

INFLUENCIA DE DISTINTOS TIPOS DE FLOCULANTES SOBRE LA ESTABILIDAD DE SUSPENSIONES DE LATERITA

Liudmila Pérez García*, Leonor C. Merencio Guevara**, Leonel R. Garcell Puyáns*

*Universidad de Oriente, Departamento de Ingeniería Química, **Empresa Comandante “Ernesto Che Guevara”,
Moa, Holguín.

En el trabajo se han investigado los efectos de la dosis añadida y de la naturaleza de diversos floculantes orgánicos sintéticos, sobre la estabilidad de suspensiones de laterita, que fueron preparadas con agua destilada y una muestra del mineral que se alimenta al proceso de lixiviación ácida a presión (LAP) de Moa. En los ensayos de estabilidad se empleó la técnica potenciométrica de valoración rápida para determinar el valor del punto de carga cero (p.c.c) de la suspensión, después de añadir individualmente floculantes de naturaleza iónica y no iónica. Utilizando el floculante de naturaleza catiónica 920 VHR, de la firma SNF se comprobó que existe una tendencia al desplazamiento del p.c.c hacia valores de pH más ácidos con el aumento de la dosis. Empleando una dosis de 60 g/ton de cada uno de los floculantes seleccionados para este estudio se obtuvo un conjunto de curvas de estabilidad que exhiben un desplazamiento en el valor del p.c.c de la suspensión al adicionar los floculantes iónicos; en cambio, con los no iónicos se obtienen valores de p.c.c similares al de la pulpa en su estado natural. El análisis de la efectividad de dos de los floculantes de uso frecuente en el proceso demostró que ambos exhiben efectividades muy similares en suspensiones de laterita.

Palabras clave: suspensión de laterita; estabilidad de suspensiones; floculantes orgánicos sintéticos; punto de carga cero.

This research has investigated about the effects of the dosage added and the features of different synthetic organic flocculants over the stability of the suspensions of laterite, which were made with distilled water and a sample of the mineral fed to the pressured acid leaching process (PAL) utilized in Moa. In the test for stability the potentiometric technique for rapid evaluation was used in order to define the value of the point of zero charge (p.z.c) of the suspension, after adding ionic and non ionic flocculants individually. When using cationic flocculant 920 VHR of the brand SNF it was confirmed that the p.z.c tends to change to more acid pH as the dosage is increased. With a dose of 60 g/ton of each of the flocculants selected for this research, a number of curves of stability were obtained that show the variation of the p.z.c value of the suspension when ionic flocculants are added; however, with the other non ionic flocculants, p.z.c values obtained are similar to those of the slurry in natural state. The analysis of the effectiveness of two types of flocculants more frequently used in the process demonstrated that both appear to have very similar effectiveness for suspensions of laterite.

Key words: suspension of laterite; stability of the suspensions; synthetic organic flocculant; point of zero charge.

Introducción

Muchas partículas coloidales o de pequeñas dimensiones, en contacto con un líquido polar, como el agua, adquieren espontáneamente una carga eléctrica superficial, propiciándose la aparición de las llamadas propiedades interfaciales. La densidad de carga eléctrica que adquieren las partículas depende, en general, del pH de la suspensión, del contenido iónico del medio y de la composición química de la

fase sólida /Darias M., 1987; Leong Y. K. *et al.*, 1995; Garcell L. R. *et al.*, 1998/.

