



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS



ESTUDIO DEL BENEFICIO DE UN MINERAL DE CAOLÍN DE “LOS AZUFRES”, MICHOACÁN, MEXICO.

TESIS QUE PARA OBTENER
EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS
EN METALURGIA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES

PRESENTA:
M.C. JAVIER GUILLEN APARICIO

ASESORES:
DRA. M. SANDRA L. BRIBIESCA VÁZQUEZ

DR. RAMIRO ESCUDERO GARCIA

MORELIA, MICHOACÁN

FEBRERO DEL 2013

AGRADECIMIENTOS

Al divino Maestro por permitirme llegar al término de este proyecto, ordenando y generando todas las condiciones para que yo realizará una etapa más de mi vida profesional. Agradezco infinitamente!!!.

A mis amores que día a día me enseñan lo valioso y maravilloso que se vive, al compartir lo que nos provee el señor, cuando se está a su lado. Gracias Gael y Orte!. Todo lo hago por ustedes!!!

A mis adorables hermanos y familia, como agradecer su tolerancia y paciencia. Mil gracias!!!

A la Dra. Sandra por creer en mí y apoyarme, además de guiarme en esta etapa. Dios me la cuide y la colme de bendiciones a usted y su familia.

A todos y cada unos de los que participaron con sus aportaciones para que este trabajo se culmine de la manera más adecuada. En especial a los investigadores y compañeros del IIM.

A todos y cada uno de los que compartieron y me brindaron momentos de su valioso tiempo y espacio. Que dios les guie y guarde siempre!.

RESUMEN

El caolín del depósito de “Los Azufres” del municipio de Zinapécuaro, estado de Michoacán, México, fue caracterizado, evaluado para su posible utilización industrial y posteriormente fue beneficiado mediante flotación en columna. Se estudió la fracción menor a 45 μm ., por fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía infrarroja (IR). Mostrando un alto contenido en sílice (70%), asociada a las fases presentes en el mineral; cristobalita, tridimita y cuarzo seguidos de la caolinita con pequeñas cantidades de alunita. La distribución, morfología y el área superficial de las partículas fueron obtenidas por difracción de rayo láser, microscopía electrónica de barrido (MEB) y por la técnica BET, respectivamente. Se realizó una caracterización térmica mediante análisis: térmico diferencial (ATD), térmico gravimétrico (ATG) y dilatométrico; revelando una fuerte expansión térmica del mineral desde temperatura ambiente hasta los 300 °C, seguido de una abrupta contracción entre 580°C y hasta 920°, relacionados con las transformaciones de fase de los polimorfos de la sílice, la deshidroxilación tanto de la alunita como de la caolinita y la desulfatación de la alunita. Las propiedades físicas tales como el color del mineral, grado de blancura, plasticidad, contracción lineal y densidad también fueron determinadas. Indicando que este mineral es recomendable para la industria del cemento y del plástico. Para otras aplicaciones, es necesario que el mineral contenga un mayor grado de pureza. Por lo que se procedió a determinar las condiciones experimentales para la separación mediante flotación, de la especie caolinita (40% w/w) del mineral de caolín que contiene aproximadamente 60% (w/w) de cristobalita.

Mediante el estudio electrocinético a través de la determinación del potencial zeta (ζ) de las especies cristobalita y caolinita a valores de pH desde 2 hasta 12, se determinó el rango de pH en el que existe una mayor variación de la carga superficial entre la caolinita y la cristobalita, valores que se utilizaron para favorecer el proceso de flotación. Las partículas fueron separadas durante la flotación a través de las corrientes de concentrado (cristobalita) y colas (caolinita), las cuales fueron analizadas cuantitativamente mediante la técnica de análisis

térmico gravimétrico (ATG). Los parámetros de operación de la columna de flotación, para la recuperación máxima de caolinita fueron: flujo superficial de aire (J_g) = 1.3 cm/s; flujo superficial de pulpa en la corriente de colas (J_l) = 0.4 cm/s; espesor de espuma = 30 cm desde el tope de la columna; concentración de espumante = 30 ppm de aceite de pino (tensión superficial, σ = 55 dinas/cm); concentración de colector (CTAB) = 5×10^{-5} M. Lo anterior favoreció la operación de la columna de laboratorio de 2 m de altura y 0.1 m de diámetro y la recuperación de caolinita ($R = 79\%$) a través de la corriente de colas (flotación inversa) en una etapa de flotación.

Palabras clave: mineral de caolín, caracterización, potencial zeta, flotación

Abstract

In this work a kaolin ore from the region of “Los Azufres”, state of Michoacán, México, was characterized and evaluated in order to assess its use in the industry. A powder fraction less than 45 μm were studied by X-ray fluorescence (XRF), x-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (IR). The results showed high silica content of $\sim 70\%$, associated with minerals such as cristobalite, tridymite and quartz followed by kaolinite and a small amount of alunite. The distribution, morphology and surface area of the particles were obtained by Laser Diffraction, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Brunauer Emmett Teller technique (BET) respectively. Thermal characterization was performed by differential thermal analysis (DTA), thermal gravimetric analysis (TGA) and dilatometric analysis. The thermal characterization results displayed a strong mineral thermal expansion from room temperature to 300 ° C, followed by an abrupt contraction a temperatures between 580 ° C to 920 °. This could be associated with phase transformations of the polymorphs of silica, the dehydroxylation of the alunite and kaolinite and the alunite desulfatation. The physical properties such as mineral color, degree of whiteness, plasticity, linear shrinkage and density were also determined. Finally whit the results obtained in this work, it can be concluded that the investigated ore

is highly recommended for the cement industry and plastic. For other applications, it is necessary that the mineral contains a higher level of purity. So it is proceeded to determine the experimental conditions for separation by flotation of kaolinite species (40% w / w) from the kaolin ore containing about 60 % (w / w) cristobalite. Through the electrokinetic measurements, the zeta potential (ζ) of cristobalite and kaolinite species at pH values from 2 to 12, was determined. The pH range in which the greater variation of surface charge values between the kaolinite and cristobalite was found. These values, to promote the flotation process were used. The particles were separated during the flotation through the concentrate streams (cristobalite) and tails (kaolinite), which were quantitatively analyzed by thermal gravimetric analysis technique (ATG). The experimental conditions to recover by flotation technique, kaolinite from a mineral containing cristobalite as well, were: superficial air flow rate (J_g) = 1.3 cm/s; superficial liquid flow rate in the tailings stream (J_l) = 0.4 cm/s; froth dept = 0.3 m from the top of the column; surfactant concentration = 30 ppm of pine oil ($\sigma = 55$ dyn/cm); collector concentration (CTAB) = 5×10^{-5} M. The operation of the 2 m high and 0.1 m in diameter laboratory flotation column, allowed the recovery of kaolinite up to 79%, collected through the tailings stream (reverse flotation) in only one stage.

Key words: kaolin ore, characterization, zeta potential, flotation

Índice general

AGRADECIMIENTOS.....	2
RESUMEN.....	3
Lista de Tablas	8
Lista de Figuras	9
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	13
1.1 Introducción.....	13
1.2 Objetivo general	16
1.2.1 Objetivos particulares	16
1.3 Justificación.....	17
CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRAFICA.....	19
2.1 Orígen de los caolines.....	19
2.1.1 Caolines primarios	19
2.1.2 Caolines secundarios.....	21
2.1.3 Formación de la caolinita	21
2.2 Geología y localización geográfica de la zona de estudio.....	22
2.3 Composición química de los depósitos de caolín.	23
2.4 Estructura de la caolinita	24
2.5 Propiedades físicas de la caolinita.....	25
2.6 Procesamiento del caolín	30
2.7 Análisis de liberación de minerales.....	32
2.8 Estudio electrocinético en especies minerales	33
2.8.1 Comportamiento de la caolinita en sistemas acuosos.....	33
2.8.2 Efecto de la adición de iones sobre el potencial zeta de la caolinita	36
2.9 Flotación.....	38
2.9.1 Variables en el proceso de flotación.....	39
Velocidad superficial de gas.	39
Velocidad superficial de líquido.....	40
Altura de la zona de colección	40
Patrón de mezclado	40
Tiempo de residencia.....	41
2.9.2 Características de la dispersión.....	42
Gas retenido $\epsilon g(\%)$	42

Diámetro de burbuja (Db) mm.....	43
2.10 Interacción del colector con la superficie mineral.....	43
CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	45
3.1 Caracterización del caolín del Yacimiento.....	46
3.2 Análisis de liberación.....	48
3.3 Estudio electrocinético mediante la determinación del potencial zeta.....	48
3.4 Clasificación por tamaño de partícula.....	50
3.4.1 Clasificación mediante tamices.....	50
3.4.2. Clasificación mediante elutriación.....	52
3.4.3 Clasificación mediante sedimentación.....	53
3.5 Beneficio del mineral mediante flotación en columna.....	53
3.5.1 Determinación de las variables de operación de la columna. Sistema aire-agua.....	54
3.5.2 Determinación de la concentración de colector [c], para la flotación de la caolinita.....	55
3.5.3 Análisis cuantitativo de las muestras flotadas por Difracción de rayos X (XRD).....	56
3.5.4 Análisis térmico gravimétrico (ATG) de las muestras flotadas.....	56
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	57
4.1 Caracterización del mineral del yacimiento.....	57
4.1.1 Análisis del tamaño de partícula.....	57
4.1.2 Identificación de fases minerales por difracción de rayos X (DRX).....	58
4.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	59
4.1.4 Análisis por Fluorescencia de Rayos X.....	61
4.1.5 Análisis de infrarrojo.....	62
4.2 Análisis de liberación.....	64
4.3 Estudio electrocinético.....	66
4.3.1 Comportamiento de las partículas contenidas en el mineral de caolín en un sistema acuoso.....	67
4.3.2 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido.....	67
4.3.3 Estudio de los factores que influyen en el potencial zeta de la caolinita y cristobalita.....	69
Efecto del tipo de ion.....	71
Efecto de la fuerza iónica.....	74
Efecto de la valencia de los cationes.....	75

Radio efectivo del ion hidratado.....	76
4.4 Construcción de curvas de separabilidad	77
4.4.1 Separabilidad por diferencia de tamaño de partícula	77
4.4.2 Separabilidad por diferencia de carga superficial entre partículas	78
4.4 Clasificación por tamaños	79
4.4.1 Clasificación por tamizado	79
4.4.2 Evaluación del mineral clasificado para aplicación industrial.....	81
4.4.3 Clasificación porelutriación	90
4.4.4 Separación de partículas por sedimentación.....	92
4.5 Beneficio del mineral por flotación en columna.....	97
4.5.1 Establecimiento de las variables de operación de la columna.....	98
4.5.2 Comportamiento electrocinético de la caolinita y de la cristobalita.	101
4.5.3 Flotación de la especie caolinita contenida en el mineral de caolín.....	103
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES	107
BIBLIOGRAFÍA.....	111

Lista de Tablas

Tabla 2.1. Composición química de diversos yacimientos de caolín de diferentes localidades del mundo.	23
Tabla 2.2. Especificaciones de los caolines utilizados en la industria del papel, cerámica, cemento, pinturas y la industria del plástico.....	29
Tabla 2.3. Análisis químico típico y propiedades físicas de los caolines usados en la industria del plástico.....	30
Tabla 3.1. Valores de los espectros de infrarrojo del caolín utilizados para determinar el índice de cristalinidad.....	47
Tabla 4.1 Composición química del mineral de caolín y determinado por FRX.....	62
Tabla 4.2 Bandas IR analizadas.....	64

Tabla 4.3 Relación de Intensidades integradas caolinita- cristobalita para las partículas clasificadas con tamices de acuerdo a la serie Taylor.....	81
Tabla 4.4 Composición química del mineral de Los Azufres Michoacán, México (CA), del de Villa de Reyes del estado de San Luis Potosí, México (VR) y de yacimientos de arcilla del estado de Guanajuato (CG1 y CG2), México, un caolín español y el caolín de Georgia (CG).....	83
Tabla 4.5 Parámetros de color y blancura del mineral de caolín.....	89
Tabla 3.6 Límites de Atterberg del mineral de estudio	90
Tabla 4.7 Relación de Intensidades entre la cristobalita y caolinita.....	91
Tabla 4.8 Composición química del mineral de caolín determinado por FRX.....	92

Lista de Figuras

Figura 2.1. Ubicación geográfica del yacimiento “Los azufres” en el Estado de Michoacán, México.	22
Figura 2.2. Estructura de la caolinita.....	24
Figura 2.3. Morfología de la caolinita.	26
Figura 2.4. Procesamiento de caolín en seco	31
Figura 2.5 Procesamiento de caolín en húmedo.....	31
Figura 2.6 Visualización de la doble capa eléctrica para una partícula inmersa en un sistema acuoso.....	35
Figura 2.7.Potencial zeta de la caolinita, en presencia de LiCl, NaCl, CaCl ₂ , MgCl ₂ y en a diferentes concentraciones.....	36
Figura 2.8. Potencial zeta de la caolinita, en presencia de PbCl ₂ a diferentes concentraciones.....	38
Figura 2.9.a) Adsorción de las moléculas del colector sobre la superficie de la cristobalita (b); colisión de las partículas con la burbuja seguida de la ruptura de la película delgada.....	44
Figura 3.1. Esquema experimental desarrollado para el beneficio de un mineral de caolín de la región de “Los Azufres” Michoacán, México.....	45
Figura 3.2.Equipo de potencial zeta.....	49

Figura 3.3. Esquema utilizado en la separación mecánica de las fracciones, mediante tamizado en húmedo. Se ilustran las fracciones entre mallas, las entradas y las salidas del mineral.....	50
Figura 3.4. Esquema del elutriador utilizado.....	52
Figura 3.5. Columna de laboratorio para separar caolinita de un mineral de caolín. PT indica los manómetros para medir la caída de presión hidrostática.....	55
Figura 4.1 Distribución del tamaño de partícula de un caolín: CY caolín del yacimiento; 2, 4, 8, 24 y 48 horas de molienda.....	58
Figura 4.2. Patrones de difracción de rayos x del caolín (CY: yacimiento, C4: molienda de 4 hrs. y C8: molienda 8hrs.....	59
Figura 4.3. Micrografías y mapeo elemental, por EDS, en SEM del caolín del yacimiento. Se indican en los recuadros distribución de elementos a) (Si, Al y S), b) (Al), c) (Si), d) (Al, Si y O), e) morfología de la cristobalita y f) tridimita.....	60
Figura 4.4. Micrografías y mapeo elemental, por EDS, en SEM del caolín del yacimiento. Se indican en los recuadros distribución de elementos a) (Si, Al y S), b) (s), c) (k), d) morfología de la caolinita, e) (Al) y f) (Si).....	61
Figura 4.5 Espectros de IR del caolín de estudio a) Sin moler, b) molido (1 hr).....	63
Figura 4.6 a) Imagen real (tomada con electrones secundarios), b) morfología de la cristobalita, c) mapeos de silicio y aluminio utilizada para el procesamiento con el software y d) morfología de la caolinita.....	65
Figura 4.7 a) Imagen con mapeos de Si, Al y S filtrada y b) Cuantificación de partículas y determinación del área ocupada.....	66
Figura 4.8 Variación del diámetro promedio de partícula de la suspensión de polvo caolín en agua destilada con el pH.....	67
Figura 4.9 Agregación de las partículas de caolín en medio ácido (pH = 2).....	68
Figura 4.10 Agregación de las partículas de caolinita en medio neutro (pH = 7).....	68
Figura 4.11 Agregación de las partículas de caolinita en medio neutro (pH = 7).....	69
Figura 4.12 Efecto del pH, sobre el potencial zeta de caolinita y cristobalita en agua destilada.....	70
Figura 4.13 Efecto de cationes de sales sobre el valor del potencial zeta en: a) caolinita y b) cristobalita.....	72
Figura 4.14 Efecto de cationes metálicos sobre el valor del potencial zeta en: a) caolinita y b) cristobalita.....	73

Figura 4.15 Efecto de la fuerza iónica sobre el valor del potencial zeta en: a) cristobalita y b) caolinita.....	75
Figura 4.16 Efecto de la valencia del catión sobre el valor del potencial zeta en: a) caolinita y b) cristobalita.....	76
Figura 4.17 Curvas de separabilidad de frecuencia acumulativa de tamaños de la especie caolinita y cristobalita.....	78
Figura 4.18 Curvas de separabilidad del valor de la carga superficial a) en un sistema agua, b) en presencia de iones de Cu^{2+} y c) en presencia de iones de Al^{3+}	79
Figura 4.19 Difactogramas del caolín clasificado en tamices a diferentes mallas (Serie Taylor).....	80
Figura 4.20 Distribución de tamaño de partícula del caolín < malla 325.....	84
Figura 4.21 Micrografías electrónicas de las especies minerales presentes en el mineral de estudio a) caolinita, b) cristobalita y c) tridimita.....	85
Figura 4.22 Análisis dilatométrico del caolín.....	86
Figura 4.23 Análisis térmico diferencial y gravimétrico del caolín.....	88
Figura 4.24 Difractogramas del caolín clasificado en un Elutriador.....	91
Figura 4.25 Difractogramas de; a) Caolín < malla 325, b) cristobalita separada por sedimentación, c) caolinita separada por sedimentación.....	93
Figura 4.26 Micrografía MEB que muestra la morfología de la caolinita separada por sedimentación.....	95
Figura 4.27 Morfología de las partículas separadas por sedimentación: a) campo claro y b) contrasté zeta, obtenidas por Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	96
Figura 4.28 Microanálisis de las partículas separadas por sedimentación: 1) cristal de caolinita; 2) cristal de sílice; 3) cristal de halloysita y 4) cristal de caolinita, obtenidos por Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	97
Figura 4.29 Cambios en la tensión superficial del agua corriente con la adición de surfactante (aceite de pino).....	98
Figura 4.30 Relación entre el volumen de aire medido en una cierta sección de la columna y el flujo de aire alimentado.....	99
Figura 4. 31 Efecto del flujo de aire inyectado a la columna en el diámetro de burbuja. Variando la concentración de surfactante.....	101
Figura 4.32 Aumento en el área superficial de burbujas disponible para el transporte de masa con el flujo superficial de aire alimentado a la columna.....	101

Figura 4.34 Comportamiento electrocinético de las especies minerales caolinita y cristobalita al modificar el pH del medio acuoso.....	102
Figura 4.35 Resultados de DRX a las muestras colectadas en la corriente de colas...	103
Figura 4.36 Resultados del análisis térmico gravimétrico a las muestras de deshechos y alimentación correspondientes a la adición de 5×10^{-5} M de colector catiónico CTAB...	104
Figura 4.37 Recuperaciones de caolinita al variar la concentración de CTAB; cuantificadas por análisis ATG en las colas y la variación de la relación de intensidad integrada de los patrones de DRX de ambas especies.....	105
Figura 4.38 Ruta de beneficio del mineral de Los Azufres Michoacán, México.....	106

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

El caolín es un mineral que se produce por la descomposición de rocas feldespáticas, cuyo componente principal es la caolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Es utilizado en diversas aplicaciones que van desde la industria cerámica, del cemento hasta otras industrias como la del papel, la pintura, en pesticidas, farmacéuticos, cosméticos etc., [1-4]. México cuenta con importantes yacimientos de caolín generalmente de origen hidrotermal, siendo los Estados de Hidalgo, San Luis Potosí, Zacatecas, Veracruz, Guanajuato y Michoacán, las entidades que han figurado entre los primeros lugares en la producción de este mineral en los últimos años [5]. De manera general los caolines contienen minerales accesorios como el cuarzo, tridimita, cristobalita, titanita, halloysita y alunita etc. En el estado de Hidalgo se encuentra el mayor potencial geológico, el cual se extiende hasta el estado de Veracruz, principalmente en el municipio de Huayacocotla [6]. En los yacimientos de caolín del estado de San Luis Potosí y Guanajuato, se ha encontrado adicionalmente la presencia de dolomita, muscovita, clorita y feldespatos como impurezas. Todos ellos presentan diversas variaciones en los contenidos de óxidos de hierro y titanio, por lo que su valor económico es muy bajo debido a la gran cantidad de impurezas que contienen. Por otra parte, se ha demostrado que las diversas aplicaciones de los caolines en procesos industriales, dependen de su pureza, mineralogía y las propiedades físicas de los mismos, así por ejemplo, el tamaño de partícula afecta la fluidez de pastas utilizadas en la industria cerámica, la plasticidad, la abrasividad y la facilidad de dispersión de las mismas. Las impurezas mineralógicas de los caolines afectan la refractariedad, resistencia mecánica, estabilidad térmica, resistencia a la humedad, la sensibilidad al secado y las transformaciones de fase que ocurren durante el quemado. El componente más importante es la alúmina (Al_2O_3) el cual determina la refractariedad y resistencia mecánica de los materiales cerámicos, aumentando estas propiedades con el contenido de Al_2O_3 . Por otra parte la plasticidad de la pasta cerámica y el índice de contracción, disminuyen significativamente con el aumento en el contenido de SiO_2 [7]. Finalmente el control en los contenidos de

óxido de hierro y titanio afecta de manera significativa la producción de cerámica blanca, estos aportan cambios en la coloración y manchas durante el quemado de las piezas.

Los procesos de beneficio de minerales dependen del tipo de componentes de la mena y del tamaño de partícula. La elección del procedimiento de separación considera la diferencia en los valores de propiedad (densidad, tamaño, forma, susceptibilidad magnética, mojabilidad, etc.) de las especies minerales que conforman el yacimiento [8]. En México el procesamiento de los caolines consiste únicamente en la extracción y molienda; en donde su clasificación se realiza de acuerdo a su coloración, comercializándose a granel por lo que éstos últimos sólo son aplicados en la fabricación de cerámica artesanal [6].

Cuando las especies que son consideradas sin valor poseen valores de propiedad similares a la especie mineral de valor que se desea concentrar, la flotación en columnas aparece como una opción de separación selectiva de especies minerales, al posibilitar la manipulación de la carga superficial de las partículas contenidas en la pulpa mineral [9 – 11]. La flotación es un procedimiento de separación de especies que tiene como ventaja el procesamiento de partículas minerales finas (incluso menores a 10 micrómetros). Este proceso posee un carácter selectivo al acondicionar químicamente la pulpa mineral, para convertir en hidrófobas las especies minerales de interés. Estas últimas por su afinidad al aire se adhieren selectivamente a las burbujas de aire que se forman en la base de la columna, formando entonces un agregado burbuja-partícula que es transportado fuera de la columna como concentrado. El carácter hidrofóbico de las partículas se asigna al elegir adecuadamente el reactivo químico conocido como colector, previo estudio electrocinético de las partículas minerales, determinando su potencial zeta (ζ , mV), el cual es un reflejo directo de su carga superficial. Los cambios de potencial zeta se efectúan al modificar el pH del medio líquido, causando la migración de iones de OH^- o H^+ hacia las superficies minerales de interés. A partir del conocimiento de las variaciones de la carga superficial de las

partículas con el pH, se elige el reactivo colector con carga opuesta a la superficie mineral (catiónicos o aniónicos), que aportará el carácter de hidrófoba a esta superficie [12-13].

Recientemente, diversos trabajos de investigación se han realizado para separar cuarzo del caolín y otros minerales mediante flotación inversa (cuando el producto en la espuma es el cuarzo) utilizando diferentes colectores catiónicos y aniónicos [12, 18], aunque los parámetros de operación de los equipos de flotación para el beneficio de este tipo de minerales no han sido completamente estudiados, tal vez debido a que cada yacimiento mineral es diferente en relación a la composición y asociación química de las especies contenidas.

Además de las condiciones químicas de la pulpa mineral, la flotación depende de las variables operacionales: J_g (velocidad superficial de gas), J_l (velocidad superficial de líquido), además de las propiedades de la dispersión: gas retenido (ϵ_g), diámetro de burbuja (d_b), el flujo de superficie específica de burbujas (S_b) [13 –15]. Otros factores mecánicos como la geometría y el arreglo de los dispersores de burbujas en el equipo de flotación también son muy importantes, estos últimos, considerados en el sistema de flotación como el corazón del proceso [15 – 17].

En el presente trabajo de investigación se describen las características físicas y químicas de las especies presentes (cristobalita, tridimita, caolinita y alunita) en el mineral de caolín de los Azufres Michoacán, México. Lo anterior junto con el estudio de la liberación de las diferentes especies, permitió establecer los valores de propiedad para poder separar las especies. Mediante los procesos de clasificación y sedimentación se determinó que el mineral solo puede ser beneficiado parcialmente debido a la similitud de los valores de propiedad; por lo que se procedió a hacer un estudio de beneficio por flotación en columna, debido a que la cristobalita que es el mineral predominante presenta un grado muy elevado de finura por lo cual no puede ser separada de la manera tradicional. Lo anterior fue posible gracias a la diferencia del potencial zeta que presentan las especies en estudio, la cual fue determinada previos estudios electrocinéticos

1.2 Objetivo general

El objetivo principal de este trabajo de investigación fue: la caracterización, determinación del grado de liberación y establecimiento de una ruta de beneficio de la especie caolinita contenida en una arena caolínica de la región de “Los Azufres” Michoacán, México.

Para alcanzar el anterior objetivo fue necesario completar los siguientes objetivos particulares.

1.2.1 Objetivos particulares

- Estudiar la composición química, tamaño, morfología y asociaciones de las fases presentes en el mineral de caolín.
- Estudiar la liberación de las fases minerales presentes en el mineral de caolín.
- Determinar los valores de propiedad de las especies contenidas en el mineral y construcción de las curvas de separabilidad.
- Estudiar electrocinéticamente de las especies minerales presentes.
- Clasificar por tamaños las principales especies minerales.
- Determinar los parámetros para la flotación de caolinita

1.3 Justificación.

Es común encontrar yacimientos minerales con leyes bajas, en cuanto al contenido de las especies de valor, además de que las menas están compuestas por fases minerales con características o propiedades de valor muy cercanas, lo que limita la recuperación o separación selectiva de determinada especie mediante procesos de separación magnética, gravimétricos, etc. [8].

