onken, U. (1982). "Inhibition of bubble coalescence by solutes in air/water dispersions", *Chem. Eng. Sei.*, 37,1635-1638.

Laskowski, J. S., Tlhone, T., Williams, P., & Ding, K. (2003). Fundamental properties of the polyoxypropylene alkyl ether flotation frothers. *International Journal of Mineral Processing*, *72*(1-4), 289-299.

Lessard, R. R., & Zieminski, S. A. (1971). Bubble coalescence and gas transfer in aqueous electrolytic solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, *10*(2), 260-269.

Universidad del Bío-Bío. Sistema de Bibliotecas - Chile

Marrucci, G. (1969). A theory of coalescence. *Chemical engineering science*, *24*(6), 975-985.

Marrucci, G., & Nicodemo, L. (1967). Coalescence of gas bubbles in aqueous solutions of inorganic electrolytes. *Chemical Engineering Science*, *22*(9), 1257-1265.

Martínez, J., Maldonado, M., & Gutiérrez, L. (2020). A Method to Predict Water Recovery Rate in the Collection and Froth Zone of Flotation Systems. *Minerals*, *10*(7), 630.

Melo, F. (2001). Fundamental properties of flotation frothers and their effect on flotation.

Molina, I. (2017). Estudio del efecto de la aplicación de espumantes en el proceso de flotación de mineral mixto de cobre.

O'connor, C. T., Randall, E. W., & Goodall, C. M. (1990). Measurement of the effects of physical and chemical variables on bubble size. *International Journal of Mineral Processing*, *28*(1-2), 139-149.

Orozco, Y. (2012). Estudio del efecto del tipo y concentración de espumante en la selectividad del proceso de flotación a escala laboratorio.

Pan, Y., Bournival, G., & Ata, S. (2021). The role of non-frothing reagents on bubble size and bubble stability. *Minerals Engineering*, *161*, 106652.

Ramírez Jiménez, V. y Cantallopts Araya, J. (2020). Proyección de consumo de agua en la minería del cobre 2020-2031. Dirección de Estudios y Políticas Públicas.

United Nations Educational, S. and C. O. (2020). The United Nations World Water Development Report 2020: Water and Climate Change.

Vital, H. (2006). Medición del diámetro de burbuja en un biorreactor de columna de burbujas.

Zuiderweg, F. J., & Harmens, A. (1958). The influence of surface phenomena on the performance of distillation columns. *Chemical Engineering Science*, *9*(2-3), 89-103.