En la interfase sólido-líquido de determinados compuestos insolubles, como son los silicatos y los óxidos minerales, los iones determinantes del potencial son los iones hidrógeno e hidroxilo. La teoría DLVO (Deryaguin-Landau y Verwey-Oberbeek) sobre la estabilidad de las suspensiones, establece que la interacción neta entre las partículas cargadas depende del equilibrio que

alcanzan las fuerzas de atracción y de repulsión entre ellas /Shaw D., 1977; Hunter R. J., 1981; Darias M., 1987/; es por ello que a determinados pH la superficie del mineral puede cargarse positivamente debido al exceso de iones de hidrógeno adsorbidos, o negativamente, cuando hay exceso de iones hidroxilos. Bajo estas dos condiciones, el equilibrio atracción-repulsión tiende hacia el predominio de las fuerzas de repulsión, con el consiguiente aumento de la estabilidad del sistema. Sin embargo, a un valor específico de pH, la superficie del sólido resulta eléctricamente neutra, y este pH se identifica como punto de carga cero (p.c.c). El p.c.c es una propiedad superficial intrínseca de cada material /Shaw D., 1977; Hunter R. J., 1981; James R. O. y G. A. Parks, 1982; Ross S. y I. D. Morrison, 1988/. La estabilidad de una suspensión con características típicas de los sistemas coloidales depende, en gran medida, de la proximidad del pH a su p.c.c. Así, para valores de pH alejados del p.c.c. las partículas poseen mayor carga superficial y las fuerzas electrostáticas de repulsión entre ellas son predominantes. En estas condiciones, las partículas permanecen suspendidas en el medio dispersante y la sedimentación es prácticamente nula, lo que hace que el sistema sea estable. Por el contrario, a valores de pH próximos al p.c.c las cargas netas superficiales tienden a anularse, predominando las fuerzas de atracción interpartículas de Van der Waals, por lo que el sistema se vuelve inestable, las partículas primarias tienden a agruparse en flocos y agregados, y la suspensión puede sedimentar con cierta facilidad /Beatón M., 2001; Genovese D. B., J. E. Lozano, 2006/.

El uso de floculantes constituye una de las vías utilizadas para cambiar o controlar la estabilidad de las suspensiones, con vistas a favorecer la separación del sólido empleando operaciones de sedimentación, flotación o filtración. En general, los floculantes tienen como objetivo fundamental propiciar la agregación de las partículas dispersas mediante mecanismos de floculación y coagulación. En numerosos procesos, la floculación química es una operación crucial para lograr estos propósitos /Bocayer D. et al., 2005; Fuentes E.,

2004; González T. *et al.*, 2006; Ofir E., Oren Y., Adin A., 2007; Winterwerp J.C., 2006/. El proceso de floculación-coagulación está afectado por numerosas variables relativas al floculante, a las condiciones del proceso y a la naturaleza de la muestra, todas relacionadas entre sí /Anastassakis G. N., 2005; Shirley C. T. y Zammouri K., 1988; Everett D.H, cit. por San Pío I., 2003/.

Según su naturaleza química, los floculantes pueden ser inorgánicos y orgánicos. Los floculantes inorgánicos (electrolitos) son sales solubles en agua, normalmente formadas por cationes polivalentes, siendo las más utilizadas las sales de hierro, de aluminio y la sílice. Los floculantes orgánicos pueden ser: naturales (polisacáridos) y sintéticos (polímeros) que tienen grupos activos distribuidos a lo largo de su cadena. Los floculantes orgánicos sintéticos, son muy utilizados en la industria química moderna; son eficaces a bajas concentraciones y pueden encontrarse como un producto no iónico o como floculantes catiónicos y aniónicos de diversos pesos moleculares (generalmente elevados), distinta densidad de carga y de una eficacia independiente del pH /González Y., 2008/. La dosis de polímero y su naturaleza, entre otras variables, son factores cruciales en el proceso de floculación, ya que determinan el mecanismo por el que éste tiene lugar /Aoki K., Y. Adachi, 2006; Yu J. *et al.*, 2006/.

En el proceso de lixiviación ácida a presión, de la Empresa "Pedro Sotto Alba" de Moa, se emplean floculantes para incrementar la velocidad de sedimentación mediante la floculación química de diversos minerales que se procesan en diferentes plantas, como es el caso del mineral laterítico (pulpa cruda) en la planta de espesadores, cuando se hace necesario aumentar la concentración de sólidos. El tipo de floculante utilizado, así como la dosis a añadir se determina en dependencia de la velocidad de sedimentación que adquiere el mineral en el proceso industrial.