La investigación de procesos de refinación de materias primas, como en el caso de las arcillas, que se aplican ampliamente en las industrias tales como la cerámica, la del papel, en los plásticos, pinturas etc. [18,19], abre la posibilidad de obtener materiales de mayor valor agregado que solucione la problemática causada en algunos procesos por involucrar impurezas compuestas por la presencia de los minerales accesorios como la sílice en sus diferentes formas alotrópicas (cristobalita y tridimita). Además de impurezas tales como óxidos de titanio y/o hierro, las cuales se encuentran en la mayoría de materias primas consumidas por la industria cerámica, se ha encontrado que la presencia de estos óxidos producen coloraciones indeseables en los productos terminados, por lo cual requieren ser eliminadas aunque no completamente, sí a ciertos límites que dependerán de cada aplicación industrial.

Este depósito al ser de origen hidrotermal, las especies minerales que se encuentran como impurezas (cristobalita, tridimita y alunita), tienen tamaños de partícula muy fino [20], lo que dificulta su separación del mineral arcilloso (caolinita) utilizando procesos de concentración convencionales, basados en las características físicas de los minerales. Algunos trabajos de investigación demuestran que la actividad de la flotación de un mineral disminuye lentamente con la disminución del tamaño de las partículas debido a un aumento en el número de partículas/unidad de peso y las malas condiciones para el contacto con las burbujas de partículas, así como los efectos perjudiciales tales como la oxidación de la superficie de las partículas.

Mediante la separación selectiva de cada componente de la mena tomando en cuenta sus propiedades fisicoquímicas, se podrán obtener materiales de mayor

valor agregado que cumplan con las normas más estrictas requeridas por las diferentes industrias donde se utiliza el caolín.

El beneficio del caolín sigue siendo un reto para los especialistas. Por ello se continúan desarrollando diversos estudios por diferentes técnicas como: separación magnética de alta intensidad, flotación, floculación selectiva, lixiviación, etc.[19-21]y aunque éstos métodos pueden ser efectivos, su aplicación representa un alto costo de inversión por lo que el procesamiento del mineral no es fácilmente aplicable en países como es el caso de México, en donde a pesar de poseer yacimientos de este mineral, se tiene que recurrir a la importación para satisfacer la demanda. Lo anterior se vio reflejado en la balanza del caolín mexicano en el año 2009, la cual fue de \$620, 983.00 dólares en exportaciones mientras que en importaciones fue de \$48, 046, 055.00 dólares por tonelada [5]; lo que indica que se compró casi 78 veces el valor del caolín que se exportó. Por lo tanto, es necesario proponer un proceso de beneficio de manera particular para cada uno de los diferentes yacimientos que existen en México. Lo anterior se debe a que cada uno de ellos presenta diferentes asociaciones minerales y características específicas de las especies contenidas. Estudios de este tipo pueden –en caso de que se den los apoyos y se implemente la ruta aquí propuesta-ayudar a disminuir el déficit económico por el que atraviesa la industria de los no metálicos en el país.

CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRAFICA.

2.1 Origen de los caolines

Dependiendo del origen geológico los depósitos de caolín han sido clasificados en primarios o secundarios. A su vez, los depósitos primarios se subdividen en residuales o de tipo hidrotermal. Los depósitos de caolín secundarios se refieren a donde el caolín ha sido transportado y depositado por procesos sedimentarios los cuales generalmente alteran a la caolinita [22, 23].

2.1.1 Caolines primarios

Este tipo de caolines que han sido generados “in situ”, ya sea por procesos de meteorización o de alteración hidrotermal, retienen generalmente la textura y forma de la roca madre.

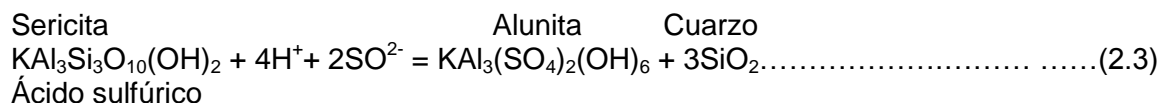
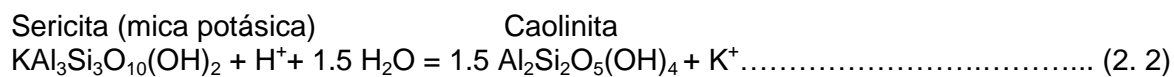
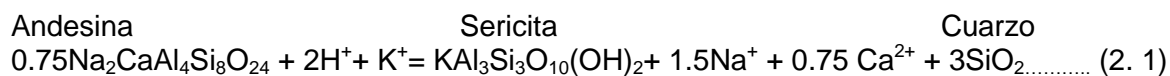
Los yacimientos de *caolín residuales* se forman en la corteza de meteorización de cualquiera de las rocas feldespáticas, en granitos y otras rocas metamórficas. Así, en los climas tropicales húmedos, asociados a abundantes lluvias, la meteorización en profundidad es muy intensa y actúa tanto sobre los cationes móviles como el Na, Ca y Mg como en el Fe y K, enriqueciendo el terreno con cationes como el Al y el Ti. Todo ello provoca la formación de depósitos arcillosos fundamentalmente de tipo caolínico, donde el medio ácido existente origina la lixiviación del hierro de los productos de la corteza de meteorización por los ácidos húmicos que surgen en condiciones de una vegetación exuberante en climas calurosos con temporadas alternantes de lluvia y sequía. Cuando el nivel de las aguas freáticas va descendiendo lenta y sincrónicamente a la acción de la descomposición química de las rocas subyacentes, se producen potentes y concentradas cortezas de meteorización [23, 24].

Los depósitos de caolinita de Saxony, Alemania son famosos para la porcelana china y representan las operaciones más grandes de minado del caolín en Europa. Estos depósitos son ejemplos de caolines residuales donde la caolinita se formó en el lugar a partir de feldespatos y mica de varios tipos de rocas ígneas. Típicamente estos depósitos contienen cuarzo, caolinita, illita-esmectita y

pequeñas cantidades de feldespato. Algunos otros depósitos de este tipo se encuentran en Argentina, la República Checa, Indonesia, Ucrania y Sudafrica [24].

Los caolines de *origen hidrotermal* se forman a partir de rocas ácidas ígneas y metamórficas y se originan por la circulación de fluidos calientes que pasan a través de las fisuras o estructuras geológicas del terreno o bien por el calor desprendido durante el lento enfriamiento de las masas graníticas intrusivas sobre los materiales suprayacentes. Precisamente las rocas graníticas con micas no biotíticas son las rocas de caja más favorables a los procesos de caolinización hidrotermal [25].

La estabilidad de feldespatos, micas y arcillas en procesos de alteración hidrotermal es comúnmente controlada por la *hidrólisis*, en la cual K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , y otros cationes se transfieren de minerales a la solución y el H^+ se incorpora en las fases sólidas remanentes. Esto ha sido denominado *metasomatismo de hidrógeno* [25, 26]. La asociación mineralógica: cuarzo, albita, feldespato-K, clorita, epidota férrica, illita, calcita y piritita, se ha encontrado en basaltos en Islandia, areniscas en Imperial Valley, riolitas en Nueva Zelanda y andesitas en Indonesia. Esa asociación de minerales de alteración se ha producido en el rango de temperatura de 250°-280°C. La producción de caolinita a partir de andesitas puede ser representada por las siguientes reacciones:



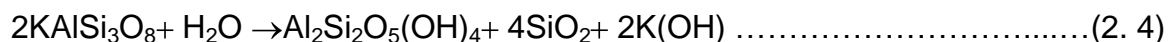
Los depósitos de caolín de Cornwall, Inglaterra, Maungaparerua en Nueva Zelanda son ejemplos de los depósitos de caolines primarios los cuales han sido formados por procesos hidrotermales y modificados por meteorización del agua. Generalmente estos depósitos proporcionan una caolinita muy blanca lo cual es importante en la industria cerámica y la del papel.

2.1.2 Caolines secundarios

Los caolines que han sido transportados y depositados por sedimentación en ambientes acuosos dulces o salobres se les conocen como “caolines secundarios” [23, 25], y/o caolines sedimentarios, los cuales constituyen el grupo más abundante dentro de los caolines. Se originan por la erosión y el aporte de materiales de distintos orígenes que son transportados a las cuencas sedimentarias y por diversos mecanismos de precipitación (autigénesis) o diagénesis, los minerales de la arcillas recristalizan y constituyen unas determinadas litofacies con abundante caolinita (p.e. facies siderolítica). La minerales del grupo del caolín suelen formarse en estados muy avanzados de meteorización química, con elevado drenaje. Los yacimientos de caolín sedimentarios están ampliamente representados en España y se asocian, en general, a dos de las formaciones continentales tanto en la Cordillera Cantábrica como en la Cordillera Ibérica: la facies Wealdense y la facies Utrillas. También merecen ser reseñados los depósitos caoliníferos presentes en las cuencas terciarias gallegas [25 - 29].

2.1.3 Formación de la caolinita

La caolinita es un alumino-silicato que además contiene diferentes cantidades de calcio, sodio, hierro, potasio. Estos componentes son ligeramente solubles en agua a temperatura ambiente y por lo tanto, se descomponen en presencia de agua. La caolinita es formada cuando los elementos alcalinos, alcalinotérreos y principalmente los elementos de transición han sido removidos y la relación de radio aluminio-silicio es aproximadamente 1:1. La siguiente reacción representa la alteración de un feldespato potásico para producir caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) [30].



Reacciones similares pueden ser escritas para otros feldespatos o micas.

2.2 Geología y localización geográfica de la zona de estudio

La zona de estudio se encuentra en el estado de Michoacán dentro del campo geotérmico de Los azufres, y más precisamente en la falda sudeste del Cerro El Gallo. Esta zona varía en las cotas 2925 a 3050 msnm, con un área aproximadamente de 30 Ha (Figura 2.1). En general las rocas existentes indican, una serie de eventos volcánicos cuya edad varía del Mioceno Tardío (6 ma) al reciente. Todos ellos pertenecientes a la evolución del Cinturón Volcánico Mexicano. La roca aflorante en el área de estudio corresponde a la unidad riolítica fluidales ferolítica[31]. Estas rocas afloran en toda la porción del área de Los Azufres. De acuerdo a los reportes obtenidos de la perforación de los pozos geotérmicos, la riolita alcanza espesores del orden de los 800m. Estas rocas, están muy afectadas por los fenómenos hidrotermales, por lo que se han formado grandes zonas de caolinización y silicificación [31, 32].

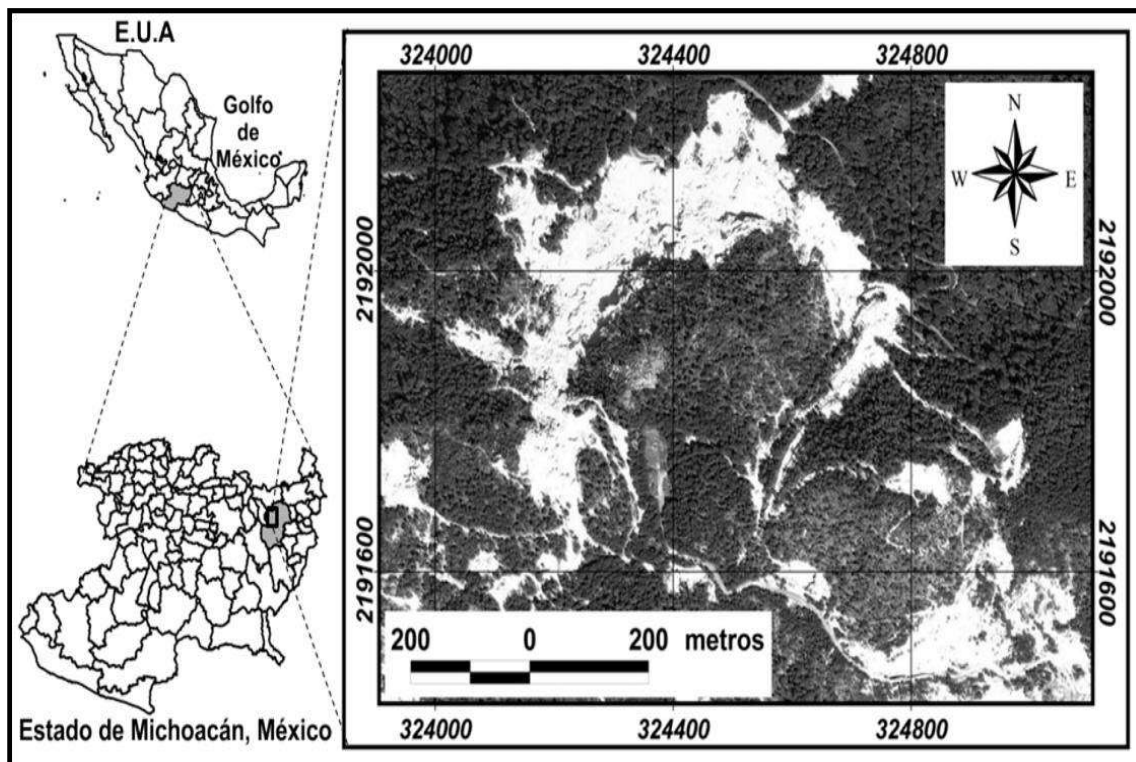


Figura 2.1. Ubicación geográfica del yacimiento “Los azufres” en el Estado de Michoacán, México.

En el municipio de Zinapécuaro, Mich., el yacimiento de caolín detectado se considera como hidrotermal de temperaturas moderadas (entre 200°-300°C), originado a causa de la alteración de las riolitas por corrientes geotermales que fluyen por diversas fracturas de las mismas.

2.3 Composición química de los depósitos de caolín.

Los caolines están constituidos mayoritariamente por uno de los siguientes minerales: caolinita, halloisita, dickita y nacrita. El más común de todos ellos es la caolinita, aunque los restantes forman ocasionalmente depósitos explotables comercialmente, tales como los de halloisita [33], los de dickita, y los de nacrita.

En la Tabla 2.1. Se muestra el estudio comparativo en composición química de algunos yacimientos de caolín de diferentes localidades del mundo. En ella se aprecia la gran diversidad en componentes químicos de los diferentes yacimientos.

Tabla 2.1. Composición química de diversos yacimientos de caolín de diferentes localidades del mundo [34, 76].

Procedencia	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Residuo
Saint Irieix	36.25	33.35	12.00	--	2.4	--	--	16.00
Plymton (Devonshire)	44.26	36.81	12.74	2.72	--	--	--	4.30
Passau (Baviera)	45.34	35.18	17.27	1.55	--	--	--	3.48
Aue (Sajonia)	35.98	34.12	11.09	--	0.69	--	--	18.00
Sosa	45.07	38.15	9.69	--	1.80	--	--	5.53
Lochkarewsha	46.75	34.98	13.70	1.25	0.48	0.29	1.34	0.95
Tong-Kong	50.50	33.70	11.20	--	0.80	1.90	--	1.80
Sy-Kang	55.30	30.03	8.02	--	0.4	1.10	2.70	2.00
Georgia	45.30	38.38	--	0.05	0.25	0.44	0.27	--
San Luis Potosí (México)	72.63	15.63	--	0.7	0.55	0.65	--	9.84

2.4 Estructura de la caolinita

Composicionalmente, la caolinita es un silicato de aluminio hidratado con un grado muy bajo de sustituciones isomórficas. La estructura de la caolinita es la de un filosilicato del tipo 1.1 dioctaédrico, es decir, sus unidades estructurales laminares están constituidas por una capa tetrahédrica y una capa octahédrica ensambladas al compartir los oxígenos apicales de la primera. Los cationes Si se alojan en la capa tetrahédrica coordinados con cuatro oxígenos y los cationes de Al en la capa octahédrica, coordinados con los oxígenos apicales de los tetraedros y con grupos hidroxilos (Figura 2.2). Con respecto a otros filosilicatos, en esta estructura hay poca sustitución de dichos cationes por otros, aunque puede haber algo de Fe sustituyendo al Al y algo de Al sustituyendo al Si [36 - 37].

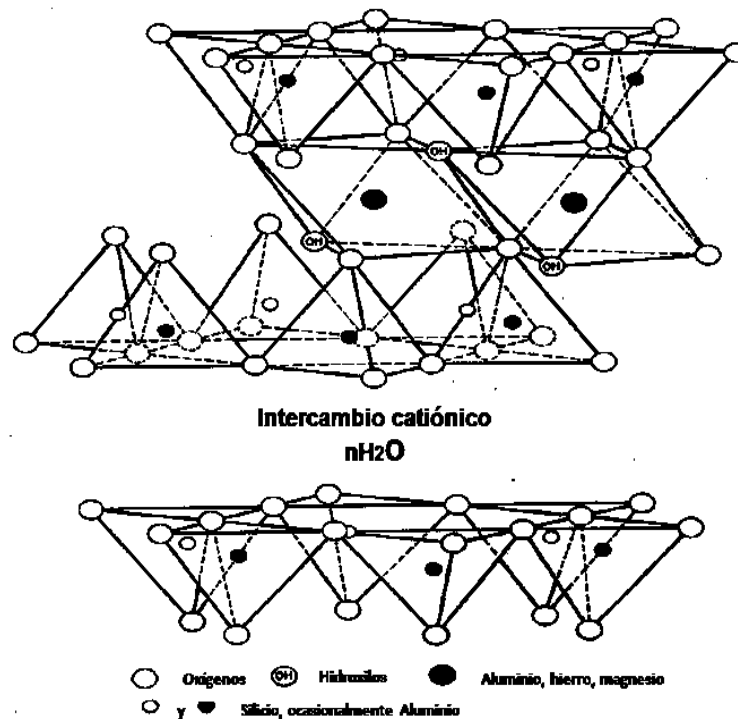


Figura 2.2. Estructura de la caolinita.

Otro atributo importante de la caolinita, relacionado con su composición química, es su color blanco o casi blanco. Además, entre sus propiedades, destacan las de flujo o reológicas, que son muy buenas en suspensiones con concentraciones altas (70%) de sólido, lo que es particularmente importante en una de las

aplicaciones principales de los caolines: el revestimiento de papel. Su buena reología está justificada por la ausencia de déficit de carga en sus láminas estructurales, su área superficial relativamente baja, su buena morfología cristalina y su tamaño de partícula fino y con una amplia distribución de tamaños.

2.5 Propiedades físicas de la caolinita

La causa de las variedades estructurales, denominadas politipos, es el mayor o menor grado de orden en el apilamiento de las láminas estructurales 1.1 que forman los cristales, existiendo caolinitas desordenadas, semiordenadas y ordenadas. El desorden estructural de la caolinita puede obtenerse fácilmente por molienda en seco o deslaminación en húmedo. Existe variación en el grado de cristalinidad de la caolinita en las diversas secciones tecnológicas de una planta de lavado por la acción de la energía mecánica y química [35]. Una deslaminación controlada que ayuda a obtener una distribución de tamaño de grano uniforme del producto final es muy importante para conseguir unas propiedades físicas constantes, tales como la resistencia en seco y la capacidad de flujo de la suspensión concentrada de los caolines utilizados en la industria cerámica.

Al descender la cristalinidad u ordenamiento de la caolinita aumenta la resistencia en seco. Entre los caolines naturales, los secundarios suelen ser de peor cristalinidad que los primarios debido al efecto que sufren las partículas durante el proceso del transporte. El grado de cristalinidad de la caolinita es también importante en el efecto de adsorción de moléculas de agua de las suspensiones, en donde los cristales de caolinita alcanzan algún grado de hidrólisis. Las superficies planas de las partículas se erizan con radicales ácidos, mientras los bordes reciben una carga positiva. El grado de disociación de los radicales ácidos confiere un pH característico a las suspensiones acuosas. La presencia de cationes marginales es la responsable de la floculación en el sistema caolinita-agua y la tarea de los agentes dispersantes, por ejemplo Na_2CO_3 , consiste principalmente en neutralizar la carga positiva que porta las caras cristalinas [36].

Las sustituciones isomórficas limitadas en las láminas 1:1 de la caolinita hacen que la carga neta sea mínima lo que da cuenta de su baja capacidad de intercambio catiónico. Las cargas superficiales más comunes en la caolinita se producen por los enlaces rotos en los bordes de los cristales laminares [38 - 39]. Las propiedades, tanto de adsorción como absorción, que están relacionadas con las sustituciones y el área superficial de los cristales, son muy importantes en muchas aplicaciones industriales. La caolinita tiene un área y una carga superficial relativamente bajas comparadas con las de otros minerales de la arcilla, tales como las esmectitas y los minerales fibrosos y, por ello, presenta propiedades de desorción relativamente más bajas. Con respecto a su morfología, las fotomicrografías obtenidas en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) de las partículas de caolinita muestran que, en general, tiene formas cristalinas de placas pseudo-hexagonales (Figura 2.3), en partículas muy pequeñas, y de apilamiento de placas con formas vermiculares cuando las partículas son más gruesas [40].

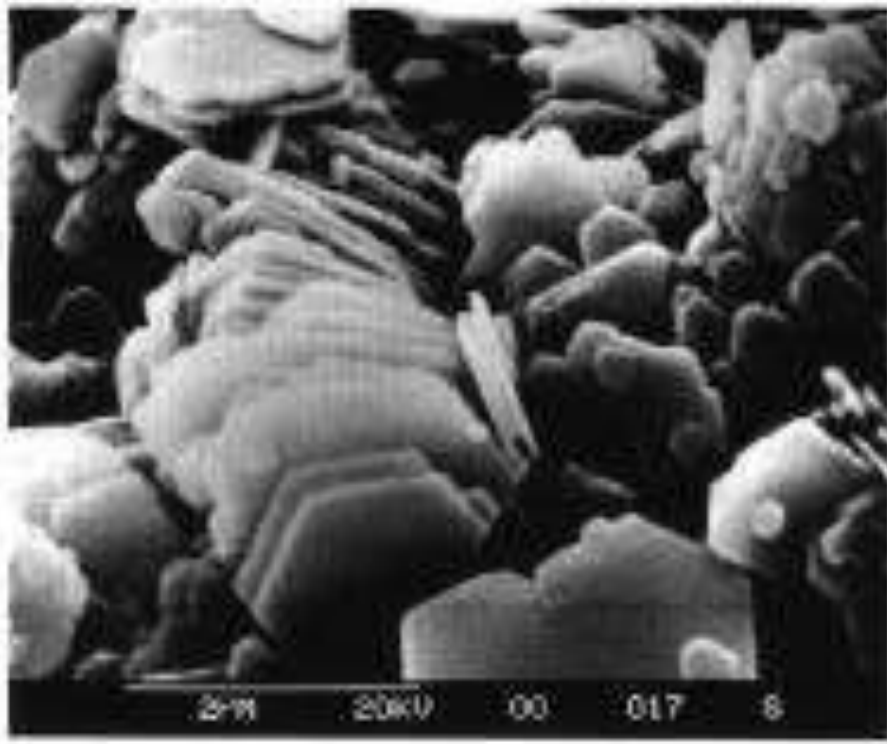


Figura 2.3. Morfología de la caolinita [40].

La caolinita es blanda, con una dureza alrededor de 1,5 en la escala de Mohs, lo que significa que los caolines relativamente puros no son abrasivos. Esta propiedad es muy importante en muchas aplicaciones industriales, ya que el caolín es más blando que casi todos los materiales con los que llega a estar en contacto y, consecuentemente, el deterioro y desgaste de los equipos es mínimo.

Los caolines relativamente puros son refractarios y funden a temperaturas próximas a los 1850°C. En la mayoría de los casos, los caolines y particularmente unas arcillas caoliníferas denominadas “Ballclays” o “arcillas de bolas” son materiales plásticos que cuecen con un color blanco o casi blanco. El nombre deriva del método original de extracción, que consistía en cortar la arcilla en bolas con un peso de 12 a 14 kg., las bolas estaban constituidas principalmente por caolinita, aunque contenían también cantidades minoritarias de esmécticas. En su estado natural son con frecuencia oscuras, con colores grises, azules o negros, debido a las impurezas orgánicas.

Aplicaciones del caolín

Las mayores cantidades de caolín se consumen en la industria del papel, como carga en la hoja o para el recubrimiento de su superficie. Sus propiedades físicas de tamaño de grano fino y morfología plana son útiles para el acondicionamiento y procesamiento de las pulpas para la obtención del papel [3, 4, 40]. El pequeño tamaño de sus partículas permite que actúen como relleno en los espacios entre las fibras de celulosa de la matriz de papel. Además, en las prensas que procesan los materiales de papel en hojas finas, las partículas de caolinita tienden a orientarse por la presión en los procesos de laminación, dando reflectividad y brillantez al papel. En la industria de papel, las propiedades importantes del caolín son la dispersión, la reología, la brillantez y blancura, la suavidad y el brillo, la resistencia, la receptibilidad a la tinta y, por ello, su calidad de ser imprimible.

El caolín es uno de los minerales industriales más versátiles en sus diversas aplicaciones porque es químicamente inerte en un rango de pH de 4 a 9, es blanco o casi blanco, tiene un buen poder de recubrimiento y opacidad cuando se utiliza como pigmento o extensor en sus aplicaciones de revestimiento y de carga, es blanco y no abrasivo, tiene un tamaño de partícula fino, es plástico, refractario y cuece con un color blanco o casi blanco. Tiene una conductividad baja tanto, para el calor como para la electricidad, es hidrofílico y se dispersa fácilmente en agua.