En el presente trabajo se investiga el efecto que ejercen sobre la estabilidad de suspensiones de laterita la dosis añadida y la naturaleza de diversos floculantes sintéticos orgánicos, teniendo en cuenta que la máxima condición de agregación de las partículas se alcanza en el punto de carga cero o en las proximidades de éste.

Materiales y métodos utilizados

Origen de los materiales y técnicas de caracterización utilizadas

Para los experimentos se utilizó una muestra de mineral laterítico, que fue extraída directamente del proceso de lixiviación ácida a presión (LAP) de Moa. La muestra fue caracterizada químicamente aplicando el método de fluorescencia por Rayos X (Método FRX). En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos, determinándose que el elemento predominante es el hierro, el cual representa el 48,4 % de la composición total del mineral.

Tabla 1
Composición química de la muestra de mineral lateríti

Especies químicas	Concentración (%)
Níquel (Ni)	1,31
Cobalto (Co)	0,167
Hierro (Fe)	48,4
Magnesio (Mg)	0,31
Aluminio (Al)	3,62
Sílice (SiO ₂)	2,82
Cromo (Cr)	1,79
Manganeso (Mn)	1,18
Cobre (Cu)	0,015
Cinc (Zn)	0,031

En el proceso industrial se emplea agua de proceso, mezclada con agua de rebose de los espesadores de pulpa para preparar las suspensiones, que luego son lixiviadas para extraerles el níquel y el cobalto que contienen. En estas aguas se encuentran presentes iones que pueden adsorberse específicamente sobre el mineral y enmascarar el resultado del efecto de los floculantes sobre la estabilidad, motivo por el cual se decidió utilizar agua destilada para el desarrollo de este trabajo.

En el trabajo, se emplearon siete floculantes orgánicos sintéticos de baja toxicidad:

- 920 VHR (catiónico) producido y comercializado por la firma SNF.

- Otros seis floculantes producidos y comercializados por la firma CIBA, cuyas características se muestran en la tabla 2.

Tabla 2
Características generales de los floculantes orgánicos sintéticos de la firma CIBA utilizados en los experimentos

Floculante	Tipo de polímero	Gravedad específica	pH (1% solución)
Magnafloc 455	catiónico	0,8-1	4,0
Percol 728	catiónico	0,8-1	3,8
Percol 155	aniónico	0,75	6,0
Percol LT26	aniónico	0,80	6,0
Magnafloc 351	no iónico	0,75	6,5
Percol LT20	no iónico	0,75	5,0

Ensayos para la determinación de la estabilidad de las suspensiones

En los ensayos de estabilidad se empleó la técnica experimental de valoración rápida /Mao M. et al., 1994; Garcell L.R. et al., 1998/. Las curvas de estabilidad se obtuvieron con datos de densidad de carga eléctrica de las partículas (σ_o) en función del pH (presentados en términos de Δb vs. pH). El punto de carga cero (p.c.c) es el valor del pH para el cual la densidad de carga (Δb) se anula. El término Δb se utiliza en representación de σ_o (C/m²), ya que ambas variables son directamente proporcionales, según la expresión (2.2.1), donde B (C/m².mol) es una constante:

$$\sigma_o = B \pm \Delta b \quad (1)$$

siendo

$$\Delta b = ([H^+] - [OH^-])/V_{tot.} \text{ (mol/L)} \quad (1)$$

donde:

[H⁺] y [OH⁻]: Moles de los iones determinantes de la carga superficial, acorde con los volúmenes y las concentraciones del ácido y de la base consumidos.

V_{tot.}: Volumen total de la suspensión, incluyendo los volúmenes de ácido y base añadidos.