La caolinita es hidrofílica y, con la adición de una pequeña cantidad de dispersante químico para anular las cargas de los bordes de sus partículas debidas a enlaces rotos, se dispersa fácilmente en agua [39]. Por ello, los caolines se utilizan ampliamente en las formulaciones como se comentó anteriormente para el revestimiento de papel y para la fabricación de pinturas basadas en agua. Otras utilidades importantes de los caolines y arcillas caolíníferas están en la industria cerámica, particularmente en la producción de piezas de pasta blanca de alta calidad tales como porcelanas, vajilla de mesa, aisladores, loza sanitaria, pisos y materiales refractarios [3, 4, 40].

En la Tabla 2.2. Se muestran algunas de las especificaciones más importantes que deben cubrir los caolines utilizados en las diferentes industrias. Las cuales servirán de referencia para potenciar la posible aplicación del caolín después de ser beneficiado.

Tabla 2.2. Especificaciones de los caolines utilizados en la industria del papel, cerámica, cemento, pinturas y la industria del plástico [5].

Especificaciones del caolín grado relleno para papel		
Tipo de producto	Blancura	Tamaño de partícula (%-2μ)
Relleno lavado en agua Standard Premium	82-84 84-85	60-70% 60-65%
Relleno flotado en aire Standard Premium	82-84 84-85	50-60% 50-60%
Especificaciones del caolín grado cerámico		
Tipo de producto	Blancura Sin hornear	Tamaño de partícula (%-2μ)
Alta resistencia Loza para baño Fibra de vidrio	78-83 75-80 Ninguno	55-65% Menos de 60% Menos de 70%
Relleno flotado en aire Standard Premium	82-84 84-85	50-60% 50-60%
Pinturas	Refractarios	Cemento
Blancura y brillo superior a 83% Granulometría (100% pasando la malla 325) Abrasividad muy baja Tamaño de partícula que le de poder para recubrir	Alto contenido de sílice Bajo contenido de impurezas (óxidos de hierro, compuestos alcalinos y alcalinotérreos) Cono pirométrico superior a 35	Se requiere que al quemar de color blanco Gran cantidad de caolín destinado al cemento se usa tal cual es extraído y simplemente molido

Tabla 2.3. Análisis químico típico y propiedades físicas de los caolines usados en la industria del plástico.

Análisis químico	(% en peso)	Propiedades físicas	(%)
Al ₂ O ₃	44.6	Tamaño promedio de partícula (μ)	0.8-1.4
SiO ₂	52.3	Absorción de aceite (lb/l)	55-110
Na ₂	0.1-0.2	Brillo (GE)	90-92
TiO ₂	1.7-1.9	Peso específico	2.63
CaO	0.03		
Fe ₂ O ₃	0.5-0.8		
MgO	0.04		
K ₂ O	0.1-0.2		

2.6 Procesamiento del caolín

Básicamente se clasifican en dos procesos de acuerdo a la calidad del caolín: en seco y en húmedo. El primero (Figura 2.4) es utilizado en caolines con un mayor contenido de sílice y el segundo en caolines con contenidos superiores de alúmina. En el seco sólo se remueve la arena, se clasifica el caolín por tamaño y se seca; en el húmedo (Figura 2.5) se realizan además otros pasos que involucran agua para realizar el lavado obteniendo un producto más fino y de mayor calidad y pureza; este último se usa sólo para el caolín papelerero. Además se presenta un proceso con tecnología reciente: tecnología estándar [40].

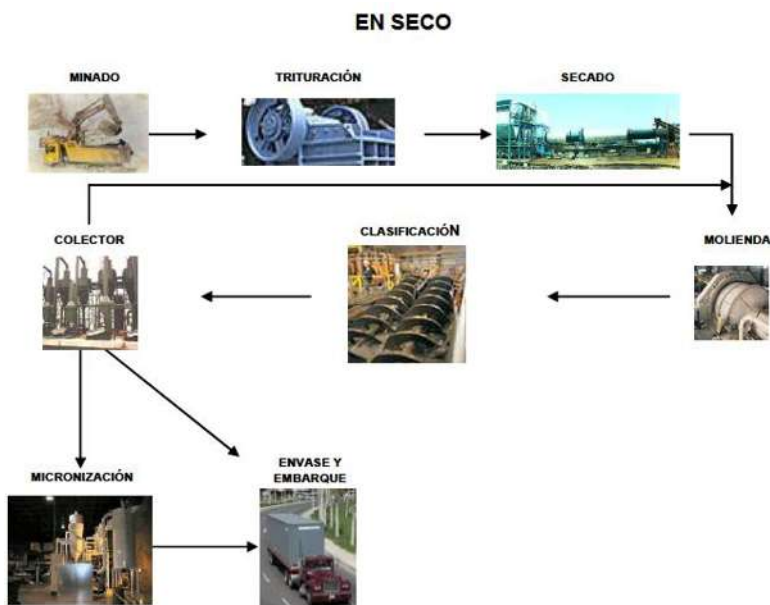


Figura 2.4. Procesamiento de caolín en seco [5].

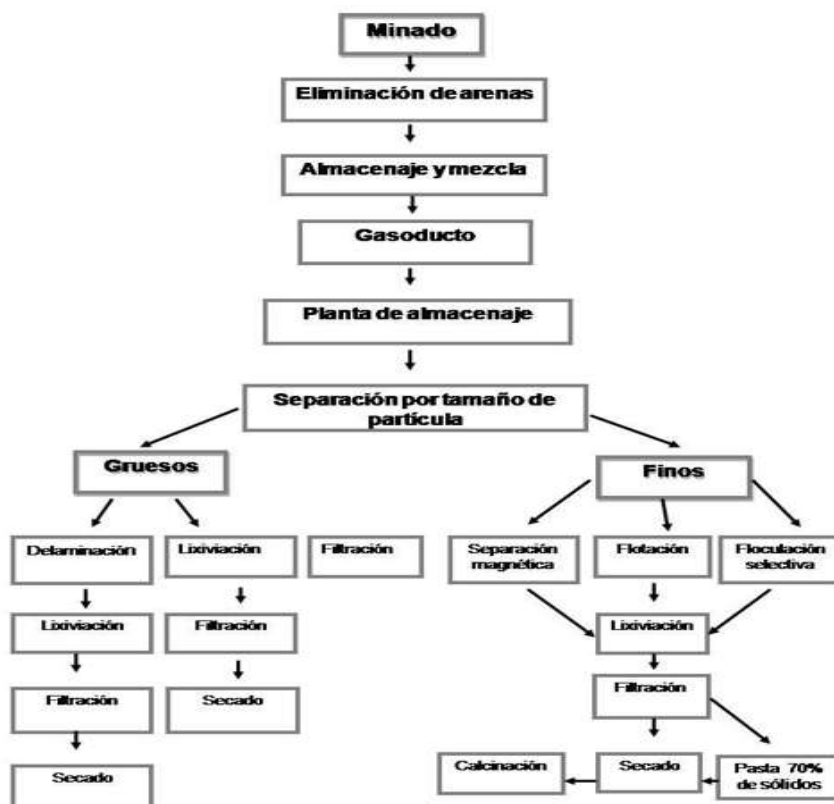


Figura 2.5 Procesamiento de caolín en húmedo [40].

El rendimiento de las rocas caolíníferas varía generalmente entre el 10 y 20%, esto es, se necesitan de 10 a 20 toneladas de tales rocas para producir de 1 a 2 toneladas de caolín lavado. Casi siempre la extracción implica la formación de suspensiones acuosas que se refinan por procesos de elutriación o clasificación granulométrica en hidroseparadores (tanques de sedimentación, centrífugos o hidrociclones, o bien combinando estos equipamientos). Durante el refinado las propiedades tales como el color y las de flujo o reológicas pueden ser beneficiadas mediante operaciones tales como el tratamiento químico, la separación magnética, la flotación con espumas, la floculación selectiva, la deslaminación y calcinación.

2.7 Análisis de liberación de minerales

Un prerequisite esencial para separar un mineral de valor (mena) de sus impurezas (ganga) es su liberación. El grado de liberación es el porcentaje de un mineral dado que existe en la forma de partículas libres, es decir, partículas que contienen sólo ese mineral. Las partículas que contienen a la vez los minerales de valor y de ganga se conocen como partículas no liberadas. Gran parte de las dificultades que se experimentan en la separación de minerales radica en el tratamiento de estas partículas [8, 41]. El caolín es un mineral no deleznable, por lo tanto es inevitable un proceso de trituración y molienda para liberar la caolinita de los minerales de sílice.

El análisis de imágenes en mineralogía aplicada al procesamiento de minerales está relacionado con la determinación de las cantidades de minerales (análisis modal), la liberación, la asociación mineral y la caracterización de minerales de valor [41, 42]. Estas determinaciones dan respuesta a las preguntas que son más comunes entre los profesionales que laboran en la industria de preparación de minerales. Por ejemplo, una pregunta frecuente es cuánto de un mineral de interés está presente en una parte dada de la planta de procesamiento de minerales. Frecuentemente se desea conocer cuánto hay de otros minerales en una parte dada de la planta concentradora. El análisis modal responde a estas cuestiones. Frecuentemente se desea conocer cuánto del mineral de interés está libre en un

flujo específico de la planta. El análisis de liberación provee la respuesta a esta pregunta mediante la determinación de la cantidad de mineral de interés que está libre y que está en partículas con varios grados de liberación. También frecuentemente se desea conocer cuáles son los minerales que están asociados al mineral de interés. El análisis de asociación da información a este respecto.

Una alternativa empleada por algunos investigadores es el recurso al Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) y al análisis de sus imágenes digitalizadas, basadas en los datos de composición química de las fases minerales detectadas [43]. El MEB tiene ventajas y limitaciones frente al microscopio óptico, de las que existen algunos estudios comparativos. Una de sus limitaciones es la elevada inversión necesaria, si se compara con el microscopio óptico [44]. Algunas investigaciones recientes a demás del análisis de liberación han propuesto un diseño experimental para obtener la granulometría más adecuada para la recuperación óptima de cobre a partir de calcopirita. Obteniendo que se encuentra el 56% de este mineral cuando es menor a la malla 150 y el tiempo adecuado de molienda es de 12 minutos, cuyos datos deben tenerse en cuenta al momento de diseñar los equipos industriales de producción continua del cobre a partir de la calcopirita [45].

2.8 Estudio electrocinético en especies minerales

2.8.1 Comportamiento de la caolinita en sistemas acuosos

Estudios realizados han mencionado que la caolinita cuando está inmersa en una fase líquida como el agua, adquiere una carga eléctrica en su superficie, debido a deficiencias localizadas en su superficie por los enlaces rotos. Estas deficiencias son generadas por sustituciones catiónicas sobre la superficie de la caolinita, ocasionándose un exceso de carga negativa sobre la superficie de las partículas [39, 46]. Aunque la carga eléctrica que poseen los minerales arcillosos como el caolín, inmersos en agua suele ser de naturaleza negativa, ésta también puede ser positiva, en algunos otros minerales. Un acercamiento a la carga superficial de una partícula se puede hacer a través de la determinación del potencial zeta, sin embargo, estas pueden presentar algunas complicaciones durante su

determinación como son: las grandes diferencias en los gradientes de potencial eléctrico, el pH de la solución, el flujo de fluido y otros. Se cree que algunas de estas complicaciones surgen debidas principalmente a diferencias en el valor del potencial zeta. La carga eléctrica que poseen las partículas de caolinita ocasiona un efecto de atracción de los iones positivos presentes en solución, llamados contra – iones, o complejos moleculares de hidratación de cationes lo cual genera la formación de una capa rígida adyacente a la superficie de cada una de las partículas, conocida como capa de Stern [46], por lo general la capa de Stern no logra equilibrar la carga negativa que poseen las partículas, y esto genera que más iones positivos sean atraídos, pero a su vez también son rechazados por la capa de Stern y por otros iones positivos que intentan acercarse a cada una de las partículas. El resultado de este fenómeno es un equilibrio dinámico en la interfase, causado por la formación de la capa difusa de contra – iones, o “Capa de Guy”, la cual se caracteriza por poseer una alta concentración de contra – iones cerca de la superficie esta concentración disminuye al aumentar la distancia respecto a la superficie. La división entre la capa de Stern y la capa difusa se conoce comúnmente con el nombre de plano de Helmholtz [46, 47].

Igualmente, en la capa difusa se forma un déficit de iones negativos a medida que aumenta la distancia entre los contra - iones y la superficie de las partículas, lo anterior ocasiona la introducción de iones cargados negativamente a medida que la distancia aumenta. Estos iones negativos, llamados también co – iones, poseen la misma carga de las partículas; a diferencia de lo que ocurre para los contra – iones. Los co – iones aumentan a medida que aumenta la distancia a la superficie de la partícula, hasta que se alcanza un nuevo equilibrio iónico en la solución.

La capa de Stern y la capa difusa conforman la doble capa eléctrica, ésta es ampliamente utilizada para la representación de la atmósfera iónica que se forma en la proximidad de una partícula cargada. El modelo de la doble capa eléctrica explica y cuantifica la naturaleza eléctrica de la interfase sistema partícula – agua.

En la Figura 2.6 se ilustra gráficamente el modelo de la doble capa y cada una de las partes que la conforman, para una partícula inmersa en agua [48].

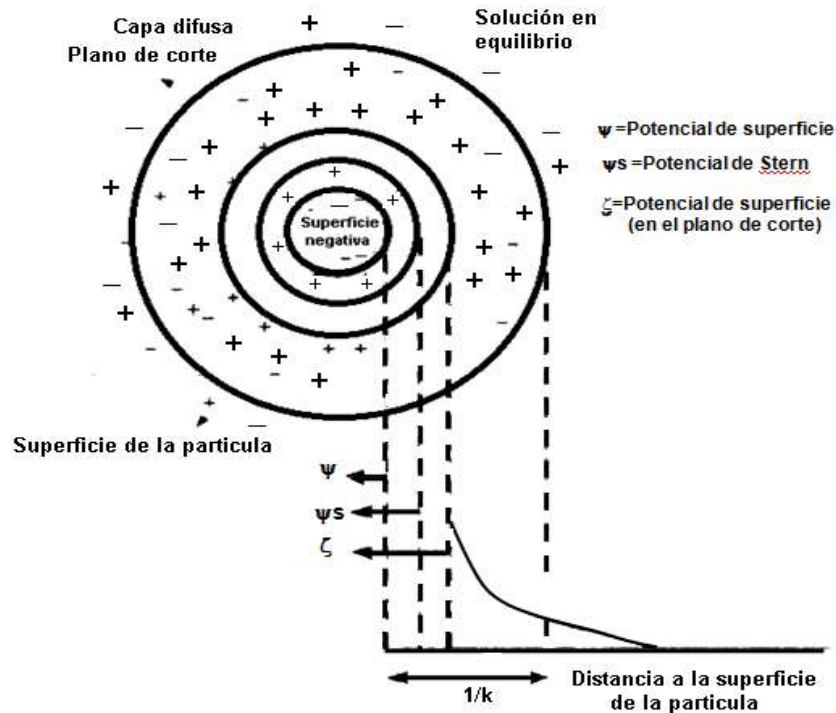


Figura 2.6 Visualización de la doble capa eléctrica para una partícula inmersa en un sistema acuoso.

Debido a que en general la medición de la carga sobre la superficie de una partícula no puede ser realizada por la presencia de la capa de Stern, el potencial que se encuentra donde se unen la capa de Stern y la capa difusa, pasa a jugar un papel importante en el comportamiento de las partículas, ya que éste sí puede ser medido; este potencial se conoce con el nombre del potencial Zeta. En la Figura 2.6 Se ilustra la relación entre potencial eléctrico y la distancia respecto a la superficie de la partícula. El potencial Zeta es usualmente menor que el potencial superficial, pero de todas formas es una buena aproximación de las condiciones superficiales de la partícula.

En los minerales arcillosos, los iones que determinan el potencial son por lo general H^+ y OH^- . Con base en lo anterior, se puede deducir la importancia del pH

de la fase líquida (agua), en la carga de la superficie de la partícula, pudiéndose obtener un valor de carga cero denominado punto isoeléctrico.

2.8.2 Efecto de la adición de iones sobre el potencial zeta de la caolinita

Investigaciones realizadas para determinar el potencial zeta de la caolinita, en presencia de LiCl, NaCl, MgCl₂ y CaCl₂ en concentraciones de 10⁻⁴ y 10⁻² M se muestran en la Figura 2.7. Las investigaciones realizadas mencionan que la adición de cationes monovalentes hacen que aumente el valor del potencial zeta (más negativo) con respecto a valores en presencia de agua, lo anterior se debe a que estos cationes se intercambian con los iones H⁺ en el sistema. Cuando se produce dicho intercambio en la capa, el espesor de la doble capa eléctrica aumenta causando un aumento en el valor del potencial zeta [48].

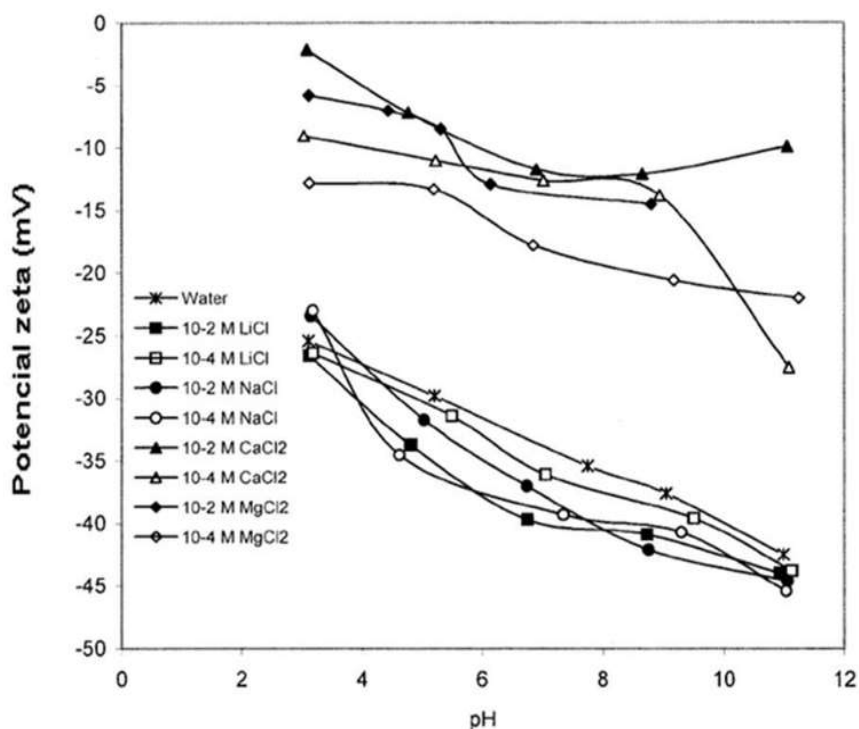


Figura 2.7 Potencial zeta de la caolinita, en presencia de LiCl, NaCl, CaCl₂, MgCl₂ y en a diferentes concentraciones [48].

Por otro lado, el valor del potencial zeta de la caolinita con los cationes divalentes es más pequeño que con cationes monovalentes. De acuerdo con el modelo de

Gouy-Chapman, el grosor de la doble capa esta dado de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\frac{1}{k} = \frac{\epsilon^0 \epsilon k T}{2 n_0 e^2 v^2} \dots\dots\dots(2.5)$$

Donde:

$1/k$ es el espesor de la doble capa eléctrica.

ϵ^0 es la permeabilidad dieléctrica del vacío.

ϵ es la constante dieléctrica del agua.

K es la constante de Boltzmann.

T es la temperatura absoluta.

n_0 es la concentración ionica.

e es la carga eléctrica.

v es la valencia del catión .

De la ecuación (2.5), se puede concluir que a medida que la concentración de iones o la valencia de los iones aumentan, el espesor de la capa difusa de la doble eléctrica es menor y como resultado el potencial zeta es más bajo.

La Figura 2.8 presenta el potencial zeta de la caolinita, en presencia de $Pb(NO_3)_2$ en concentraciones de 10^{-4} , 10^{-3} y 10^{-2} M, respectivamente. Los potenciales zeta con cationes de metales pesados son diferentes, su tendencia es similar conforme varía el pH. A medida que la concentración de iones de metales pesados aumenta en la solución, el potencial zeta de la caolinita disminuye (se hace menos negativo). Por otro lado, se ha reportado que la caolinita con $CoCl_2$ presenta dos puntos de carga cero (PCC) [48]. El potencial zeta de caolinita con $Pb(NO_3)_2$ es también muy interesante, cuando la concentración es de 10^{-4} o 10^{-2} M, sin embargo, existe una diferencia en el signo del potencial zeta, es negativo cuando la concentración es 10^{-4} M y positivo cuando la concentración es 10^{-2} M. Se produce un PCC cuando la concentración es 10^{-3} M.

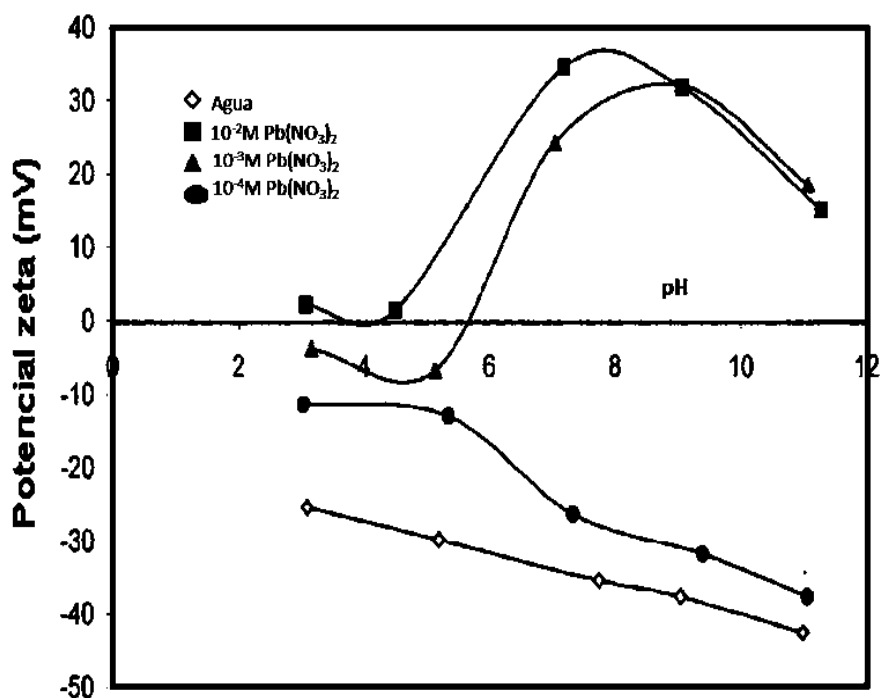


Figura 2.8 Potencial zeta de la caolinita, en presencia de $PbCl_2$, a diferentes concentraciones [48].

2. 9 Flotación

La flotación es un proceso fisicoquímico, versátil, basado en propiedades de superficie. El proceso involucra el tratamiento químico de una pulpa para crear condiciones favorables para la adhesión de un mineral a las burbujas de aire, donde las burbujas de gas (aire) son el medio de transporte de las especies a separar, llevando a éstas a la superficie de la pulpa y permaneciendo las otras especies sumergidas. A partir de la interacción de la interfase de iones u otras entidades con carga eléctrica (minerales), contenidos en soluciones acuosas[49], mediante la alteración de las condiciones químicas del medio[50] y, adicionando colectores adecuados (catiónicos [+] o aniónicos [-], según sea la característica electroforética del mineral a coleccionar), la sustancia contenida en la solución, se combina con el colector formando un producto, que contiene sitios hidrófobos proporcionados por la cadena hidrocarbonada del colector, que se adsorben a la interfase líquido-vapor de una burbuja, flotando hasta la superficie en donde se

concentra respecto a el medio acuoso original. El diseño del equipo, también es importante para un óptimo rendimiento en la separación de minerales[51].

La flotación depende como se ha mencionado, tanto de condiciones químicas tales como el tipo de colector, su concentración y las operacionales: J_g (velocidad superficial de gas), J_l (velocidad superficial de líquido), además de las propiedades de la dispersión: gas retenido (ϵ_g), diámetro de burbuja (D_b), el flujo de superficie específica de burbujas (S_b) [52]. Otros factores mecánicos como la geometría y el arreglo de los dispersores de burbujas en el equipo de flotación también son muy importantes, estos últimos, son considerados en el sistema de flotación como el corazón del proceso[53].

2.9.1 Variables en el proceso de flotación

Velocidad superficial de gas.

Un concepto útil para definir el flujo de gas, es la velocidad superficial de gas J_g (cm/s), la cual se obtiene del flujo volumétrico de gas en cm^3/s dividido por el área de sección transversal a la dirección del flujo de gas de la celda de flotación en cm^2 , dando unidades de cm/s ecuación (2.6), Se prefiere el uso del término velocidad superficial, porque sirve como parámetro de comparación para equipos de diferente tamaño y geometría [54].

$$J_l = \frac{Q}{A_c} \frac{\text{cm}^3 / \text{s}}{\text{cm}^2} = \text{cm} / \text{s} \dots\dots\dots(2.6)$$

En muchos de los casos el J_g es usado para describir el régimen de flujo de burbujas de las celdas de flotación, en donde el gas retenido (ϵ_g) tiene una variación casi lineal con J_g cuando la turbulencia es mínima (valores óptimos de J_g). La sección lineal de la columna es caracterizada por una distribución aproximadamente homogénea de flujo de burbujas de tamaño uniforme ascendiendo a velocidad uniforme, lo cual es llamado, flujo de burbujas homogéneo. Arriba de cierto valor de J_g , comienza la transición de flujo de burbujas estables a flujo turbulento donde el gas retenido decrece por la presencia

de burbujas de mayor tamaño, que ascienden rápidamente desplazando líquido y pequeñas burbujas hacia abajo de la columna. El flujo deseable en sistemas de dispersión es el flujo homogéneo de burbujas.

Velocidad superficial de líquido

Cada una de las corrientes en las celdas de flotación (mecánicas, columnas, columnas invertidas) es expresada en función de las velocidades superficiales de líquido y se obtienen del flujo volumétrico de líquido en cm^3/s dividido por el área de la sección transversal de la columna en cm^2 . Dando unidades de cm/s [54,55], ecuación (2.7).

$$Jl = \frac{Q}{Ac} \frac{\text{cm}^3 / \text{s}}{\text{cm}^2} = \text{cm} / \text{s} \dots\dots\dots(2.7)$$

Es importante controlar los flujos de alimentación y colas, para fijar los parámetros de operación tales como: el tiempo de residencia del sistema de flotación, el nivel de la interfase (dispersión - espuma) y consecuentemente la rapidez con la cual el sistema alcanza los fines deseados en términos de separación de las especies minerales.

Altura de la zona de colección

La zona de colección es la región donde ocurre la colisión entre las burbujas y la especie de interés a separar, llevándose a cabo el proceso de colección, formándose una nube de agregados burbuja partícula sobre la superficie del líquido, esta región está comprendida desde el punto de inyección del gas hasta el nivel de la interfase espuma - pulpa; en columnas de flotación esta zona se caracteriza por presentar una cinética de flotación de primer orden, una dispersión axial, así como la máxima capacidad de carga[54].

Patrón de mezclado

El grado de turbulencia en sistemas de dispersión gas - líquido refleja el grado de mezclado y circulación en la zona de colección, debiendo mantener estos efectos en un mínimo para asegurar un tiempo de residencia relativamente bajo de los agregados especie - burbuja en la zona de colección, realizando el proceso de

colección con mayor eficacia. Para estimar el tiempo de residencia es necesario conocer el patrón de mezclado del equipo de flotación [52].

En la industria el grado de turbulencia en procesos de dispersión de gas se determina mediante el análisis visual del comportamiento de la superficie de la espuma; esta debe derramarse suavemente por el rebosadero. El bamboleo de la superficie de la espuma en celdas de flotación mecánica y la proyección de líquido en la superficie causada por grandes burbujas de gas, es indicativo de un mezclado y turbulencia excesivos, así también estos son función de los valores de gas retenido los cuales tienden a disminuir debido principalmente a la coalescencia de burbujas; así el grado de turbulencia y mezclado en una columna de flotación se ve reflejado por el efecto de “ebullición” en la superficie [28]. Los orígenes del mezclado y circulación en exceso dentro del dispositivo de flotación pueden ser debido a una inyección excesiva del gas, bien sea a la posición del sistema de dispersión de gas o a su falla, produciendo una distribución no homogénea de gas provocando variación en la distribución del tamaño de burbuja, creando corrientes de mezclado (estas son el resultado de la creación de zonas de densidades relativas diferentes), circulación de gas y líquido y grandes turbulencias [52].

Tiempo de residencia

La flotación es un proceso dinámico y la eficiencia está relacionada directamente al tiempo que pasa el material dentro del equipo. Para analizar completamente este proceso. Tiene que conocerse la distribución del tiempo que le toma al material desde pasar desde la entrada hasta la salida del equipo[56].

El tiempo de residencia en la zona de colección, es un parámetro que representa de manera relativa una aproximación al período de permanencia del continuo en la zona de colección.

Este tiempo de residencia denominado aparente (τ), está dado por tres factores: la posición del nivel de la espuma, el volumen de la zona de colección, la fracción de

gas retenido (y del continuo) en la zona de colección y la velocidad superficial de líquido según la ecuación (2.8) [55].

$$\tau = \frac{V_{zc}}{Q_l} * (1 - \varepsilon_g) \text{ "o" } \frac{h_{zc} - h_{ce}}{J_l} * (1 - \varepsilon_g) \dots\dots\dots(2.8)$$

Donde V_{zc} es el volumen de la zona de colección en cm^3 , ε_g es la fracción de gas retenido, $(1 - \varepsilon_g)$ es la fracción de líquido retenido, y Q_l es el flujo volumétrico de líquido en cm^3/s , dando unidades de $1/\text{s}$ comúnmente expresado como $1/\text{min}$. Igualmente, el tiempo de residencia aparente (τ), también puede expresarse por la segunda expresión de la ecuación (2.8), donde h_{zc} es la altura de la zona de colección en cm , h_{ce} es la altura de la cama de espuma en cm , y J_l la velocidad superficial de líquido en cm/s . La diferencia entre ambas relaciones, radica en el hecho que la primera maneja unidades en tres coordenadas y la segunda en dos, dando un mejor acercamiento la primera expresión de la ecuación (2.8), la cual será usada para el cálculo del tiempo de residencia en este trabajo de investigación.

2.9.2 Características de la dispersión.

Gas retenido $\varepsilon_g(\%)$

Cuando el gas se introduce en un equipo de flotación, el líquido contenido es desplazado, en donde a la fracción volumétrica desplazada se le llama gas retenido, (ε_g), expresado comúnmente como porcentaje en volumen. La ecuación 2.9 muestra los parámetros a partir de los cuales se determina el gas retenido, ΔH representa los valores de la caída de presión medios en dos puntos de la columna y ΔL la separación que existe entre estos. Los valores característicos de gas retenido en sistemas de dispersión son de alrededor de 10 – 25 %, y el complemento $(1 - \varepsilon_g)$ es el líquido retenido [55].

$$Eg = 1 - \frac{\Delta H}{\ell L} * 100 \dots\dots\dots(2.9)$$

Diámetro de burbuja (D_b) mm

En los procesos de flotación, el tamaño de burbuja juega un papel clave, ya que con la disminución del tamaño de burbuja, es mayor la probabilidad de colisión burbuja - especie, y por lo tanto, se produce mayor colección. La disminución de tamaño de burbuja generalmente se logra mediante la adición de agentes espumantes a la solución disminuyendo la tensión superficial y por ende la resistencia a la formación de burbujas en el dispersor del gas [57].

Las burbujas de diámetro más pequeño tienen menores velocidades de ascenso comparadas con las de burbujas de mayor tamaño, por lo que el incremento en el tamaño de burbuja reduce el tiempo de residencia de las burbujas en el equipo de flotación, produciendo menores valores de gas retenido en el sistema [58]. Al contrario, al aumentar el diámetro de burbuja, el área superficial de las mismas disminuye, y se limita la capacidad de transporte de masa del sistema.

2.10 Interacción del colector con la superficie mineral

La Figura 2.9 muestra la interacción del colector catiónico, la cual puede ser representada como una atracción electrostática que obliga a mantener la electroneutralidad de la capa interfacial del mineral de cristobalita. La superficie de la cristobalita está cargada negativamente y es quimiadsorbida por $\text{RN}(\text{CH}_3)_3^+$ con Si-O de la superficie del mineral. El extremo hidrófobo no polar del $\text{RN}(\text{CH}_3)_3^+$ está orientado hacia afuera de la superficie de la cristobalita y podrá adherirse a las burbujas de aire en el proceso de flotación. La capa de adsorción del colector en forma de hemimicelas, hace que la superficie del mineral sea hidrófoba y ayuda a la unión de la partícula de cristobalita con una burbuja (Figura 2.9a). Los grupos hidrófilos son invertidos hacia afuera por lo que la hidrofobicidad de las colas difunden hacia la burbuja (Figura 2.9b)[59].

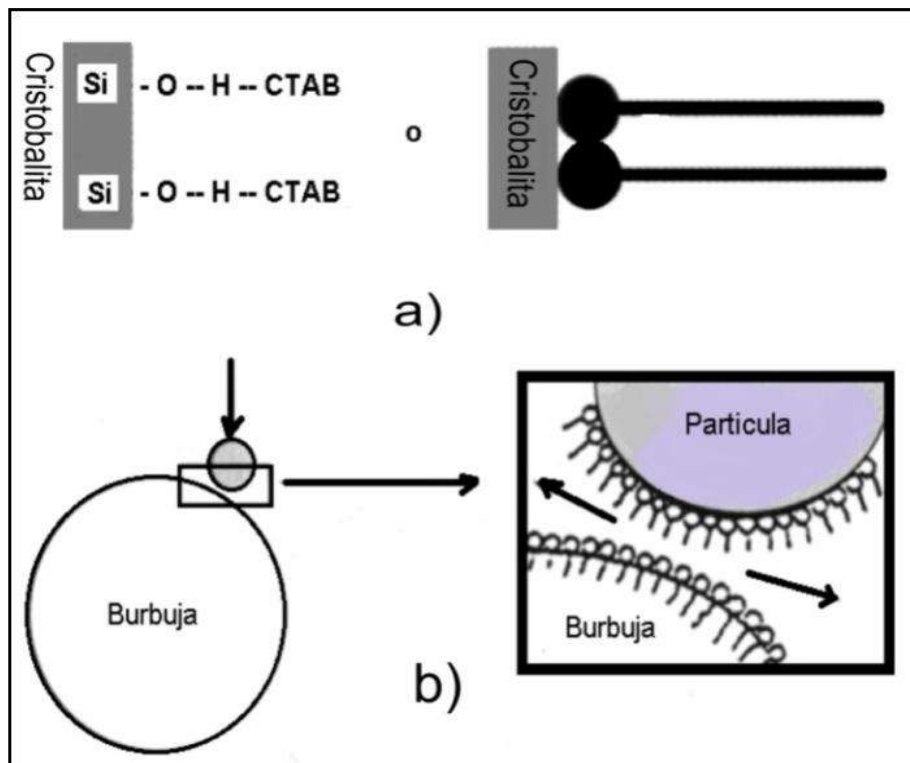


Figura 2.9 a) Adsorción de las moléculas del colector sobre la superficie de la cristobalita (b); colisión de las partículas con la burbuja seguida de la ruptura de la película delgada.

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

El diagrama experimental general propuesto para la realización de esta investigación, así como las diferentes etapas y técnicas de análisis utilizadas se muestran en la Figura 3.1.

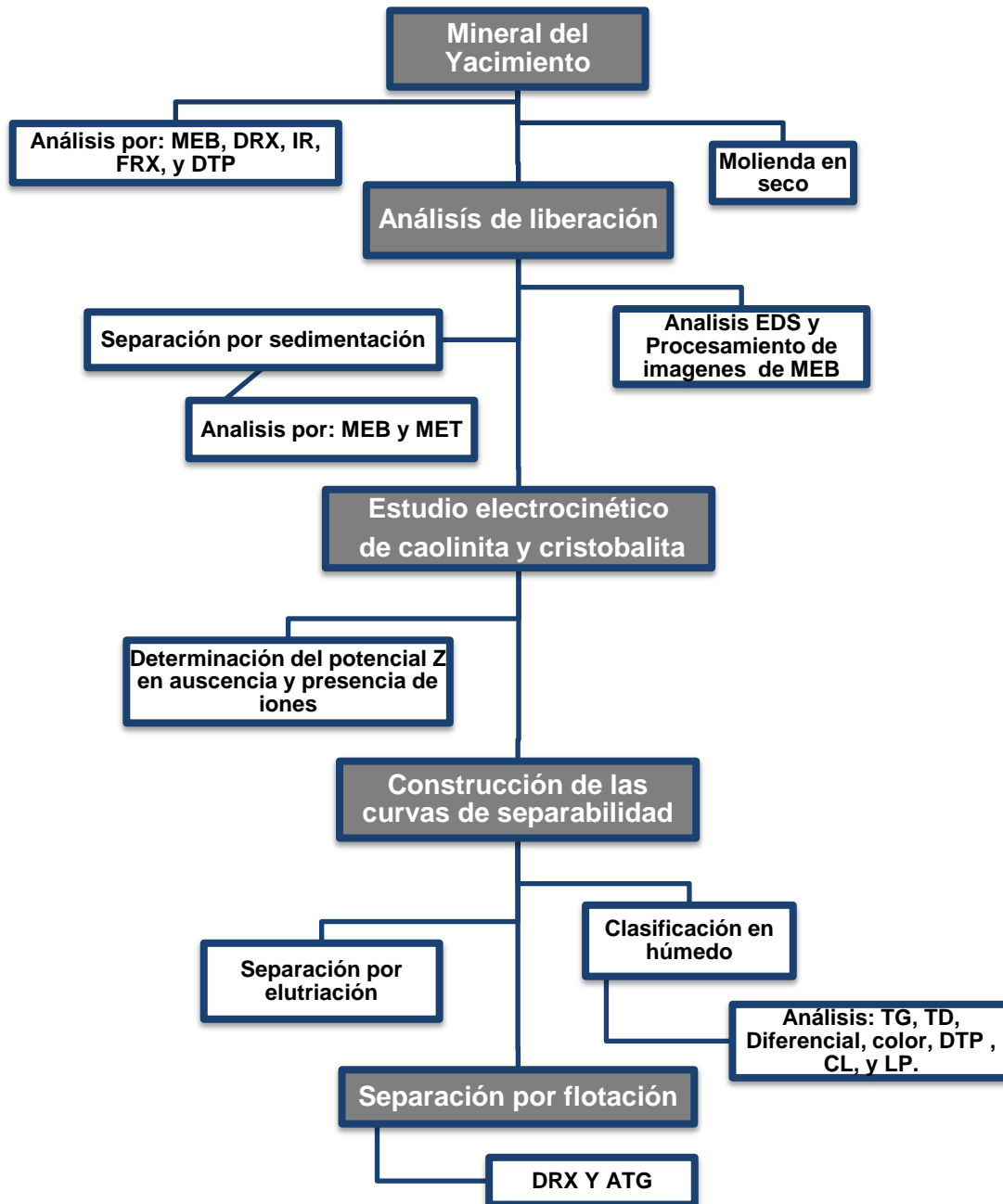


Figura 3.1. Esquema experimental desarrollado para el beneficio de un mineral de caolín de la región de “Los Azufres” Michoacán, México.

3.1 Caracterización del caolín del Yacimiento

Para este estudio se colectaron muestras de diferentes zonas del depósito de caolín con diferentes contenidos del mineral arcilloso (caolinita). En una primera etapa se preparó una muestra representativa mediante homogenización y cuarteo, la cual fue sometida en primer lugar a un proceso de molienda durante 2, 4, 8, 24 y 48 horas, en un molino de acrílico con bolas de alúmina, con el fin de reducir el tamaño de partícula del material y observar las variaciones en el tamaño de partícula con respecto al tiempo de molienda. El tamaño de partícula promedio se determinó en un equipo HORIBA CAPA-300.

Se realizaron análisis por difracción de rayos X (DRX). Las muestras fueron caracterizadas en un Difractómetro SIEMENS D5000, en el modo de análisis continuo empleando la radiación $K\alpha$ de Cu, con un incremento de 0.02° y un tiempo de cuenta de 2 s/paso y un rango angular de 10 a 75 en la posición 2θ .

Adicionalmente, se realizaron observaciones de la morfología mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) en un equipo JEOL JSM-6400, equipado con un sistema de microanálisis (EDS). El cual se empleó para el microanálisis en las muestras de caolín molido. Se realizaron mapeos en 40 campos de la muestra, cuidando una buena distribución y homogeneidad de las partículas. Las muestras fueron preparadas a diferentes concentraciones: 0.5, 0.75 y 1% en volumen de sólidos en agua desionizada y concentraciones de $1 \times 10^{-3} M$ de silicato de sodio, para garantizar la dispersión de las partículas. De cada una de las soluciones, se tomó una gota de suspensión y se colocó en un porta muestras de latón, posteriormente fueron secadas y metalizadas.

Se realizó el análisis de la composición química por espectrometría de fluorescencia de rayos x (SpectroXepos III), con un tubo de rayos X a 50 Watt con ventana de Pd. Para la cuantificación de todos los elementos químicos se utilizó el método Turbo Quant.

Los óxidos analizados fueron: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 y SO_3 .

Adicionalmente se realizó un análisis por espectrofotometría de absorción en el infrarrojo (IR) con el objetivo de adquirir información de la naturaleza de los sustituyentes isomorfos, distinguir los hidroxilos estructurales de los del agua molecular y reconocer las impurezas cristalinas y amorfas.

Los análisis al ser realizados en el Laboratorio Instrumental mediante Espectrometría Infrarroja son de tipo cualitativo. Para hacer este tipo de análisis es necesario obtener el espectro más adecuado de la muestra. Para ello deben ajustarse las variables instrumentales como velocidad, ganancia y posición de la banda, así como otras relacionadas con la preparación de la muestra.

Se utilizó un equipo de la marca Bruker Tensor 27, con la finalidad de identificar las especies no detectadas por DRX, para lo cual se hicieron estudios de infrarrojo en una muestra clasificada con un tamaño promedio de partícula de $28\ \mu\text{m}$ y una muestra molida con un diámetro promedio de $35\ \mu\text{m}$.

Se evaluó el grado de cristalinidad haciendo una relación entre la intensidad de las bandas de absorción en las posiciones 3620 y 3690cm^{-1} , a partir de los valores mostrados en la Tabla 3.1 [61, 62].

Tabla 3.1. Valores de los espectros de infrarrojo del caolín utilizados para determinar el índice de cristalinidad.

Muestra	Posición	Amplitud	Área	Índice de cristalinidad
Molida	$3620\ \text{cm}^{-1}$	0.091	9.78	0.71
	3691cm^{-1}	0.121	13.81	
Sin moler	$3620\ \text{cm}^{-1}$	0.075	7.986	0.755
	3691cm^{-1}	.10	10.551	

3.2 Análisis de liberación

Las observaciones con microscopía electrónica, se llevaron a cabo en un Microscopio Electrónico de Barrido (Jeol JSM – 5910LV), equipado con un sistema de microanálisis EDS. Las imágenes fueron tratadas de manera separada con un software para análisis de imágenes. Se observó un producto de molienda del mineral bajo estudio, malla –325. Para la preparación de las muestras, se empleó la pipeta de Andreasen tomando 10 cm³ de suspensión previamente defloculada a diferentes tiempos de sedimentación, siguiendo el procedimiento para análisis granulométrico propuesto por el Grupo de Trabajo de Caolines Españoles [63]. De cada toma, se colocaron una o dos gotas de suspensión en una placa de cobre precalentada previamente a 60 °C, formándose así una película adherente de partículas relativamente dispersas.

3.3 Estudio electrocinético mediante la determinación del potencial zeta

Para este estudio se hicieron mediciones de potencial zeta, las cuales fueron determinadas utilizando un Zeta Meter Plus 3.0 (Figura 3.2). Los minerales a estudiar fueron el mineral de caolinita y la cristobalita. Las cuales fueron obtenidas a partir del mineral del yacimiento y separadas ambas fases mediante el método que se describirá en el apartado 3.4.3.

Se agregaron de manera separada 0.011 gramos de cada uno de los minerales a analizar en 20ml de agua desionizada.

Se varió el pH de la solución en valores de 2, 4, 6, 8, 10, y 12, con soluciones diluidas al 1% de HCl y NH₄OH. Se utilizaron como electrólitos NaCl y KCl en diferentes concentraciones, acondicionadas a temperatura ambiente durante una hora con el objetivo de establecer los puntos isoeléctricos de cada uno de los minerales y el efecto que produce la presencia de los electrólitos sobre el valor del potencial zeta en función del pH.

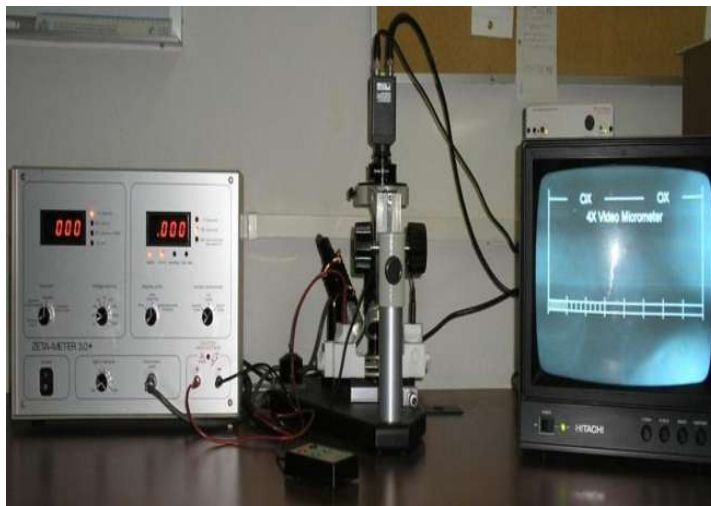


Figura 3.2. Equipo de potencial zeta.

Las suspensiones preparadas a los pH establecidos, son depositadas en la celda limpia del equipo de potencial zeta, las partículas se enfocan con la cámara hasta que sean visibles en el monitor, se toman 15 lecturas del valor de potencial zeta y se saca un promedio de los valores obtenidos, estos valores se grafican contra el pH.

Se realizaron observaciones con microscopía electrónica de barrido (MEB), el cual se empleó para obtener las imágenes de las muestras sedimentadas a partir de las suspensiones preparadas a pH de 2, 7 y 9. Las muestras de caolín fueron sometidas a agitación magnética durante 30 minutos, con 15% de sólidos en agua destilada. De cada una de las suspensiones, se tomó una gota de suspensión y se colocó en un porta muestras, posteriormente fueron secadas y metalizadas.

Además se determinó cómo varía el tamaño de partícula de las soluciones acuosas en función del pH. Lo anterior se realizó en un equipo Horiba capa 300. Las muestras fueron preparadas a pH = 2, 4, 6, 8 y 10, preparando suspensiones con 2 gramos de sólidos en 20 ml de agua destilada. Se realizó agitación ultrasónica durante 30 segundos antes de realizar las mediciones. El tiempo aproximado de la medición fue de 2 minutos a 1500 rpm.

3.4 Clasificación por tamaño de partícula

3.4.1 Clasificación mediante tamices

La clasificación y distribución granulométrica del Caolín, se realizó utilizando diferente número de mallas de la Serie Tyler (70, 140, 200, 270 y 325). Para esta operación se utilizó una muestra de 100g de mineral a la cual se adicionó 1000ml de agua. La suspensión se mantuvo dispersa en el medio al ajustar el pH en 8 y se mantuvo en esta condición por un tiempo de 15 minutos a una velocidad de agitación de 1500 rpm. En este proceso no se utilizó ningún tipo de dispersante. Posteriormente el material fue clasificado a través de la serie de tamices, ordenados de acuerdo a la Figura 3.3. Adicionalmente se agregó agua para ayudar a la separación adecuada de las fracciones.

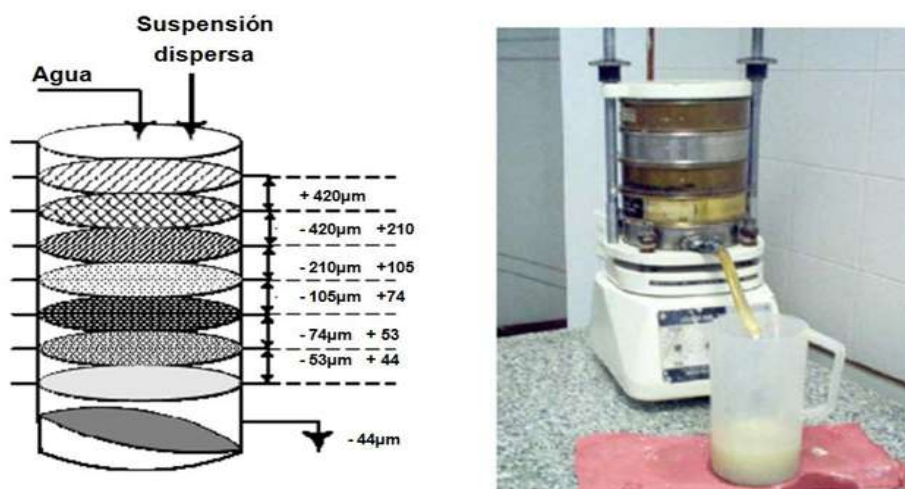


Figura 3.3. Esquema utilizado en la separación mecánica de las fracciones, mediante tamizado en húmedo. Se ilustran las fracciones entre mallas, las entradas y las salidas del mineral.

El material retenido en cada intervalo de las mallas, se secó durante 12 horas y se registró su peso en seco.

Se realizó un análisis por difracción de rayos X (DRX) en cada una de las fracciones retenidas.

Adicionalmente se realizaron observaciones de la morfología del mineral con un tamaño de partícula menor a 44 μm ., mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

Se analizó la composición química por espectrometría de fluorescencia de rayos X (Spectro Xepos III), con un tubo de rayos X a 50 Watt con ventana de Pd. Para la cuantificación de todos los elementos químicos se utilizó el método Turbo Quant.

Se realizó un estudio de infrarrojo en un equipo de la marca Bruker Tensor 27, con la finalidad de identificar las especies no detectadas por DRX.

Para la caracterización térmica se utilizaron tres diferentes tipos de análisis: un análisis térmico diferencial (ATD) para determinar la descomposición térmica de los minerales del caolín a una velocidad de calentamiento de 5°C por minuto bajo una atmósfera controlada con nitrógeno (TA Instruments, SDT Q600), equipado con un analizador térmico gravimétrico (ATG) que permitió determinar simultáneamente a la descomposición térmica, las pérdidas de peso asociadas a algunas transformaciones o reacciones químicas. Además se realizó un análisis dilatométrico para determinar los cambios dimensionales asociados a las transformaciones de los minerales presentes durante el calentamiento, para lo cual se prepararon probetas de 5 mm x 5 mm x 10 mm las cuales fueron llevadas desde temperatura ambiente hasta 1200 °C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. El equipo utilizado para este análisis fue un dilatómetro (Theta Dilatronic).