Para los ensayos de estabilidad se emplearon soluciones de diferentes floculantes, preparadas con agua destilada, a una concentración de 0,5 g/L; suspensiones de laterita con una concentración de sólidos de 100 g/L, también preparadas con agua destilada y como electrolito indiferente KNO_3 a una concentración de 0,1 mol/L.

Para el control del pH se utilizaron disoluciones de HNO_3 y de KOH , ambas a 0,2 mol/L, la instalación utilizada disponía de un peachímetro digital CRISON BASIC 20, un agitador de hélice, pipetas y buretas para la adición del ácido y de la base a la suspensión.

Análisis de resultados

Efecto de la dosis de floculante sobre la estabilidad y el p.c.c de la suspensión

En cada uno de los tanques de la planta de espesadores de pulpa del proceso de lixiviación ácida a presión de Moa ocurre un proceso de sedimentación influenciado por las características físico-químicas y reológicas del mineral, lográndose un contenido de sólido óptimo en el cono del espesador entre 46 y 48 %, con un tiempo de duración que está entre 10 y 15 días. El tanque D (espesador de alta capacidad) se pone en funcionamiento cuando hay problemas de baja disponibilidad en los restantes sedimentadores, ya que para un tiempo de residencia de 8 a 12 h se logra espesar la pulpa hasta una concentración de 39 a 41 % de sólidos con la adición de un floculante que se recibe desde la planta de lavaderos. Con esta finalidad, se han empleado en el proceso productivo diferentes floculantes orgánicos catiónicos (Magnafloc 455 y 920 VHR) a una dosis que oscila entre 60 y 120 g/ton de mineral, en dependencia de la velocidad de sedimentación que adquiera la pulpa, la cual se considera buena

con valores mayores de 130 mm al cabo de 2 h en los ensayos de sedimentación en probeta.

En este trabajo, para el estudio del efecto de la dosis de floculante sobre la estabilidad de la suspensión (preparada con agua destilada), inicialmente se determinó su pH natural (5,85) y su p.c.c (5,75) sin floculante, y, posteriormente, se realizaron ensayos con el floculante 920 VHR, para tres dosis diferentes: 60, 90 y 120 g/ton, obteniéndose las curvas de estabilidad y sus correspondientes valores de p.c.c, que se muestran en la tabla 3 y en la figura 1, respectivamente. En general, se aprecia una tendencia al desplazamiento de las curvas de estabilidad hacia valores de pH más ácidos, con la correspondiente disminución de sus respectivos valores de p.c.c en la medida en que se aumenta la dosis de floculante, siendo este el comportamiento típico de la adsorción específica de cationes sobre las partículas para diferentes concentraciones. Se observa, además, que el cambio en la posición de las curvas y en los valores de p.c.c es relativamente poco apreciable para el rango de 60 - 90 g/ton. Ello es un índice de que el efecto del floculante es muy similar, para ese rango de valores de la dosis; por consiguiente, en estudios posteriores sobre el comportamiento del floculante podría utilizarse la dosis mínima de 60 g/ton, teniendo en cuenta sus elevados costos en el mercado.

Tabla 3
Valores de p.c.c de la suspensión de laterita para distintas dosis del floculante 920 VHR

Dosis, (g/ton)	p.c.c
60	5,50
90	5,48
120	5,40
Suspensión sin floculante	5,75
(pH natural de la pulpa sin floculante)	5,85

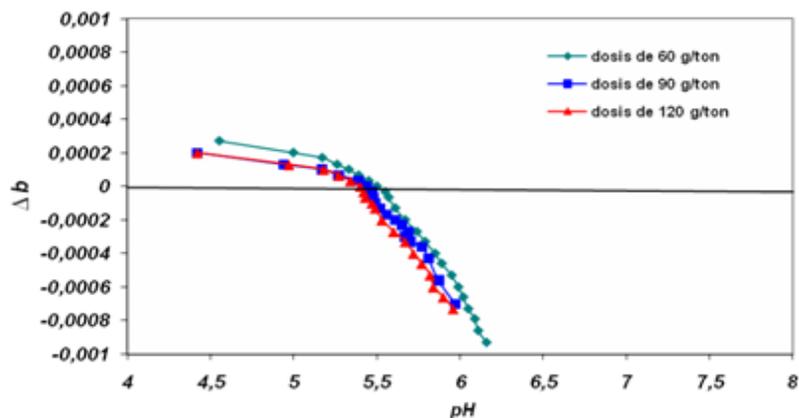


Fig. 1 Curvas de estabilidad de la suspensión con diferentes dosis del floculante 920 VHR (firma SNF).