Finalmente se determinaron las propiedades físicas de la fracción menor (-44 μm) como son: El color del mineral, utilizando el sistema internacional CIE L*a*b*, en un espectrofotómetro (X - Rite modelo CA22, con un software Match Rite). El grado de blancura se determinó (Brightmeter Micro S-5) y el índice de plasticidad se determinó por el método de Atterberg con ayuda de la copa de Casagrande. Además se evaluó el por ciento de contracción lineal. La densidad real se obtuvo en un picnómetro de desplazamiento (Micromeritics AccuPyc 1330).

3.4.2. Clasificación mediante elutriación

La elutriación es una técnica de separación gravimétrica que consiste en hacer transitar el mineral a través de una serie de tubos paralelos con diferente diámetro y que asigna entonces diferentes velocidades superficiales de aire (J_g , cm/s) en cada tubo (J_g = flujo volumétrico de aire alimentado/área transversal del tubo). Los tubos están comunicados entre ellos como lo muestra la Figura 3.4. Este dispositivo separa las partículas de acuerdo a su gravedad específica de acuerdo al principio de la ley de Stokes [8]. En el tubo de menor diámetro y que observa la velocidad superficial de aire mayor, se espera que se depositen las partículas más gruesas; de esta manera, en el tubo final de diámetro mayor, se depositarán las partículas minerales más finas, debido a que la velocidad superficial del aire es más bajo.

Para este proceso fueron alimentados 100 gramos de mineral, posteriormente se fue variando el flujo de inyección de aire y medidos a través de un rotámetro como se muestra en la Figura 3.4 en cantidades de 50, 90, 120 y 160 litros por minuto, con el objetivo de analizar bajo qué condiciones se realiza una mejor separación de las especies minerales.

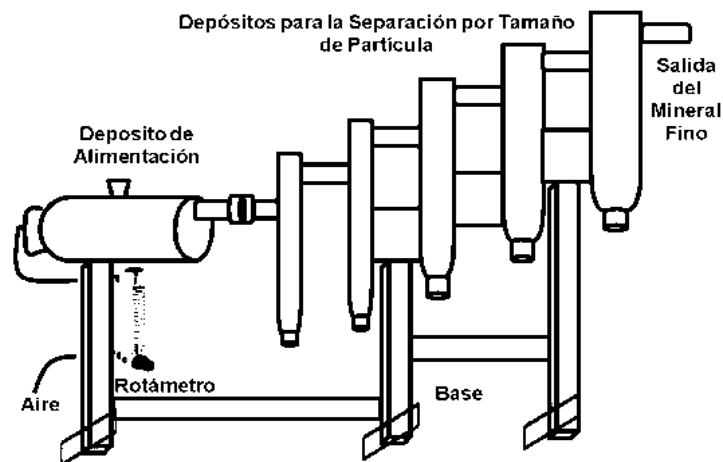


Figura 3.4 Esquema del elutriador utilizado.

Los productos depositados en cada uno de los tubos fueron analizados por difracción de rayos X (DRX).

Adicionalmente se realizó un análisis de la composición química por espectrometría de fluorescencia de rayos X.

3.4.3 Clasificación mediante sedimentación

Con el objetivo de evitar la agregación de partículas finas se utilizaron 5, 10, 20 y 30 gramos de mineral en 1000 ml de agua destilada de manera separada, adicionando 1 ml de hexametáfosfato de sodio en concentración de 0.1M. Cada una de las muestras se sometieron a agitación mecánica durante 20 min., a 1000 rpm. Posteriormente cada una de las suspensiones se dejaron sedimentar durante 1 hr., en una bureta graduada de un litro de capacidad. El producto obtenido de la dispersión (mineral que permaneció sin sedimentar) fue retirado por decantación de cada una de las suspensiones a otro recipiente para posteriormente ajustar el pH hasta un valor de 3, con el objetivo de promover la formación de agregados de partículas más grandes y acelerar la velocidad de sedimentación. Este proceso fue repetido por varias ocasiones hasta que se obtuvo la separación completa de la caolinita y la cristobalita.

Los productos de la fracción gruesa y fina fueron analizados por difracción de rayos X (DRX).

3.5 Beneficio del mineral mediante flotación en columna

Este proceso se llevó a cabo en dos etapas. En la primera etapa se realizaron experimentos en un sistema aire-agua, con y sin espumante, para establecer las variables de operación de la columna (flujo superficial de aire (J_g), concentración de espumante [e], flujo superficial de pulpa en la corriente de alimentación (J_f)). Estos flujos superficiales fueron calculados mediante la siguiente expresión:

$$J_i = \frac{\text{Flujo volumétrico de fluido "i", o en la corriente "i" } (Q_i)}{\text{Area transversal de la columna } (A_c)} \dots\dots\dots (3.1)$$

Con unidades de cm/s, m/s, etc.

En la segunda fase de experimentos, una vez definidos los mejores parámetros de operación de la columna, se estableció la concentración de colector adecuada [c], para obtener la máxima recuperación de caolinita en la corriente de concentrado de la columna. Y a continuación se describen las dos etapas experimentales.

3.5.1 Determinación de las variables de operación de la columna. Sistema aire-agua

Se alimentó con agua corriente acondicionada en un tanque con diferentes valores de espumante: 0, 10, 20, 30, 40 y 50 ppm (aceite de pino, Alkemin S.A. de C.V. de R.L.) a una columna de flotación de laboratorio, mediante una bomba peristáltica de velocidad variable (Master flex, Equipar S.A. de C.V.) con una velocidad entre 0.4 a 0.7 cm/s. La velocidad de salida de los desechos por la corriente de colas se fijó en 0.4 cm/s, también mediante una bomba peristáltica.

El generador de burbujas utilizado fue un cilindro poroso (diámetro de poro de 2 μ m) fabricado con acero inoxidable (Moot Industrial) de 2.5 cm de diámetro y 5 cm de altura.

Una vez llena la columna con el agua acondicionada se inyectó aire comprimido a través del dispersor de gas a un caudal (Q_g , l/min) de 1.0 a 4.5 l/min (J_g de 0.4 a 1.9 cm/s). El nivel de la interfase: zona de colección/zona de espuma, se mantuvo a 10 cm del tope de la columna. Este nivel se controló mediante el flujo de pulpa en la corriente de alimentación.

El flujo de aire inyectado se midió y controló mediante un rotámetro de esfera (Equipar S.A. de C.V.) con rango de trabajo de 0 a 5 l/min.

La fracción volumétrica de gas (E_g , %) en cierta porción de la columna se cuantificó de los valores de caída de presión en dos puntos de la columna, utilizando manómetros de agua, separados 156 cm entre ellos, de acuerdo al procedimiento propuesto [13, 18] y a la siguiente ecuación:

$$E_g = \frac{\Delta H}{\Delta L} \times 100 \dots \dots \dots (3.2)$$

Donde ΔH es la diferencia de altura de agua entre los dos manómetros y ΔL es la distancia de separación entre las tomas de los manómetros en la columna. La Figura 3.5 muestra esquemáticamente el sistema experimental descrito.

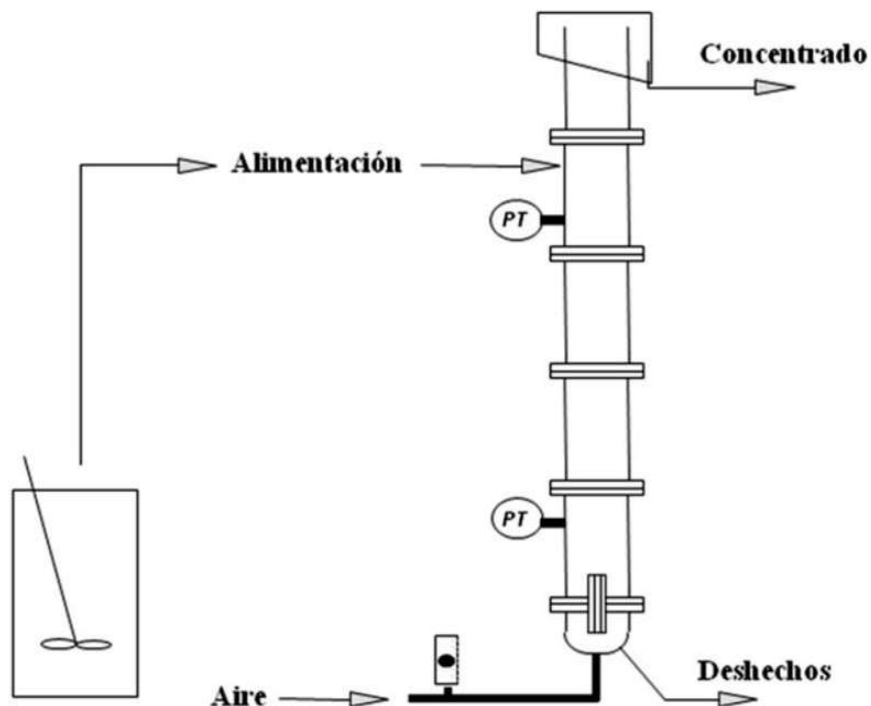


Figura 3.5 Columna de laboratorio para separar caolinita de un mineral de caolín. PT indica los manómetros para medir la caída de presión hidrostática.

3.5.2 Determinación de la concentración de colector [c], para la flotación de la caolinita

Una vez establecidos los valores de las variables óptimas de operación de la columna se procedió a estimar la concentración adecuada de colector para flotar la máxima cantidad de la especie caolinita contenida en el mineral de caolín. Para tal efecto se llevaron a cabo una serie de experimentos en la columna de flotación descrita anteriormente. Estos consistieron en mezclar 1% (w/w) de mineral de caolín con diámetro de partícula $d_{80} - 10 \mu\text{m}$, en 50 litros de agua corriente, previamente acondicionada con 30 ppm de aceite de pino.

Las concentraciones de colector catiónico bromuro de hexadeciltrimetil amonio (CTAB), adicionadas a la pulpa mineral fueron 1, 3, 5, y 7×10^{-5} M. Al igual que las experiencias en el sistema aire-agua, después de cada cambio en las variables experimentales, se dejaron transcurrir dos tiempos de residencia del líquido en la

zona de colección, para proceder a coleccionar las respectivas muestras en las corrientes de alimentación, concentrado y colas.

3.5.3 Análisis cuantitativo de las muestras flotadas por Difracción de rayos X (XRD)

Por cada punto experimental se coleccionaron tres muestras de pulpa (alimentación, concentrado y colas); estas muestras se pesaron, secaron y se llevaron a cabo los análisis de las fases minerales cualitativos y cuantitativos correspondientes. El análisis se efectuó mediante difracción de rayos X (SIEMENS D5000). Se estimó cuantitativamente el contenido de caolinita a partir de intensidades integradas de una muestra de caolinita y cristobalita previamente separadas, utilizando los picos en la posición 2θ a 12.3 y 22 grados para ambas especies, respectivamente, utilizando el software Full Prof Suite y comparándolos con los difractogramas de los productos de la flotación [64, 65].

3.5.4 Análisis térmico gravimétrico (ATG) de las muestras flotadas.

Se asoció la pérdida de masa debido a la deshidroxilación de las muestras obtenidas en la corriente de colas, con el contenido de caolinita, aplicando la técnica de análisis térmico gravimétrico. Y como la pérdida en masa de una caolinita con composición ideal es del 14 % [22]. Por lo tanto se pudo estimar el contenido de caolinita en las diferentes corrientes (concentrado, colas y alimentación). Se utilizó un analizador térmico gravimétrico (TA Instruments, mod. SDT Q600). Las muestras se calentaron a una velocidad de 15 °C por minuto en una atmósfera controlada por nitrógeno..

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1 Caracterización del mineral del yacimiento

4.1.1 Análisis del tamaño de partícula

La distribución del tamaño de partícula en porcentaje acumulado del mineral de caolín el cual fue sometido a diferentes tiempos de molienda con el objetivo de evaluar la variación en la reducción del tamaño de partícula en función del tiempo de molienda se muestra en la Figura 4.1. Los tamaños de partícula mayores corresponden a la muestra que proviene del yacimiento homogenizada y cuarteada antes de ser sometida a un proceso de molienda (CY), con $d_{80} = 75 \mu\text{m}$. De manera general en la Figura 4.1. Se observa que después de 24 hrs. de molienda el material no presenta un cambio significativo en la reducción de tamaño de partícula ($d_{80} = 28 \mu\text{m}$). Para tiempos prolongados de 48 hrs., de molienda, existe un ligero aumento en el tamaño de partícula ($d_{80} = 32 \mu\text{m}$). Lo anterior se atribuye a que el material ha alcanzado su límite de fractura, a 24 hrs., posterior a este tiempo el mineral se adhiere a las paredes del molino formando una capa de material fino inhibiendo con ello la fractura de las partículas más gruesas. Un fenómeno similar ocurre cuando el mineral es sometido a 4 y 8 horas de molienda, donde se obtuvo un $d_{80} = 34 \mu\text{m}$., y un $d_{80} = 42 \mu\text{m}$., respectivamente. De los anteriores análisis se concluye que el mineral puede ser sometido a 4 horas de molienda ya que la diferencia en el tamaño de partícula no es tan significativa y por otra parte representaría un ahorro en el gasto de energía a la hora de iniciar un proceso de molienda en dicho mineral.

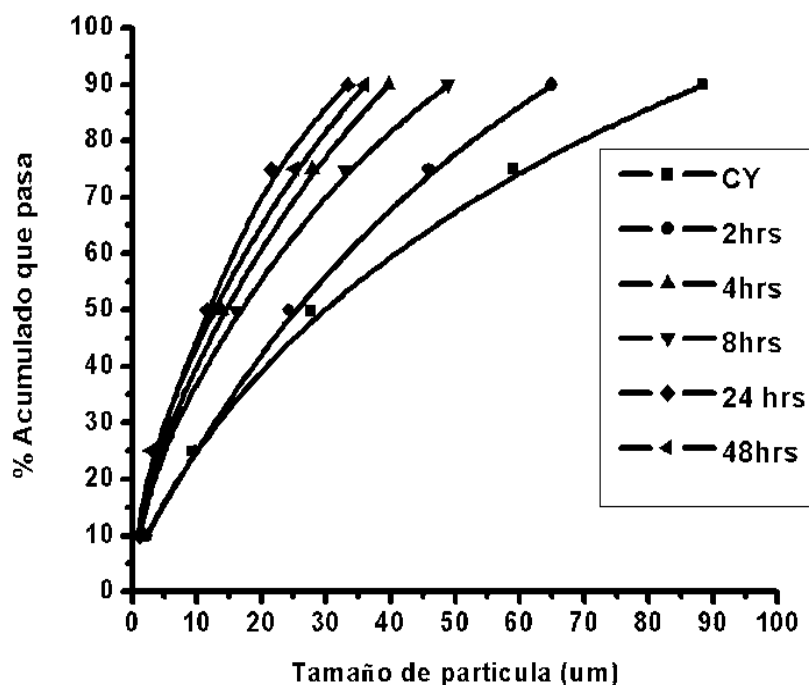


Figura 4.1 Distribución del tamaño de partícula de un caolín: CY caolín del yacimiento; 2, 4, 8, 24 y 48 horas de molienda.

4.1.2 Identificación de fases minerales por difracción de rayos X (DRX)

Los espectros de DRX del mineral (Figura 4.2), exhiben la presencia de tres fases cristalinas para el mineral sin molienda (CY): cristobalita en mayor proporción, caolinita y tridimita. Para los minerales procesados mediante molienda con tamaño d_{80} menor a $35\mu\text{m}$. (C4) y $45\mu\text{m}$. (C8), se detectaron las tres fases minerales anteriores más la alunita. Lo anterior se atribuye a que la alunita se encuentra atrapada mecánicamente en tamaños d_{80} mayores a $75\mu\text{m}$., en el resto de las fases contenidas en el mineral no es detectada por las técnicas de difracción y microscopía, dando una idea del grado de liberación de las especies. Las fases indexadas pertenecen a la cristobalita con el número de tarjeta (JCPDS 01-0750923), tridimita (JCPDS 01-0860681) y en menores proporciones por los minerales caolinita (JCPDS 01-010782110) y alunita (010862165).

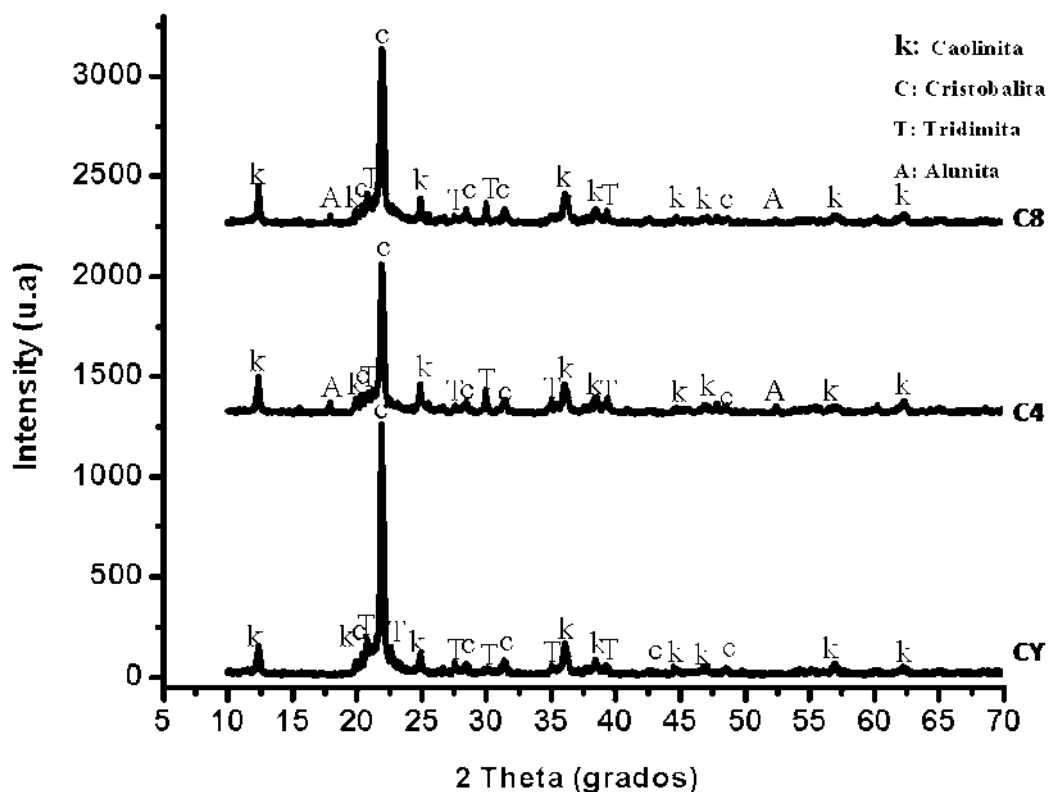


Figura 4.2. Patrones de difracción de rayos x del caolín (CY: yacimiento, C4: molienda de 4 hrs. y C8: molienda 8hrs.

4.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

En la Figura 4.3 se muestra las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB). Mediante mapeos se analizó la distribución de aluminio, silicio, azufre y potasio cada uno de ellos se asoció a las principales fases presentes en el mineral. La Figura 4.3a, 4.3b y 4.3c muestra un mapeo general de distribución del silicio, aluminio y azufre respectivamente. Lo anterior se realizó con el propósito de poder asociar el silicio a las fases cristalinas de la cristobalita y tridimita, el aluminio a la fase caolinita y el azufre a la fase alunita. En ella se observa una amplia diferencia en concentración de aluminio y silicio. En la Figura 4.3d, muestra un mapeo general de distribución de aluminio (color rojo) y silicio (color verde), en la imagen se aprecia la forma de las partículas contenidas en el caolín, placas hexagonales de aproximadamente de $1\mu\text{m}$., lo anterior se asocia a

la fase caolinita, por su contenido de aluminio. En la Figura 4.3e y 4.3f se aprecia la presencia de cristales granulares y tabulares que corresponden a las partículas de cristobalita y tridimita respectivamente, con un tamaño aproximado de 30 μm .

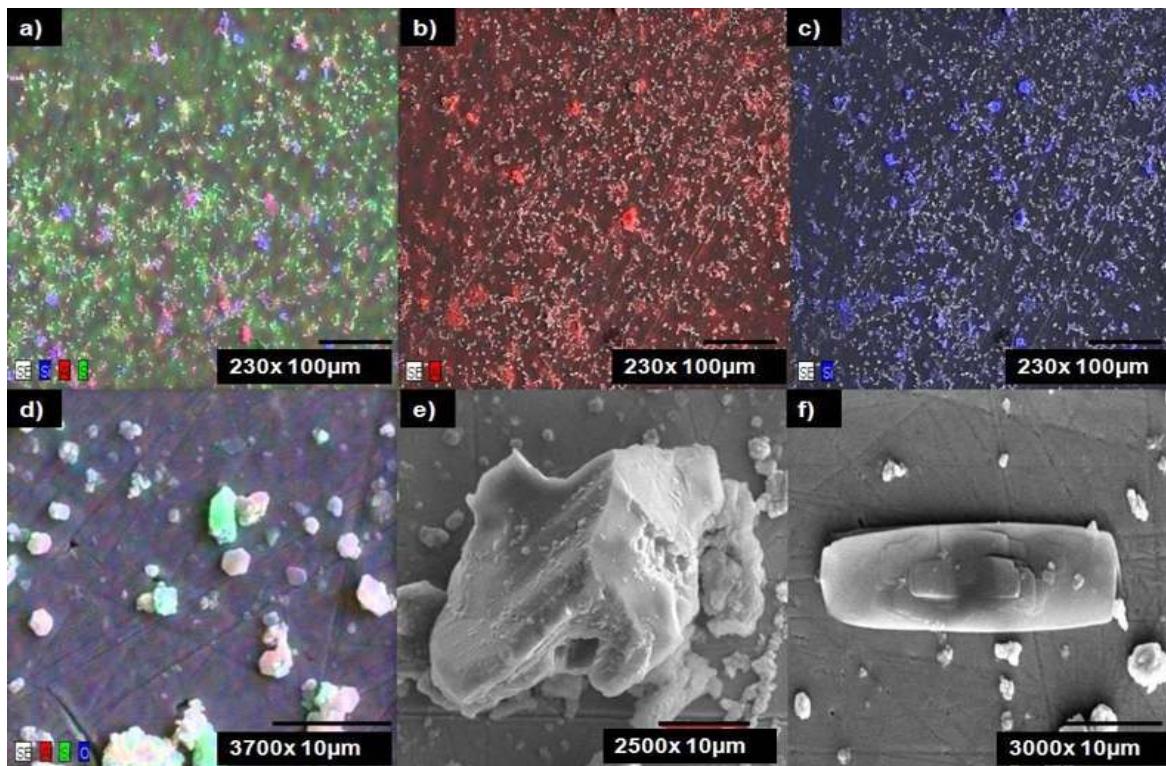


Figura 4.3. Micrografías y mapeo elemental, por EDS, en SEM del caolín del yacimiento. Se indican en los recuadros distribución de elementos a) (Si, Al y S), b) (Al), c) (Si), d) (Al, Si y O), e) morfología de la cristobalita y f) tridimita.

En la Figura 4.4a, 4.4b y 4.4c se muestra un mapeo general del azufre (color verde) y potasio (color azul), lo anterior se realizó para localizar la presencia de la fase de la alunita en el mineral, con un tamaño aproximado de 1 μm . En la figura 4.4d se aprecia los cristales hexagonales de las partículas de la caolinita, con un tamaño aproximado de 1 μm . Los mapeos de la distribución del aluminio y silicio se muestran en la figura 4.4e y 4.4f.

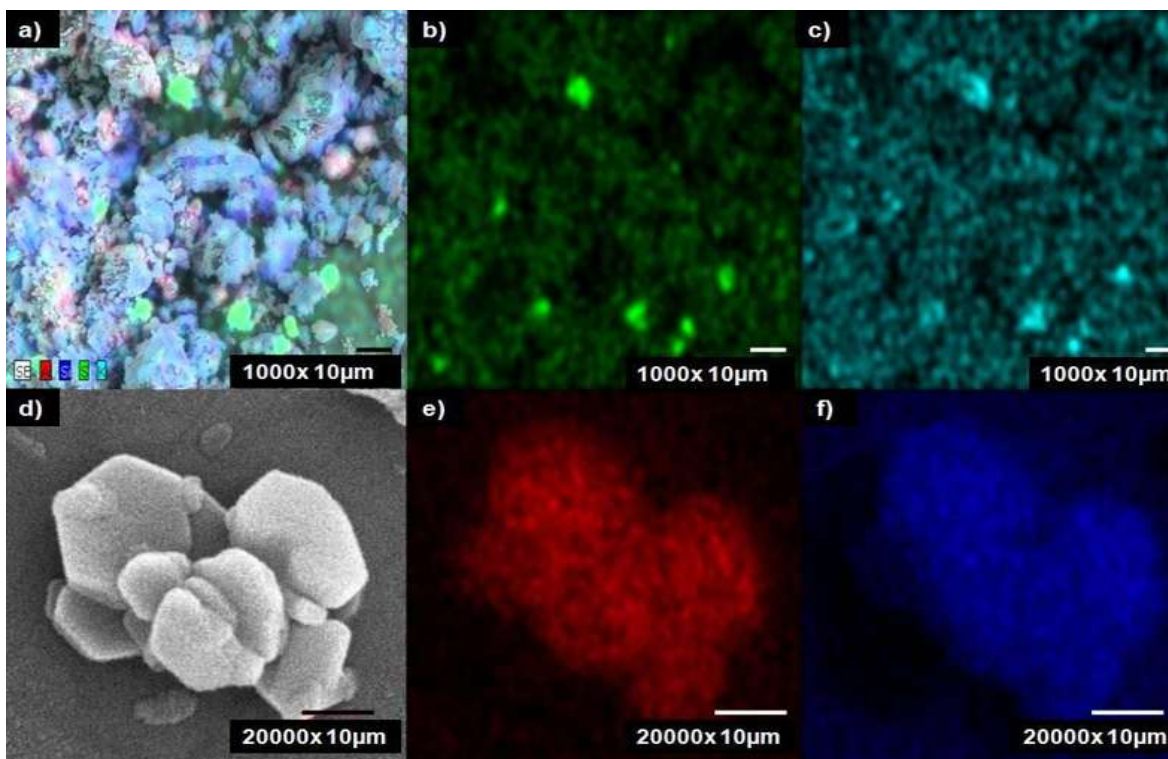


Figura 4.4. Micrografías y mapeo elemental, por EDS, en SEM del caolín del yacimiento. Se indican en los recuadros distribución de elementos a) (Si, Al y S), b) (s), c) (k), d) morfología de la caolinita, e)(Al) y f) (Si).