Efecto de la naturaleza del floculante sobre la estabilidad y el p.c.c de la suspensión

Ante cualquier dificultad con el suministro de los floculantes que se emplean en el proceso, se hace necesario disponer de otras ofertas, que se aceptan o no en dependencia de las pruebas de sedimentación, las cuales se realizan con las pulpas cruda y lixiviada primeramente en probetas, luego a escalas de banco y finalmente a nivel industrial. La estabilidad de una suspensión con características típicas de los sistemas coloidales, como es el caso de las suspensiones lateríticas, depende en gran medida de la proximidad del pH a su p.c.c, lo que puede retardar o favorecer el proceso de sedimentación.

Por este motivo, se realiza un estudio de estabilidad con seis floculantes de la firma CIBA, cuyas características generales se muestran en la tabla 2,

los cuales fueron añadidos, individualmente, a la suspensión de mineral laterítico con una dosis de 60 g/ton. Los efectos del floculante sobre las curvas de estabilidad y sus p.c.c se muestran en la figura 2 y en la tabla 4.

Tabla 4
Efecto sobre el p.c.c de la suspensión de laterita en dependencia del tipo de floculante añadido, individualmente

Floculante	p.c.c
Magnafloc 455 (catiónico)	5,19
Percol 728 (catiónico)	5,49
Magnafloc 351 (no iónico)	5,74
Percol LT20 (no iónico)	5,70
Percol 155 (aniónico)	5,83
Percol LT26 (aniónico)	5,86

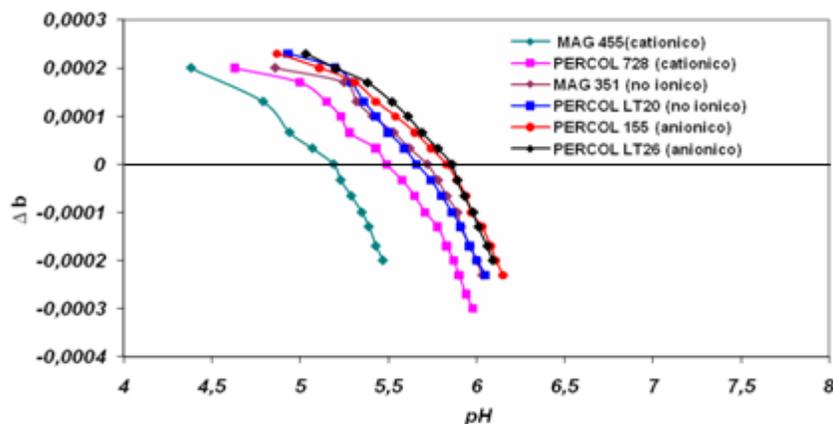


Fig. 2 Curvas de estabilidad de la suspensión de laterita en presencia de los floculantes industriales de la firma CIBA utilizados en el estudio.

Como puede apreciarse, los valores más bajos de p.c.c se obtienen para los floculantes catiónicos, los intermedios para los no iónicos y los mayores para los aniónicos, comprobándose que el p.c.c se incrementa a medida en que aumentan las características aniónicas del floculante. Es de destacar la coincidencia en las curvas obtenidas para los dos floculantes no iónicos, entre sí, y, similarmente, para los dos aniónicos. No se aprecia el mismo comportamiento para los catiónicos, lo cual puede atribuirse al hecho de que el Percol 728 posee una baja densidad de carga catiónica, comparada con la del Magnafloc 455. Puede observarse, además, que los p.c.c de las suspensiones correspondientes a los floculantes no iónicos, prácticamente coinciden con el de suspensión sin floculante (5,75), y que los p.c.c de las suspensiones de los dos floculantes aniónicos son mayores que los de la suspensión sin floculante, lo cual es típico de la adsorción específica de aniones.