4.1.4 Análisis por Fluorescencia de Rayos X

El análisis químico del mineral de estudio, realizado por fluorescencia de rayos-X (Tabla 4.1), muestra que existe un elevado contenido en sílice cuyo valor es de 75% en peso y un 18% de Al_2O_3 , lo cual se atribuye a la presencia de diferentes fases alotrópicas de la sílice. El contenido en óxidos de hierro y óxidos de titanio es por debajo del 1%. Lo anterior es de importancia significativa, lo que implica que no es necesario implementar procesos adicionales de separación de minerales, que pueden estar relacionados con la presencia de materiales contaminantes, aportados por óxidos de titanio (rutilo y anatasa), óxidos de hierro (goethita, hemetita, etc.), entre otros. Para aplicaciones en la industria de la cerámica fina, el papel y la pintura el contenido de los óxidos mencionados debe ser menor al 1%.

En la tabla 4.1 se presentan los resultados del análisis de la composición química del caolín en forma de óxidos.

Tabla 4.1 Composición química del mineral de caolín y determinado por FRX

Oxido	% en peso
SiO ₂	78.11
Al ₂ O ₃	14.39
Fe ₂ O ₃	0.379
CaO	0.004
MgO	0.003
K ₂ O	0.327
TiO ₂	0.196
Na ₂ O	1.05
P ₂ O ₅	0.0499
SO ₃	1.34
Elementos menores	5,49
Total	99.9

4.1.5 Análisis de infrarrojo

La figura 4.1, muestra las principales bandas características de absorción, para los diferentes grupos funcionales presentes en el mineral de caolín. Los espectros presentan cambios sustanciales en la intensidad, anchura y posición de las bandas, al ser expuesto al proceso de molienda. Se observa en los dos gráficos las principales bandas de absorción del grupo hidroxilo a 3693, 3653 y 3620 cm⁻¹ del caolín, presentando valores de absorción de 0.437, 0.409 %, respectivamente. El ratio de las intensidades de las bandas de absorción en las posiciones 3690 y 3620 cm⁻¹, se ha tomado en la literatura para denotar un índice, para definir la cristalinidad, así por ejemplo para el caso de la caolinita altamente cristalina, el índice es de (~ 0.82) y para el caso de caolinita amorfa es de (~ 0.22) para el presente caso es de (0.75 y 0.71), lo que demuestra que el caolín en cuestión presenta cierto grado de cristalinidad [61,62].

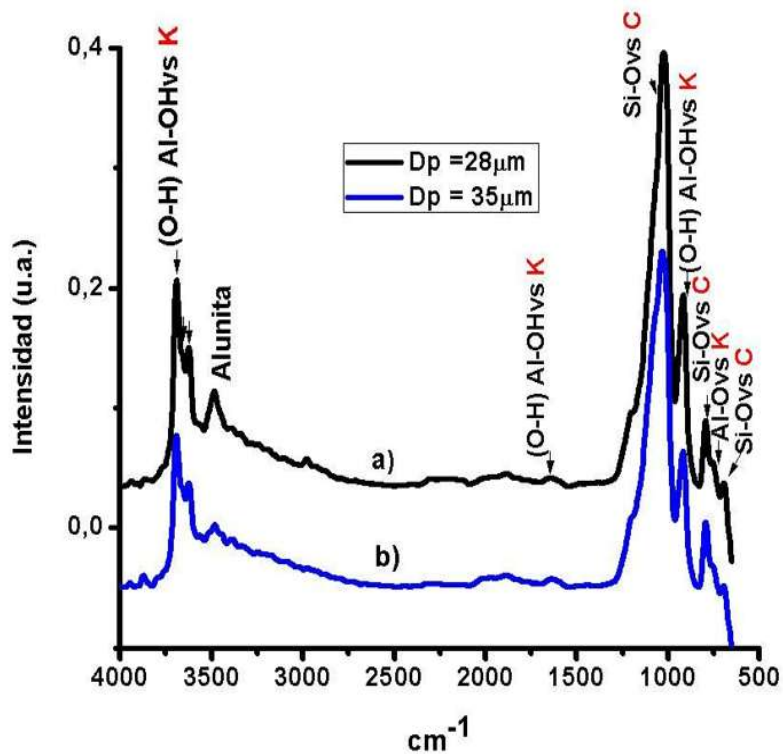


Figura 4.5 Espectros de IR del caolín de estudio a) Sin moler, b) molido (1 hr).

La banda principal alrededor $1070 - 1030 \text{ cm}^{-1}$ es atribuida a vibraciones de estiramiento asimétricas de los enlaces de Si-O en la red de sílice. La señal en 791 cm^{-1} se asigna a la vibración Si-O y es característica de la sílice en cualquier forma alotrópica (cristobalita y tridimita)[66]. La señal en 3479 cm^{-1} se asigna a la vibración S-O de la alunita.

En la tabla 4.2 se muestran valores de las principales bandas de absorción, características de los diferentes grupos funcionales presentes en el material de estudio.

Tabla 4.4 Bandas IR analizadas.

Estructura Cristalina Estudiada	Región de Absorción cm ⁻¹	Vibración-Asignación
Caolinita	3690	(O-H) Al-OH _{v_s}
Caolinita	3653	(O-H) Al-OH _{v_s}
Caolinita	3620	(O-H) Al-OH _{v_s}
Caolinita	3450	(O-H) H ₂ O _{v_s}
Caolinita	1629	(O-H) H ₂ O _{v_d}
Cuarzo	1165	Si-O _{v_s}
Caolinita	1114	Si-O _{v_s}
Cuarzo	1050	Si-O-Si _{v_s}
Caolinita	912	Al-OH _{v_b}
Cuarzo	798	Si-O _{v_b}
Caolinita	795	Al-O _{v_s}
Cuarzo	776	Si-O _{v_s}
Caolinita	745	Si-O _{v_s}
Cuarzo	690	Si-O _{v_s}
Caolinita	681	Si-O _{v_s}

4.2 Análisis de liberación

En la Figura 4.6a se muestra una micrografía de las partículas contenidas en el mineral del yacimiento tomada con electrones secundarios, en ella se observa una pequeña diferencia de morfología existente entre las fases minerales presentes a esta magnificación, por lo que se limita el análisis por técnicas convencionales como es la microscopía óptica. La Figura 4.6b y 4.6d muestra, para propósitos de comparación, una micrografía tomada a mayores aumentos indicando la morfología de los cristales granulares y placas hexagonales correspondientes a las fases de cristobalita y caolinita, respectivamente. La Figura 4.6c muestra un ejemplo de las imágenes obtenidas por MEB con mapeos de aluminio y silicio. Estas imágenes (imágenes binarias), fueron procesadas con el software por medio de la función threshold. El uso de imágenes binarias permitió hacer operaciones y mediciones, en este caso son usadas para determinar el contenido aproximado de caolinita y sílice de cada partícula. El primer paso consistió en eliminar los objetos menores a un área determinada, buscando con esto minimizar el ruido presente en las imágenes. Posteriormente se rellenaron los

huecos que hay entre las aglomeraciones de puntos de aluminio y silicio respectivamente, logrando así obtener “objetos sólidos”. La Figura 4.6 y 4.7 muestra de manera general el resultado de las operaciones lógicas realizadas con el software analizador del equipo, que consistió en combinar las diferencias entre la morfología que presentan las fases cristalinas de sílice y caolinita y los mapeos de silicio y aluminio. El área ocupada por el silicio corresponde al total de las partículas de sílice. El porcentaje de área con aluminio determina la concentración de caolinita. Lo anterior sugiere que el porcentaje de aluminio está relacionado directamente con el grado de liberación de la caolinita. En los casos extremos de 0 % y 100 % de aluminio se trata de partículas liberadas completamente de sílice y caolinita, respectivamente.

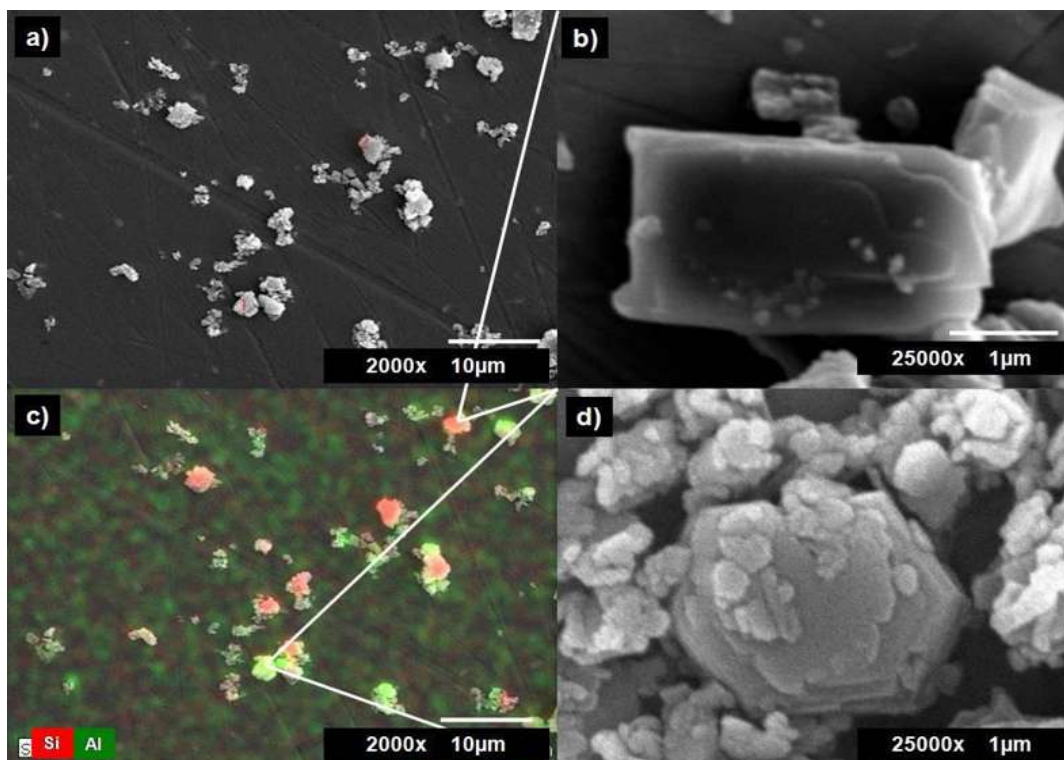


Figura 4.6 a) Imagen real (tomada con electrones secundarios), b) morfología de la cristobalita, c) mapeos de silicio y aluminio utilizada para el procesamiento con el software y d) morfología de la caolinita.

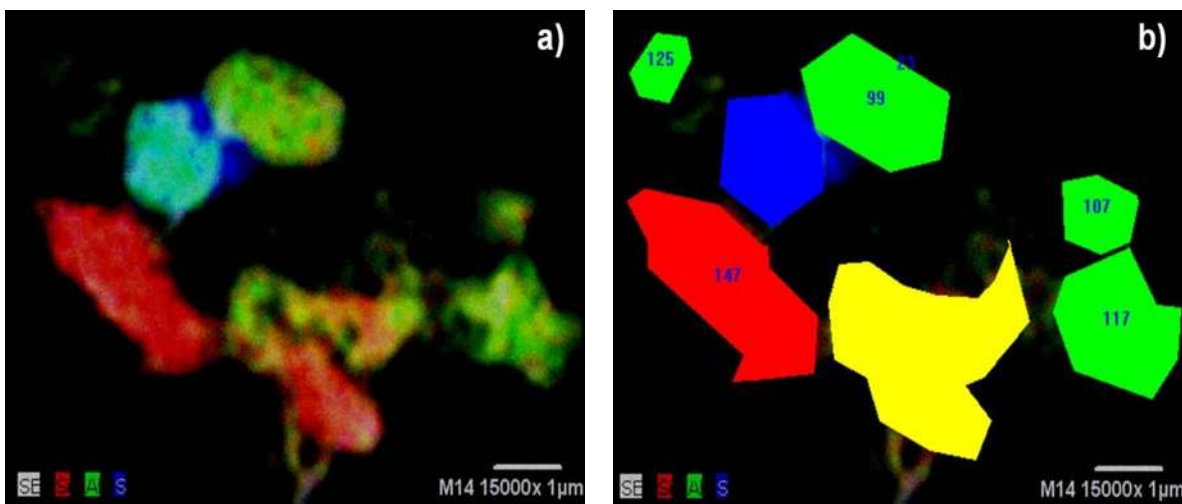


Figura 4.7 a) Imagen con mapeos de Si, Al y S filtrada y b) Cuantificación de partículas y determinación del área ocupada.

La figura 4.7a muestra el resultado de la filtración de una imagen obtenida por MEB, utilizando el software para análisis de imágenes. En ella se aprecia la eliminación de detalles menores a 1.3 píxeles. Por otra parte la figura 4.7b muestra la cuantificación de partículas y el área que ocupan. En verde las partículas liberadas de caolinita, en rojo las fases alotrópicas de la sílice (cristobalita y tridimite), en azul las de la tridimite y en amarillo las partículas no liberadas. De las determinaciones en el área que ocupan cada una de ellas se deduce que el 85% de las partículas contenidas en el mineral del yacimiento se encuentran liberadas a tamaños menores a 2 µm.

4.3 Estudio electrocinético

En este apartado se presentan los resultados de la determinación de los valores del potencial zeta de la caolinita y la cristobalita, y además las curvas de potencial zeta para las mismas especies en presencia de iones de K^+ , Na^+ , Cu^{2+} y Al^{3+} .

4.3.1 Comportamiento de las partículas contenidas en el mineral de caolín en un sistema acuoso

La Figura 4.8 muestra el efecto del pH en el comportamiento que presentan las partículas del mineral de caolín en un sistema acuoso. En ella se observa que las partículas presentan un aumento en la dispersión conforme se incrementa el valor del pH de la solución acuosa, lo anterior se debe a que las fuerzas de repulsión son mayores, provocando que exista una desaglomeración de las partículas presentes en el mineral de caolín.

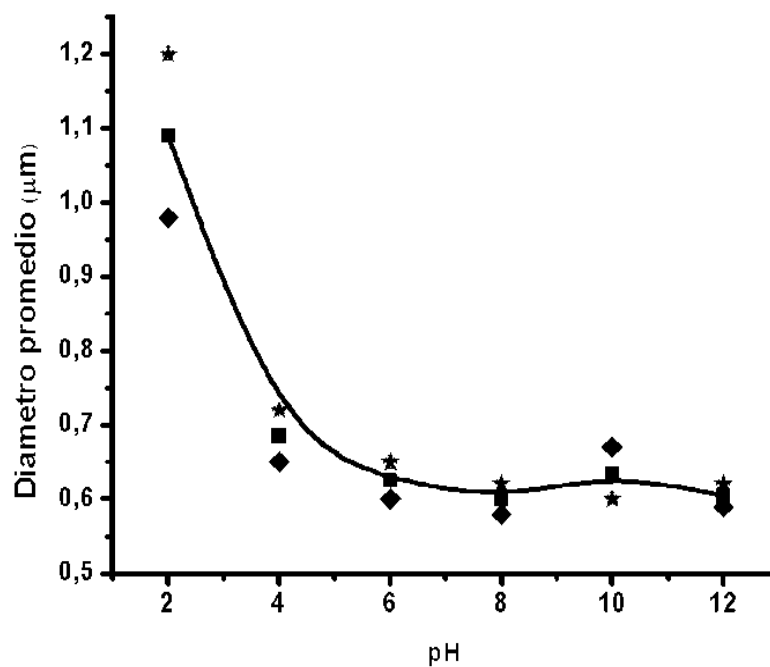


Figura 4.8 Variación del diámetro promedio de partícula de la suspensión de polvo caolín en agua destilada con el pH.

4.3.2 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido

La figura 4.9, obtenida por MEB, muestra el grado de dispersión de las partículas de caolín a un pH ácido (pH = 2). Los bordes de caolinita están cargados positivamente y los planos basales permanentemente de pequeñas cargas negativamente. Promoviéndose la auto-agregación entre cara-cara, cara-borde y borde-borde, lo anterior es debido a las interacciones electrostáticas y fuerzas de

Van Der Waals [67]. Provocando un aumento mayor en la agregación de las partículas contenidas en el mineral.

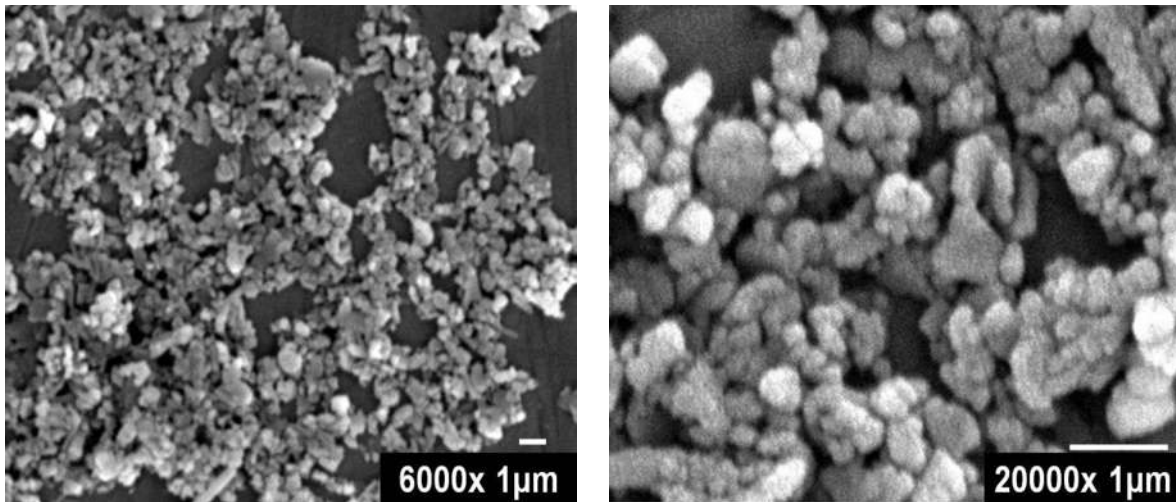


Figura 4.9 Agregación de las partículas de caolín en medio ácido (pH = 2).

La figura 4.10. Muestra la agregación carga – borde en un medio neutro (pH = 7), debido a la atracción electrostática de las cargas, siendo negativa para el plano basal (cara) y positiva para el borde.

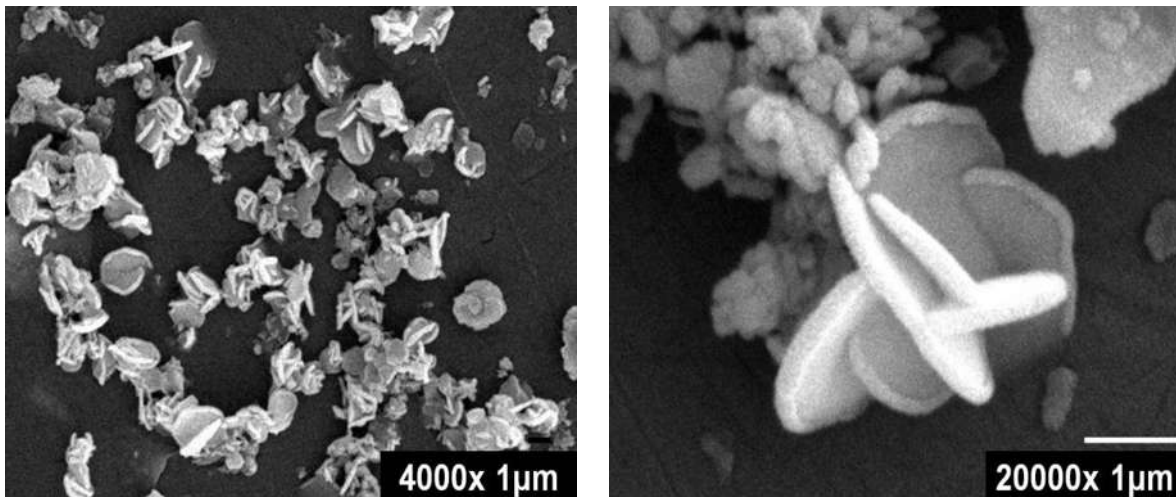


Figura 4.10 Agregación de las partículas de caolinita en medio neutro (pH = 7).

En un rango de pH alcalino el borde y la base de la caolinita sonde carga negativa, por lo tanto la suspensión de caolinita puede ser dispersada, debido a la repulsión electrostática que se genera entre las superficies de las partículas. En

consecuencia disminuye, el grado de agregación en un medio alcalino. La dispersión de partículas de las fases presentes en el mineral, se pueden observar de una mejor manera en la imagen obtenida por MEB en la figura 4.11.

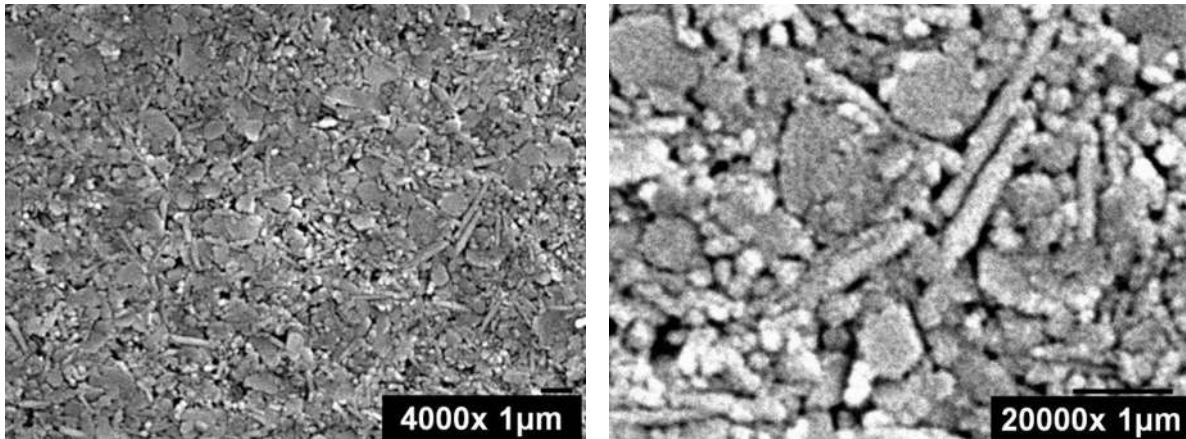


Figura 4.11 Agregación de las partículas de caolinita en medio neutro (pH = 7)

4.3.3 Estudio de los factores que influyen en el potencial zeta de la caolinita y cristobalita

Efecto del pH

La Figura 4.12 muestra el valor del potencial zeta de los minerales de caolinita y cristobalita en función del pH en agua destilada. Como se observa en la figura, conforme aumenta el pH de la suspensión, el valor del potencial zeta de la caolinita y la cristobalita se hace más negativo; aunque el cambio en el potencial zeta del mineral de cristobalita muestra mayor negatividad que la caolinita.

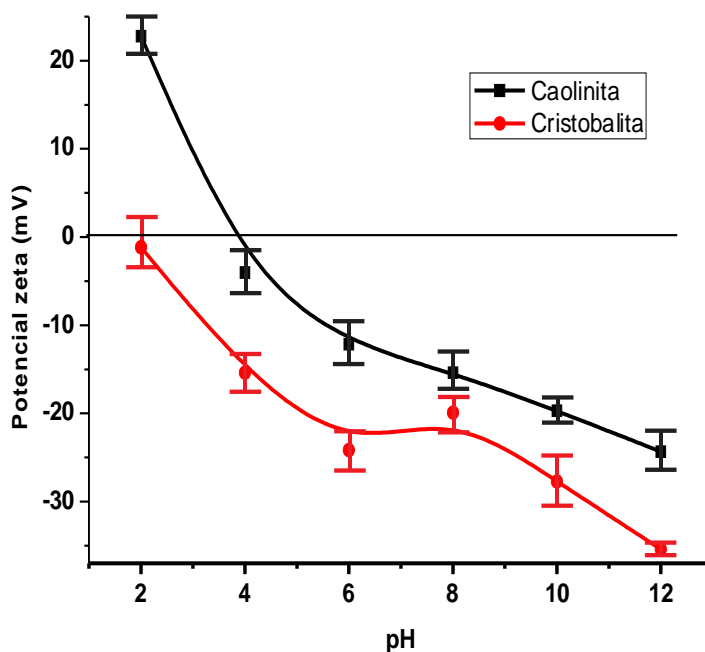


Figura 4.12 Efecto del pH, sobre el potencial zeta de caolinita y cristobalita en agua destilada.

El potencial zeta de la cristobalita oscila en -1 mV a pH 2 y -36 mV a pH 12, mientras que para la caolinita cambió de 24 mV a pH 2 y de -18 mV a pH 12. Por otra parte el punto de carga cero (PCC) para la caolinita se determinó en pH 3.9. Investigaciones realizadas reportan valores de carga cero (PCC) de la caolinita a pH 4 y 5 [68]. La diferencia entre estos resultados se debe a las variaciones en la composición química de la caolinita, la preparación y su diferente origen geológico. Los valores de potencial zeta en el presente estudio son respaldados por los resultados de otros investigadores, por ejemplo, se reportan valores de potencial zeta de la caolinita variando de -40 mV a un pH de 10 a cero a un pH de 2,2. Del mismo modo, se reportó que el valor del potencial zeta de la caolinita pura es negativo y los rangos de -32 mV a un pH de 12 disminuyendo los valores a pH 3.

Los valores de potencial zeta estimados dependen en gran medida de los reactivos utilizados para ajustar el pH de la solución. La adición de HCl en agua destilada disminuye el pH e incrementa la concentración de iones H^+ en la

solución. Las partículas de caolinita en presencia de agua presentan grupos hidroxilos (OH-) en sus superficies y bordes. La tendencia de los hidroxilos de disociar en el agua está fuertemente influenciada por el pH. Cuanto más alto sea el pH mayor tendencia para el H⁺ para ir dentro de la solución e incrementar la carga negativa de la partícula. La adsorción de iones H⁺ en minerales amplían la capa difusa de la doble capa eléctrica y los resultados del valor del potencial zeta son menos negativos. Por otro lado, la adición de NH₄OH aumenta el pH de la solución y hace que aumente la concentración de OH⁻ en el medio. La adsorción de iones OH⁻ por las superficies del mineral comprime la capa difusa de la doble capa eléctrica y en consecuencia, resulta el valor del potencial zeta más negativo. La carga superficial de la cristobalita proviene de la disociación de los grupos silanol, así que en este caso el pH es controlado por el potencial zeta de la cristobalita.

Efecto del tipo de ion

Soluciones salinas

La Figura 4.13, muestra el valor del potencial zeta de los minerales de caolinita y cristobalita a diferentes valores de pH en presencia de sales de diferentes cationes. Se puede observar, que el valor del potencial zeta de la caolinita y la cristobalita muestran variaciones con el tipo de cationes y la concentración. Por ejemplo, con K⁺ y Na⁺ pueden tener la misma fuerza iónica [$I = \frac{1}{2} \sum v_i^2 C_i$, donde v_i es la valencia y c_i es la concentración de la especie iónica], sin embargo, el comportamiento de la caolinita en presencia de NaCl es algo inesperado. La caolinita presenta valores de potencial zeta más negativos con cationes de Na⁺ en comparación con los valores de agua destilada. Esto significa que los iones monovalentes a baja concentración pueden comprimir la capa difusa de la doble capa eléctrica. Sin embargo, el valor del potencial zeta de la caolinita es menos negativo en presencia de una solución de KCl comparado con el agua destilada. Para el caso de la cristobalita se observa un comportamiento similar al de la caolinita, en cuanto a que el Na⁺ da valores más negativos que el K⁺ en el rango de pH determinado.

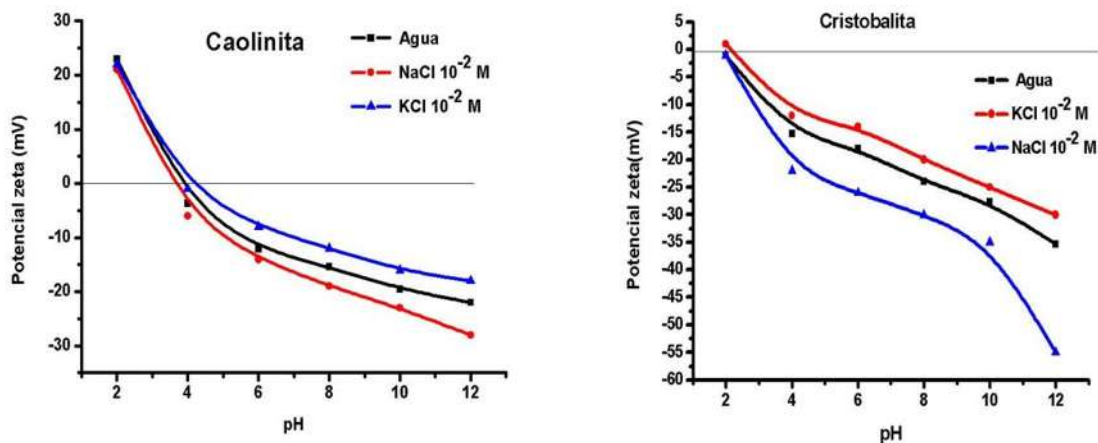


Figura 4.13 Efecto de cationes de sales sobre el valor del potencial zeta en: a) caolinita y b) cristobalita.

Soluciones metálicas

Las variaciones en el valor del potencial zeta en los minerales de caolinita y cristobalita en presencia de cationes de Cu^{2+} y Al^{3+} se muestran en las Figuras 4.14a) y b), respectivamente. El valor del potencial zeta de la caolinita es negativo con el NaCl en concentraciones de 1×10^{-2} M y tiene un punto isoeléctrico a pH 3.9, como fue mostrado en la Figura 4.14, sin embargo, los cationes de Cu^{2+} y Al^{3+} modifican la carga de la caolinita y la cristobalita de negativa a positiva. Ambas fases minerales presentan dos puntos de carga cero (PCC) en presencia de CuCl_2 en concentraciones de 1×10^{-2} M (Figura 4.14a). Generalmente se observa que el potencial zeta de los mineral se transforma en más positivo a medida que aumenta la concentración de los iones hidrolisables.

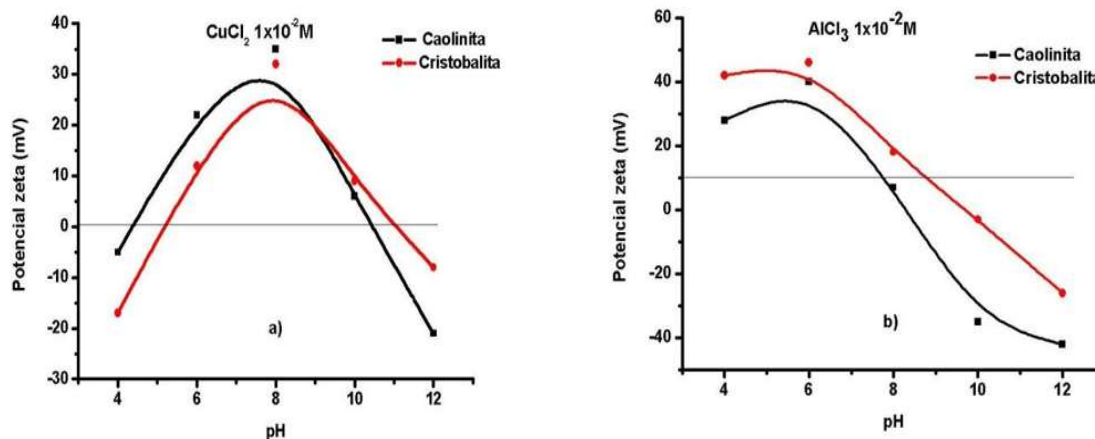


Figura 4.14 Efecto de cationes metálicos sobre el valor del potencial zeta en: a) caolinita y b) cristobalita.

Los resultados del presente estudio indican una variación en el punto isoeléctrico dependiendo del tipo del mineral y del tipo de ion. Las variaciones en el primer punto isoeléctrico de los minerales con iones metálicos hidrolizables es función de la interfase de reacción entre el ion particular y la superficie mineral, así como al pH al cual ocurre la precipitación del hidróxido metálico. Las mediciones del valor de potencial zeta pueden estar asociadas a depósitos del hidróxido-metal en las partículas.

Investigaciones realizadas [48] han demostrado que iones de Co^{2+} presentan enlaces covalentes con los sólidos bajo condiciones ácidas; mientras que bajo condiciones alcalinas, los minerales sólidos son recubiertos con una capa de unión electrostática con el hidróxido de cobalto. También mencionan que para ciertos valores de pH precipitan los hidróxidos metálicos y los óxidos metálicos con los iones metálicos hidrolizables [48]. Adicionalmente determinaron que la formación de los precipitados del Al se presenta a pH de 5-7 y los de cobre se presentan a pH de 6-9.

Los minerales de caolinita y cristobalita presentan un punto isoeléctrico a pH 7.7 y 8.8 en presencia de AlCl_2 en concentraciones de $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ (Figura 4.14b). La caolinita presenta un valor potencial zeta de 28 mV a pH 4, el valor del potencial

zeta al inicio es positivo y alcanza un valor de 40 mV a pH 6. Después del cual, la tendencia es a valores negativos (Figura 4.14b).

Estudios realizados reportan que de la región de pH ácido a neutro el potencial de las partículas se reduce a -20mV para partículas de cuarzo en presencia de iones Cu^{+2} . Sin embargo, ocurre un cambio abrupto de positivo a negativo alrededor de pH 7, resultando un potencial zeta positivo de aproximadamente 30mV para las concentraciones de 1×10^{-2} M, respectivamente. El potencial zeta positivo decrece con el incremento del pH conduciendo a otra inversión en la carga (de positivo a negativo) a pH 9. Generalmente, bajo condiciones alcalinas ocurre la precipitación de la solución para polvos de cuarzo en presencia de Cu^{2+} . Especies libres de Cu^{2+} dominan solo en el rango de pH ácido, y como el pH se incrementa, la hidrólisis del catión transforma significativamente el potencial zeta [48].

Efecto de la fuerza iónica

El efecto de la fuerza iónica sobre el valor del potencial zeta de la cristobalita y caolinita puede ser claramente observado en la Figura 4.15a) y b). Debido a que la fuerza iónica es directamente proporcional a la concentración de iones y la valencia del catión ($I = \frac{1}{2} \sum v_i^2 C_i$, donde v_i es la valencia y c_i es la concentración de la especie iónica). Conforme la concentración de CuCl_2 se incrementa, el valor del potencial zeta de la cristobalita, donde se hace más positivo (Figura 4.15a). Por otro lado, cuando la concentración de KCl_2 se incrementa de 1×10^{-3} M a 1×10^{-2} M, el valor del potencial zeta de la caolinita, se hace menos negativo. De lo anterior, se deduce que el aumento en la concentración de iones en el medio aumenta el espesor de la capa difusa de la doble capa eléctrica produciendo valores más positivos del potencial zeta.

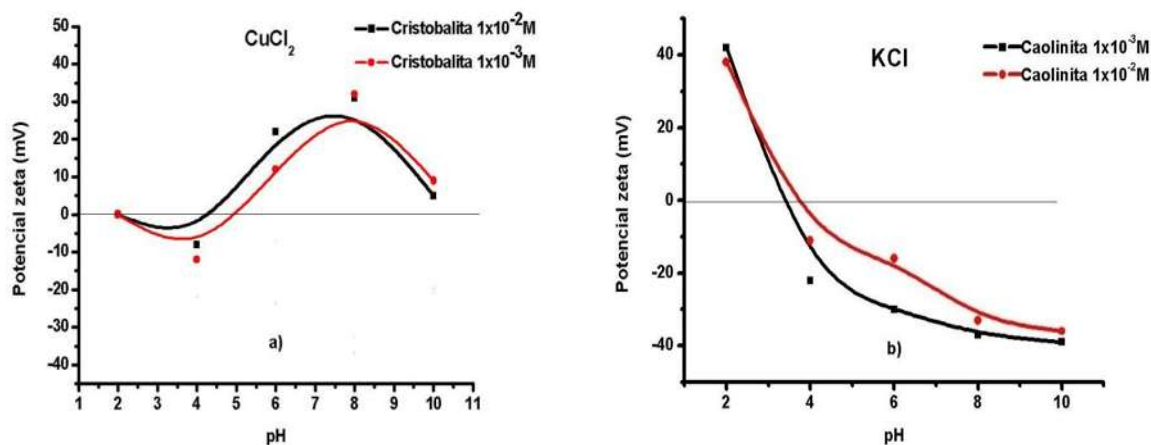


Figura 4.15 Efecto de la fuerza iónica sobre el valor del potencial zeta en: a) cristobalita y b) caolinita.

Efecto de la valencia de los cationes

Para soluciones de la misma molaridad y carga de los iones, cambios en la valencia del catión afectan el potencial de superficie y el espesor de la doble capa eléctrica. Es conocido que aún pequeñas concentraciones de sal en la solución, significan grandes reducciones en el valor del potencial zeta, tanto para el caso de cationes divalentes, así como para cationes monovalentes. Como se observa en la Figura 4.16a) y b), los cationes monovalentes como el K^+ amplían más los valores negativos del potencial zeta que los cationes divalentes como el Cu^{2+} . Los cationes divalentes como el Cu^{2+} , comprimen más la doble capa que los cationes monovalentes como el K^+ incluso si están en la misma concentración iónica. Así, el potencial zeta alcanza valores más positivos. Sin embargo, la caolinita alcanza valores de potencial zeta más positivos con cationes trivalentes como el Al^{3+} , que con cationes divalentes como el Cu^{2+} . Esto es generalmente cierto y aplicable para las especies minerales de caolinita y cristobalita. Como se puede observar en la Figura 4.16, con el aumento de la valencia del catión incrementa el valor del potencial zeta del mineral de cristobalita y caolinita.

Algunos investigadores [70] mencionan que cationes divalentes como el Ca^{2+} , precipitan en forma de hidróxidos en la solución. Los precipitados de $Ca(OH)_2$ no

permiten medir correctamente el potencial zeta. Por lo tanto, a altas concentraciones de iones y valores de pH alcalinos, los valores de potencial zeta medidos son los valores del potencial zeta de los precipitados cubriendo al sólido[70]. Por esta razón, alrededor de pH 11 el valor del potencial zeta de los polvos de caolinita y cristobalita muestran un comportamiento reversible. El valor de potencial zeta en minerales de caolinita y cristobalita alcanza dos valores de potencial cero en presencia de CuCl_2 a concentración de $1 \times 10^{-2} \text{M}$.

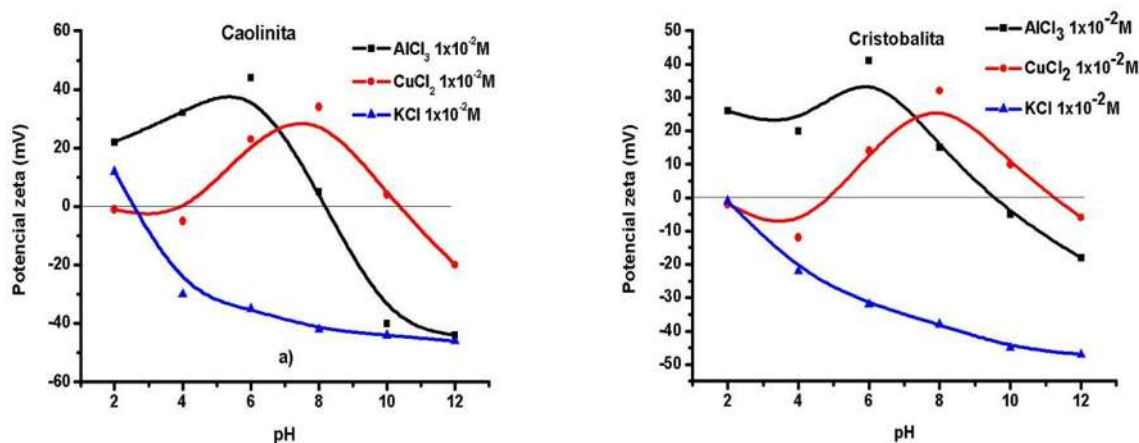


Figura 4.16 Efecto de la valencia del catión sobre el valor del potencial zeta en: a) caolinita y b) cristobalita.

Radio efectivo del ion hidratado

El tamaño del ion hidratado también puede influenciar el tamaño de la doble capa eléctrica. Los iones más grandes, amplían el espesor de la doble capa eléctrica y hacen más negativo el valor del potencial zeta. Los cationes de K^+ y Na^+ tienen la misma valencia, pero el radio de K^+ hidratado ($3.8\text{-}5.32 \text{ \AA}$) es más pequeño que el radio del Na^+ hidratado ($5.6 - 7.9 \text{ \AA}$)[71]. También concluyen que el valor absoluto del potencial zeta se convierte en más negativo en la serie de $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Cs}$; es decir, entre mayor es el radio iónico hidratado menos negativo es el valor del potencial zeta. También mencionan que entre los cationes divalentes los valores de potencial zeta observados son de acuerdo con el tamaño de ion, el potencial zeta (Ca^{2+}) es mayor que el potencial zeta de (Ba^{2+}). Por tal motivo existen

variaciones en la magnitud del potencial zeta de los minerales con cationes monovalentes o cationes divalentes.

De acuerdo a los resultados mostrados en la Figura 4.13, el Na^+ tiene valores de potencial zeta más negativos que el K^+ en toda la gama de pH y a la misma concentración de electrolitos.

4.4 Construcción de curvas de separabilidad

4.4.1 Separabilidad por diferencia de tamaño de partícula

De los resultados obtenidos donde se discute el análisis de liberación y el tamaño de las partículas de las fases presentes en el mineral de caolín, el análisis de imágenes obtenidas por MEB mostró que las partículas de caolinita están formadas por cristales en forma de placas pseudo hexagonales del orden de $1\mu\text{m}$, mientras que los cristales de cristobalita varían en tamaño de 1 hasta $30\mu\text{m}$. Al hecho anterior se suman los análisis del tamaño de partícula realizado a las muestras de caolinita y cristobalita las cuales fueron preparadas y purificadas previamente para obtener alta concentración de estas especies. En la Figura 4.17 se muestra que es posible separar ambas fases minerales a partir del tamaño de partícula debido a que la fase de caolinita se encuentra concentrada a tamaños menores a las $2\mu\text{m}$; es decir, a estos tamaños se alcanzaría una separación de caolinita mayor al 90% con el resto de cristobalita, siempre y cuando no se presente una interacción o estado de agregación entre ambas especies durante el proceso de beneficio.

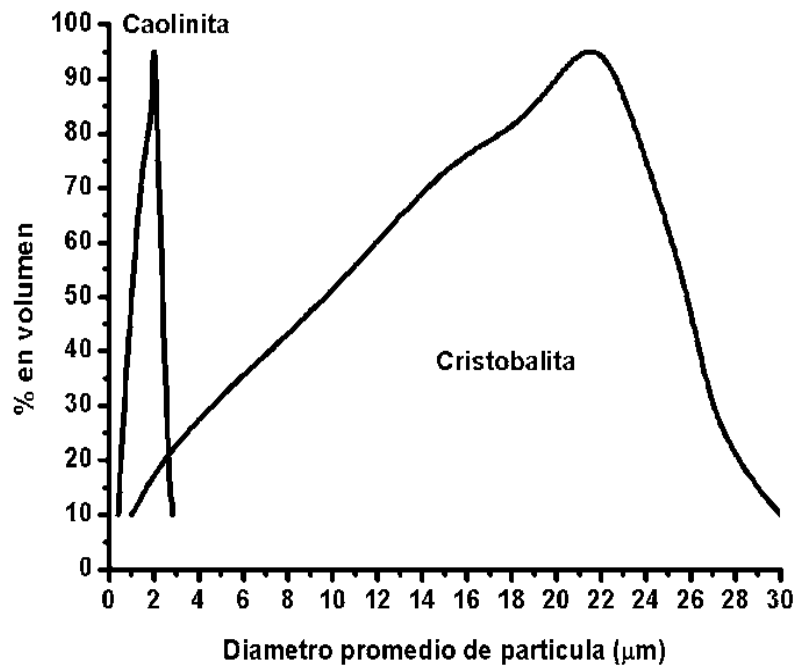


Figura 4.17 Curvas de separabilidad de frecuencia acumulativa de tamaños de la especie caolinita y cristobalita.

4.4.2 Separabilidad por diferencia de carga superficial entre partículas

La Figura 4.18 muestra las determinaciones del valor del potencial zeta en un sistema acuoso, lo anterior permitió determinar las condiciones de pH del medio en el cual es posible separar selectivamente la caolinita de la cristobalita. A pH 3 por ejemplo se puede presentar este fenómeno considerando que el valor de potencial zeta es positivo para la caolinita y negativo para la cristobalita. Además de lo anterior al adicionar cationes de cobre y aluminio al medio acuoso, el valor del potencial zeta de la caolinita y la cristobalita en una solución acuosa de CuCl_2 en concentraciones de 1×10^{-2} M es diferente para ambas fases a valores cercanos a pH 5 y 11, cuando se utiliza AlCl_3 en concentraciones de 1×10^{-2} M es diferente a valores de pH 8.

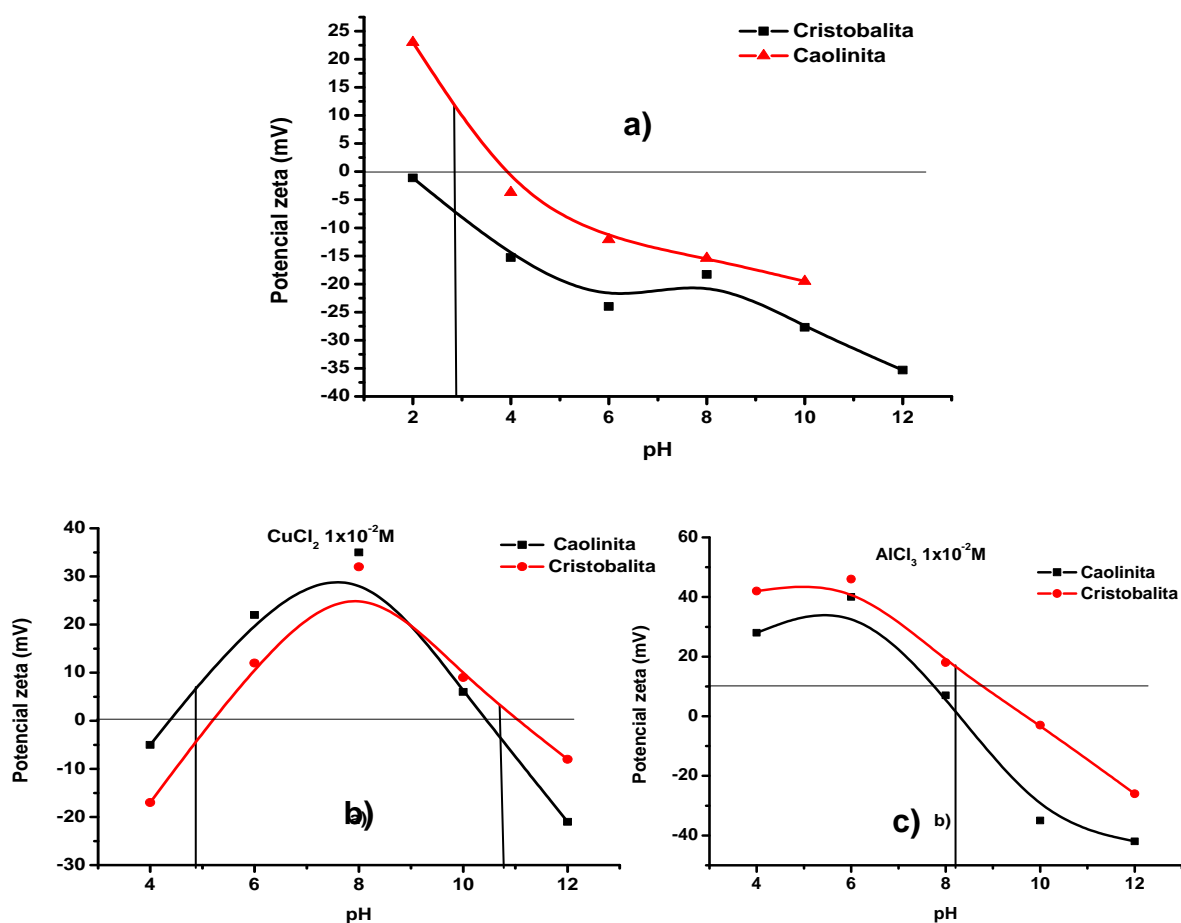


Figura 4.18 Curvas de separabilidad del valor de la carga superficial a) en un sistema agua, b) en presencia de iones de Cu^{2+} y c) en presencia de iones de Al^{3+} .

4.4 Clasificación por tamaños

4.4.1 Clasificación por tamizado

El proceso de clasificación en húmedo utilizando tamices (serie Taylor) permitió la separación parcial de especies minerales tomando ventaja de su valor de propiedad como es el tamaño de partícula. Se separó la fracción gruesa de los finos en el mineral de caolín. Se observa que el 50% w/w de las partículas pasó a través de la malla 325; es decir, el d_{50} del mineral es de $-44\mu\text{m}$. Lo anterior es debido a que el tamaño de partícula de la caolinita liberada es del orden de $1\mu\text{m}$, lo cual coincide con lo reportado por varios autores [25]. Las fases alotrópicas de

la sílice (cristobalita y tridimita) presentan tamaños de partícula mayores a los de la caolinita (d_{50} alrededor de $-10 \mu\text{m}$).