La efectividad del floculante se determina de acuerdo con el valor de la velocidad de sedimentación que provoca en la suspensión. Las pruebas de velocidad de sedimentación se realizan, inicialmente, con la suspensión sin floculante. Según las normas de la fábrica, para la obtención de este parámetro se utiliza pulpa cruda con 12,5 % en peso de sólidos y se leen los mm de altura de la interfase al cabo de 2 h de sedimentación. Por encima de 130 mm en 2 h (65 mm/h) se considera que la pulpa posee buenas características de sedimentación. En la prueba efectuada con el floculante de la firma SNF, 920 VHR, para una dosis de 90 g/ton, se obtuvo una velocidad de sedimentación de 145 mm/h y una concentración del sedimento sólido obtenido de 40,30 % en peso, lo cual indica una buena efectividad del floculante. Una prueba similar, a manera de comparación, se realizó con el floculante de la firma CIBA, Magnafloc 455, para la misma dosis, la cual dio como resultado una velocidad de sedimentación de 141 mm/h y una concentración del sedimento sólido de 40,28 % en peso. Estos resultados indican que ambos floculantes muestran efectividades similares con el mineral de laterita, bajo las mismas condiciones de trabajo, por lo que pueden ser utilizados como sustitutos el uno del otro.

Conclusiones

En las pruebas efectuadas con el floculante 920 VHR, para evaluar el efecto de la dosis añadida sobre la estabilidad de la suspensión, se encontró que el incremento de la dosis desde 60 hasta 120 g/ton causa una tendencia a la disminución del valor del p.c.c de la suspensión, desplazándose la curva de estabilidad hacia valores de pH más ácidos debido a sus características catiónicas, lo cual implica una mayor adsorción del floculante según se incrementa la dosis. No obstante, para las dosis de 60 y de 90 g/ton se obtuvo que sus respectivas curvas de estabilidad y los valores de sus p.c.c se encuentren muy próximos, sugiriendo que a esas concentraciones el floculante no provoca cambios notables.

En lo que respecta al efecto de la naturaleza del floculante sobre la estabilidad y su punto de carga cero, tomando como valor de comparación el p.c.c de la suspensión sin floculante, se determinó que los floculantes con características catiónicas exhiben valores de p.c.c inferiores al de ésta; mientras que los aniónicos presentan valores superiores; asimismo, los de naturaleza no iónica muestran valores casi coincidentes. Estos comportamientos responden, adecuadamente, a la naturaleza iónica de los floculantes estudiados.

Las pruebas de efectividad realizadas con los floculantes 920 VHR y Magnafloc 455 demostraron que ambos presentan buenos comportamientos en las suspensiones de mineral laterítico, propiciando altas velocidades de sedimentación en la suspensión, así como valores adecuados en la concentración alcanzada en los sedimentos sólidos finales.

Bibliografía

1. Anastassakis G. N., "Physicochemical factors affecting flocculation of prerduced nickeliferous laterite suspension", *Separation and Purification Technology* 45, págs. 16–24, 2005, <http://www.elsevier.com/locate/seppur>.
2. Aoki K., Adachi Y., "Kinetics of polyelectrolyte adsorption onto polystyrene latex particle studied using electrophoresis: Effects of molecular weight and ionic strength", *Journal of*

-
- Colloid and Interface Science 300, págs. 69–77, 2006, <http://www.elsevier.com/locate/jcis>.
3. Beatón, B. M., “Análisis de factores que influyen sobre el proceso de sedimentación de pulpas lateríticas”. Tesis de Maestría en Ingeniería de Procesos. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Oriente. Santiago de Cuba, 2001.
 4. Bocayer D., Coufort C., Liné A., Do – Luang Z., “Experimental analysis of floc. Size distributions in a 1 – L jar under different hydrodynamic and physicochemical conditions.” *Journal of Colloid Interface Science* 292, págs. 413 – 428, 2005.
 5. Darias, M., "Introducción a la química coloidal", Editorial Pueblo y Educación, La Habana, 1987.
 6. Fuentes E., “Mecanismos y cinética de los procesos de floculación en la fabricación de papel”, Tesis Doctoral, UCM, Madrid, España, 2004.
 7. Garcell L. R., M. P. Morales, M. Andres-Vergés, P. Tartaj y C. J. Serna, “Interfacial and Rheological Characteristics of Maghemite Aqueous Suspensions”, *J. Colloid Interface Sci.* 205, págs. 470-475, 1998.
 8. Genovese D. B., J. E. Lozano, “Contribution of colloidal forces to the viscosity and stability of Cloudy apple Juice”. *Food Hydrocolloids*, vol. 20, págs. 767-773, 2006.
 9. González T., Domínguez J.R., Beltrán J., García H.M., Sanchez-Lavado F., “Aluminium sulfate as coagulant for highly polluted cork processing wastewater: Evaluation of settle ability parameters and design of a clarifierthickener unit”, *Journal of Hazardous Materials*, In Press, Corrected Proof, Available online 22 September 2006.
 10. González Y., “Utilización de floculantes en el tratamiento de los residuales lácteos”, Tesis presentada en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, 2008.
 11. Hunter R. J., “Zeta Potencial in Colloid Science”, Academic Press, London, 1981.
 12. James R.O. y G. A. Parks, “Surface and Colloid Sciece” (E. Matijevic, Ed.), Plenum, New York, (1982).
 13. Leong Y.K., P. J. Scales, T. W. Healy y D. V. Boger: *J. Amer. Ceram. Soc.* 78, 2209, 1995.
 14. Mao M., D. Fornasiero, J. Ralston, R. S. C. Smart y S. Sobieraj, “Colloids Surfaces A: Physicochem”. *Eng. Aspects* 85, págs. 37-49, 1994.
 15. Ofir E., Oren Y., Adin A., “Comparing pretreatment by iron of electroflocculation and chemical flocculation”, *Desalination* 204(1-3), págs. 87- 93, 2007.
 16. Ross S. e I. D. Morrison, “Colloidal Systems and Interfaces”, John Wiley and Sons, New York 1988.
 17. San Pío I., “Metodología para la optimación de la floculación en la fabricación de fibrocemento sin amianto” Tesis Doctoral, UCM, Madrid, España, 2003.
 18. Shaw D. J., “Introducción a la química de superficies y coloides”. Editorial Alhambra, 2ª Edición, 1977.
 19. Shirley, C. T., Zammouri, K., “Rate of interparticular Van Der Waals Force in a Rheology of Concentrated Suspensiones”. *J. Rheology*, 32, 7, 737-750. 1988.
 20. Thorben B., Ulrich M., Edgar J., Fritz B., Wilfried S., “Influences of physicochemical parameters on the separation of colloidal organics”, *Filtration+Separation*, 41(8), págs. 34-40, 2004, <http://www.filtsep.com>
 21. Winterwerp J.C., Manning A.J., Martens C., Mulder T., Vanlede J., “A heuristic formula for turbulence-induced flocculation of cohesive sediment”, *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 68(1-2), págs. 195-207, 2006.
 22. Yu J., Wang D., Ge X., Yan M., Yang M., “Flocculation of kaolin particles by two typical polyelectrolytes: A comparative study on the kinetics and floc structures”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 290 (1-3), págs. 288-294, 2006, <http://www.elsevier.com/locate/consurfa>.