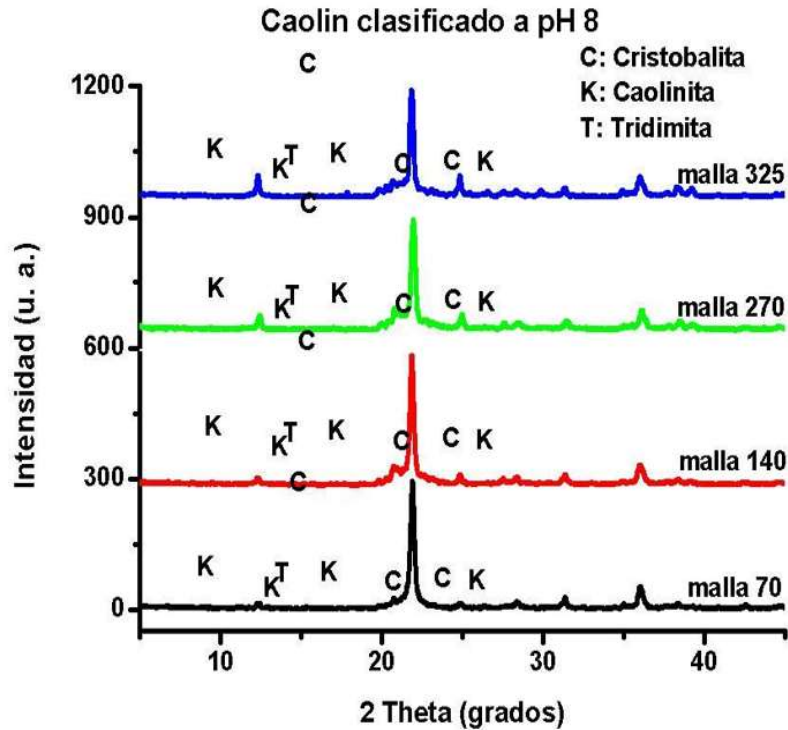


Figura 4.19 Difractogramas del caolín clasificado en tamices a diferentes mallas (Serie Taylor).

Como se mencionó anteriormente, los análisis por DRX revelaron la presencia de tres especies en el mineral de caolín: cristobalita, tridimita y caolinita. De los análisis realizados al material que fue retenido por las diferentes mallas utilizadas (70, 140, 200, 270 y 325), se observa que las tres especies también se encuentran presentes en todas las fracciones retenidas; sin embargo, en la muestra que pasó la malla 325 con un diámetro promedio de $-44 \mu\text{m}$, se revela con mayor intensidad, el pico que corresponde a la fase de la caolinita. De los análisis realizados en el material que fue retenido en la malla 70, la cuál corresponde a un diámetro promedio de $+210 \mu\text{m}$, el pico en el difractograma corresponde a la especie caolinita, que por su intensidad indica que la caolinita se encuentra concentrada en la fracción más fina. Lo anterior es atribuible a que los valores del tamaño de los cristales de la caolinita son del orden de $1 \mu\text{m}$.

Respecto a la fase cristobalita se observa que se encuentra presente en todas las fracciones analizadas por DRX predominando su alta concentración, como se aprecia en la Figura 4.19; sin embargo, puede observarse que en la malla 70 el pico a 23° es de mayor intensidad respecto al de la malla 325, indicando que disminuye su concentración a tamaños menores de $-44\mu\text{m}$.

La Tabla 4.3, muestra la relación de intensidades integradas entre los picos característicos de la caolinita y la cristobalita en la posición 2θ a 12.3 y 23 grados respectivamente, con lo cual, se observa que existe un aumento en esta relación de 0.06 a 0.2 , en el material que pasó la malla 325, con un diámetro de $-44\mu\text{m}$, lo que indica un aumento en la cantidad de caolinita en la fracción de la malla 325.

Tabla 4.3 Relación de Intensidades integradas caolinita- cristobalita para las partículas clasificadas con tamices de acuerdo a la serie Taylor.

MUESTRA	INTENSIDADES INTEGRADAS DE CAOLINITA	INTENSIDADES INTEGRADAS DE CRISTOBALITA	RELACION DE INTESIDAD INTEGRADAS
MALLA No. 70	18	299	0.06
MALLA No. 325	61	254	0.2

4.4.2 Evaluación del mineral clasificado para aplicación industrial

Análisis por Fluorescencia de Rayos X

Los análisis químicos obtenidos por FRX se muestran en la Tabla 4.4, en la que se puede observar que el mineral estudiado muestra un alto contenido de sílice, 75% en peso y bajo contenido de Al_2O_3 , 21% ; concordando estos resultados con el análisis mineralógico o sea que la sílice en sus diferentes formas es el principal componente del mineral. La presencia de 1.04% de SO_3 a su vez, suponiendo que todo el azufre está contenido en la alunita nos indica que este mineral está presente en un 2.3% en peso aprox. El contenido en óxido de hierro y óxido de titanio está por debajo del 1% . Para calificar que tan adecuado puede ser un caolín para un sector en particular del mercado, el contenido de Fe_2O_3 y TiO_2 es extremadamente importante (no más de 1%) [74]; ya que éstos óxidos colorean las piezas en la industria cerámica con el quemado, así por ejemplo, la porcelana

o loza puede adquirir un color rojizo, marrón, amarillo, y púrpura, y particularmente altos contenidos de TiO_2 disminuyen la translucidez de las porcelanas. Los óxidos de manganeso proporcionan el color naranja y el color negro. Los productos cerámicos también adquieren diferentes coloraciones en función de la relación de los diferentes óxidos presentes en las arcillas, por ejemplo, se obtiene el color amarillo, marrón claro y oscuro cuando se da la relación $\text{Fe}_2\text{O}_3: \text{CaO} = 0.6 - 0.8$ y da color amarillo brillante y amarillo, si $\text{Fe}_2\text{O}_3: \text{CaO} = 0.5 - 0.6$. Además, si el caolín contiene hierro en estado libre, pueden aparecer puntos oscuros en la superficie de los artículos. Estudios realizados han demostrado que el aumento del contenido de óxido de hierro y titanio (incluso por encima del 0.1%), reduce la blancura en aproximadamente un 3% [5]. El óxido de calcio, con frecuencia encontrado en caolines, actúa como un fundente. El efecto negativo de la adición de este óxido provoca daños a la estructura y a las propiedades mecánicas de los productos terminados [75].

En la Tabla 4.4 además del análisis químico del mineral de caolín se muestra la composición química teórica de una caolinita (CT), el análisis químico del caolín de Georgia (CG) (uno de los depósitos de caolín más grandes de EUA), el de Villa de Reyes del estado de San Luis Potosí, México (VR) [76], el de dos yacimientos de arcilla del estado de Guanajuato, México (CG1 y CG2) [77] y de un caolín español [78]. El contenido de SiO_2 de los caolines mexicanos; el caolín de Los Azufres Michoacán, México (CA), el VR y el CG1 son muy altos si se comparan con los demás, por lo que estos “caolines” podrían ser mejor clasificados como arenas caoliníferas [78]. Estas arenas están constituidas en la mayoría de los casos por un 80 % de cuarzo y un 20 % de minerales del grupo de la caolinita.

Tabla 4.4 Composición química del mineral de Los Azufres Michoacán, México (CA), del de Villa de Reyes del estado de San Luis Potosí, México (VR) y de yacimientos de arcilla del estado de Guanajuato (CG1 y CG2), México, un caolín español y el caolín de Georgia (CG).

Componente	Caolines de diferentes regiones						
	CA	VR	CG1	CG2	CE	CG	CT
SiO ₂	75	72.63	78.2	50.6	51	45.30	46.3
Al ₂ O ₃	21.07	15.04	13.7	30.9	36	38.38	39.8
Fe ₂ O ₃	0.69	1.49	1.7	4.5	0.72	0.30	----
CaO	0.01	0.7	0.1	0.5	0.02	0.05	----
MgO	0.03	0.55	0.8	0.5	0.05	0.25	----
K ₂ O	0.53	0.65	2.9	1.0	1.3	0.44	----
TiO ₂	0.32	0.34	----	----	0.02	1.44	----
Na ₂ O	1.32	----	0.2	0.1	0.03	0.27	----
P ₂ O ₅	0.07	----	----	----	----	----	----
SO ₃	1.0142	----	----	----	----	----	----
PPC (950°C)	-----	8.25	2.4	11.8	11.3	13.97	13.9
Total	99.9						

*PPC se refiere a las pérdidas por calcinación a 950°C.

Distribución de tamaño de partícula

La DTP es un factor clave para el uso industrial de la caolinita. Por ejemplo las arcillas gruesas difieren de las arcillas finas en varias propiedades físicas incluyendo las ópticas [79]. La DTP controla el brillo, la blancura, el encogimiento y la resistencia de la cerámica; y las propiedades mecánicas, ópticas y las características de impresión cuando se usa como relleno y como pigmento en el recubrimiento para la manufactura de papel.

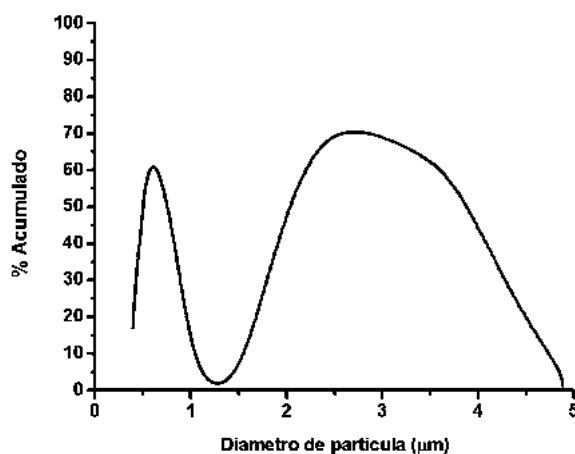


Figura 4.20 Distribución de tamaño de partícula del caolín < malla 325

La Figura 4.20 muestra la DTP de la fracción que pasó por la malla 325, que corresponde al 57 % del mineral inicial lavado. La curva bimodal, muestra que el valor de la mediana es de aproximadamente 1.2 μm ., y la moda corresponde a un valor de 2.7 μm . Lo anterior puede ser verificado con las imágenes obtenidas por MEB, donde se observa que los tamaños de la caolinita son menores de 2 μm y la cristobalita, la mayoría son mayores a 2 μm . Lo anterior es muy importante ya que explica lo complejo que resulta separar la caolinita de la cristobalita mediante un proceso de clasificación por tamaños.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La Figura 4.21 muestra la morfología de algunas de las partículas contenidas en el mineral. La Figura 4.21a, corresponde a un agregado de partículas de caolinita, constituido por cristales subeudrales tanto en forma de placas hexagonales como pseudo hexagonales de diferentes tamaños menores a 2 μm ; resultados acordes a los obtenidos por la DTP. La Figura 4.21b, muestra cristales granulares los cuales corresponden al hábito cristalino de las partículas de cristobalita con tamaños menores a 30 μm y la Figura 4.21c, corresponde a cristales tabulares de tridimita menores a 30 μm . Estos análisis revelan claramente las diferentes morfologías y

tamaños de partícula de cada una de las principales fases que constituyen el mineral.

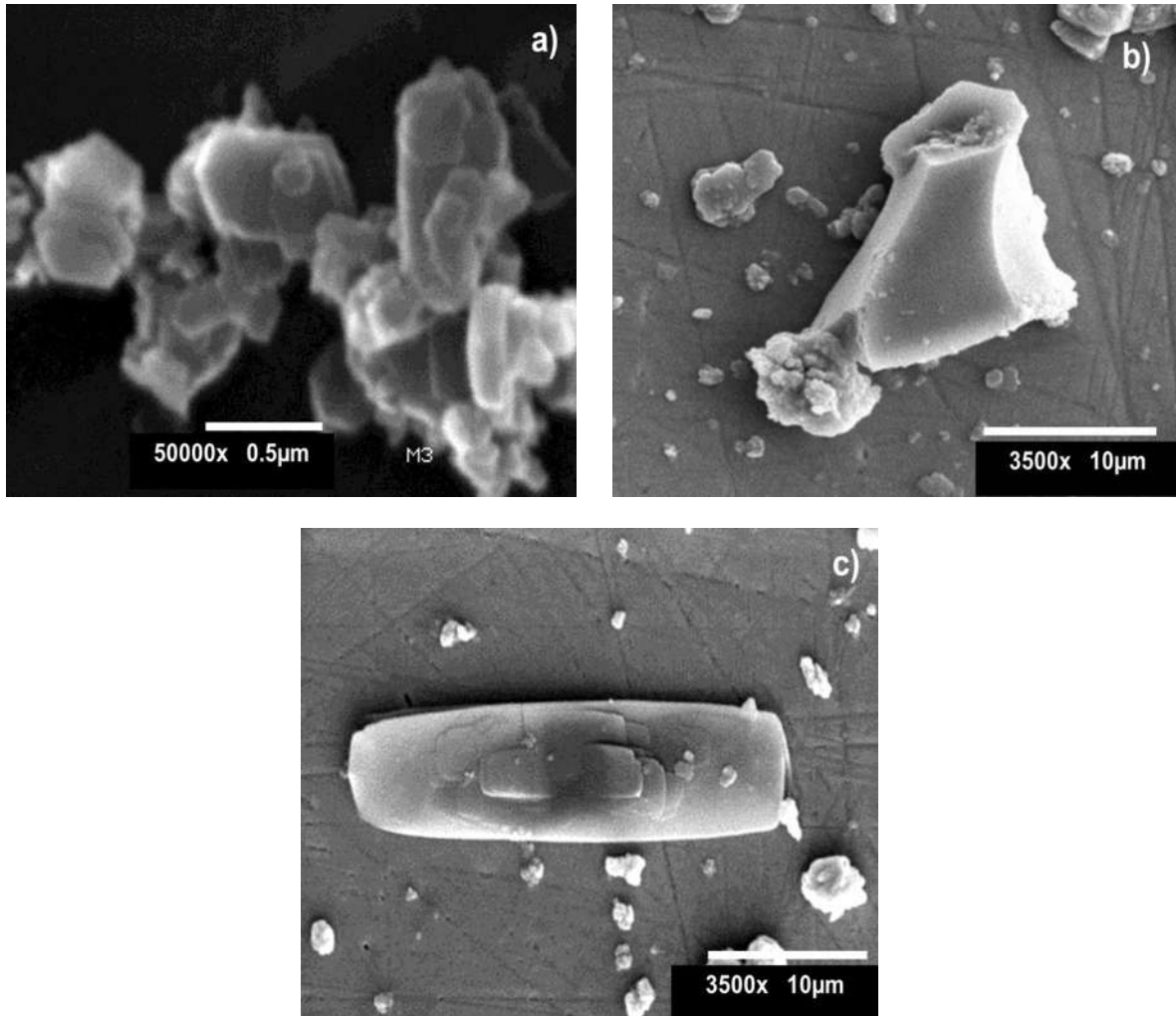


Figura 4.21 Micrografías electrónicas de las especies minerales presentes en el mineral de estudio a) caolinita, b) cristobalita y c) tridimita.

Se ha reportado que las partículas de caolinita presentan un hábito hexagonal en el que la perfección de las láminas o placas va a depender de la cristalinidad de las partículas. Las partículas de caolinita bien cristalizada son hexagonales con sus bordes y esquinas bien definidos; mientras que las menos cristalinas presentan hexágonos con sus esquinas y bordes redondeados [20]. Los minerales arcillosos del tipo de la caolinita se caracterizan por presentar áreas superficiales moderadas y tamaños de partícula que varía entre 0.5 y 10 micras [21].

Análisis Térmico

El análisis por dilatometría cuyo resultado se muestra en la Figura 4.22 presenta eventos importantes de expansión y contracción térmica en el mineral, asociados al cambio energético ocurrido durante el calentamiento de la muestra. Ocurre una ligera expansión térmica desde temperatura ambiente hasta 120°C, y de ahí hasta 270°C se aprecia un cambio de pendiente, el cual es atribuido a la transición de la forma α a β de la tridimita [76]. Otros eventos importantes ocurren entre 270 y 360°C destacando una fuerte expansión térmica debido a la transición de la cristobalita α a β ; otros autores han reportado que dicha expansión ocurre entre 200° y 300°C [82]. Entre 360° y 560°C se observa un rango de estabilidad, seguida de una contracción abrupta hasta 680°C atribuida a la transición del cuarzo de su forma α a β y la pérdida de agua estructural de la caolinita, además de la desulfatación de la alunita. En el rango de 680° a 932°C, ocurre otro cambio de pendiente que puede ser asociado a la transformación de la tridimita a cuarzo [83]. El pico observado a 980°C, corresponde a la formación de espinela. Y finalmente se observa una última contracción atribuida al inicio de la sinterización de las partículas o la formación de nuevas fases [84].

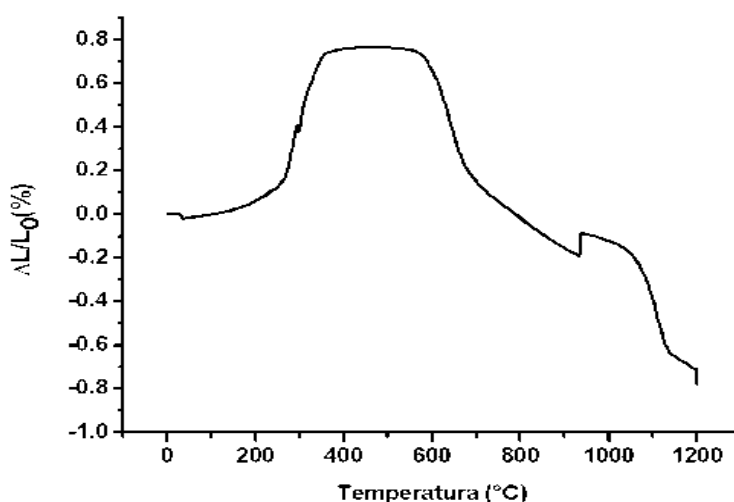


Figura 4.22 Análisis dilatométrico del caolín

Las curvas del ATD y del ATG se muestran en la Figura 4.23 ambas están relacionadas con cambios físicos y químicos de la muestra. En la curva ATD se observan varios picos pequeños a 63°, 88°, 109°, 160°, 198°, 270°, 368°, 509°, 572°, 749°C y 980°C. El primero corresponde a la remoción de humedad adsorbida físicamente, el segundo, tercero y cuarto corresponden a las transformaciones a baja temperatura de la tridimita, el quinto y sexto a la transformación de α a β de la cristobalita [80]. Cabe mencionar que el mineral contiene pequeñas cantidades de alunita, ocurriendo el comienzo de la deshidroxilación de ésta por encima de 220°C; sin embargo, el pequeño cambio de pendiente que puede ser asociado a este fenómeno en este caso ocurre a 368°C. El octavo corresponde la formación de metacaolín. El pequeño pico observado a 572°C corresponde a la transformación de cuarzo de α a β . Finalmente el último corresponde a la formación de la espinela. De la curva ATG se estimó una pérdida en peso total del 9 % debido a estos procesos de deshidroxilación incluida la desulfatación de la alunita que aunque en la curva del ATD no se muestra el pico en la curva ATG se observa un pequeño cambio de pendiente alrededor de 730°C temperatura reportada para este proceso [85]. Mediante el análisis de la curva de ATG y el análisis químico realizado al mineral fue posible estimar el porcentaje de caolinita en el caolín, tomando en cuenta la cantidad de alunita calculada con anterioridad. La pérdida en masa debida a la deshidroxilación de la arcilla fue de aproximadamente 6 % y como la pérdida en masa de un caolín de composición ideal es de 14 % [30], por lo tanto podemos estimar que el mineral contiene aproximadamente un 40 % de caolinita.

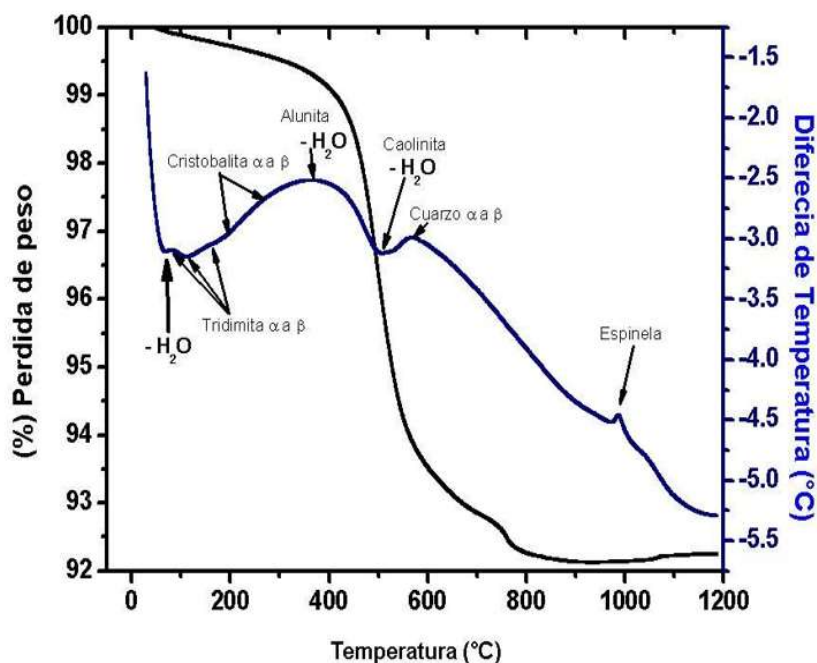


Figura 4.23 Análisis térmico diferencial y gravimétrico del caolín

Los estudios realizados demuestran que la presencia de cristobalita y tridimita, puede ocasionar dos eventos importantes de contracción térmica durante el enfriamiento, el primero ocurre desde 360° hasta 260°C, y el segundo de ésta última temperatura hasta temperatura ambiente, por lo tanto, si este mineral se destina a la fabricación de piezas cerámicas puede ocurrir la ruptura de las piezas. En la industria del cemento, se ha reportado que la presencia de las fases de la sílice unidas al vidrio, favorecen el abrasamiento del clínker, especialmente del clínker blanco [76]. Otros estudios, han demostrado que bajos contenidos de caolinita (48%) en un caolín permiten producir un metacaolín con excelentes propiedades puzolánicas a edades largas y con efectos importantes y positivos en las propiedades de durabilidad de las mezclas adicionadas [86]. En la industria de los materiales refractarios, cuando predominan las fases cristalinas del SiO₂: cuarzo, tridimita y cristobalita, las propiedades mecánicas disminuyen; debido a las transformaciones de fase que ocurren a relativamente bajas temperaturas que suelen ir acompañadas por grandes cambio en el volumen [87]. Por lo anterior y

además por el bajo contenido de álcalis en el mineral de estudio, éste mineral puede ser adecuado para su uso en la fabricación de cemento bajo en álcalis y factible para su empleo en la elaboración de cemento blanco. Para aplicaciones en la industria del papel habría que eliminar la cristobalita, debido a su Abrasividad.

Propiedades físicas

Las propiedades físicas del caolín dependen de la mineralogía ya que cada componente mineral contribuye de manera positiva o negativa a modificarlas. Estas propiedades también dependen del tamaño y distribución de partícula, de su forma, su cristalinidad, área superficial y el grado de pureza principalmente [4]. En la Tabla 4.5, se muestran los valores determinados del color en el sistema CIE del mineral de estudio y para comparación se muestran los valores de un caolín comercial español y otro beneficiado; L* representa la luminosidad (claro u oscuro); a* indica la orientación al color rojo (positivo) o al verde (negativo) y b* la tendencia del color al amarillo (positivo) o al azul (negativo), lo anterior indica que el mineral presenta buena blancura comparada con los otros caolines [76] debido al bajo contenido de hierro y titanio presentes en el mineral.

Tabla 4.5 Parámetros de color y blancura del mineral de caolín

Muestra	L*	a*	b*	Reflectancia (%)	Blancura (%)	Área superficial m²/gr
Caolín < 44µm	92.45	0.32	4.25	70.46	79.4	12
Caolín Español	81.73	2.26	11.36	-----	-----	-----
Caolín de SLP	84.80	0.24	3.70	-----	-----	-----

Los límites de Atterberg: límite líquido (LL), límite plástico (LP) e índice de plasticidad (Ip) y la contracción lineal del mineral se presentan en la Tabla 4.6. De acuerdo a los valores determinados de límite líquido y el índice de plasticidad, el mineral se puede clasificar como una arcilla inorgánica de baja plasticidad de acuerdo al diagrama de Casagrande y la clasificación UCS [88].

Tabla 5.6 Límites de Atterberg del mineral de estudio

Mineral	LP (%)	LL (%)	Ip (%)	C.L (%)	Densidad
Caolin > 45µm	34.17	44.68	10.51	3.1	2.5

La baja plasticidad en el mineral de caolín se atribuye a los altos contenidos de cristobalita en el mineral (60% aproximadamente).

4.4.3 Clasificación por elutriación

La Figura 4.24 muestra los difractogramas de la separación gravimétrica de las partículas del mineral de caolín empleando un elutriador. Se observa que las tres fases: caolinita, tridimita y cristobalita se encuentran presentes en todas y cada una de las muestras clasificadas. Se observa además que no existe una variación significativa en la altura e intensidad integrada de los picos característicos de dichos minerales, lo que significa que bajo estas condiciones de la experimentación no se está logrando la separación de las partículas. La relación de intensidades de los picos principales de la caolinita y la cristobalita entre el material más grueso y los finos con un promedio del orden 150 y 48 µm, respectivamente, no cambian, presentándose el mismo valor de la relación de intensidades integradas de la cristobalita y la caolinita que es de 0.18 (ver Tabla 4.7). Lo anterior se atribuye a que la energía cinética proporcionada para la clasificación gravimétrica no es suficiente para romper los enlaces de Van Der Waals que mantienen aglomeradas las partículas de la caolinita y las otras especies minerales [80].

Por otro lado, un inconveniente de la elutriación es el perfil de velocidad que existe transversalmente a la corriente del fluido, debido a la resistencia de rozamiento de las paredes. Esto indica que las partículas están sujetas a velocidades variables, con el resultado de que las partículas de regímenes variables de asentamiento son captadas por los diferentes recipientes.

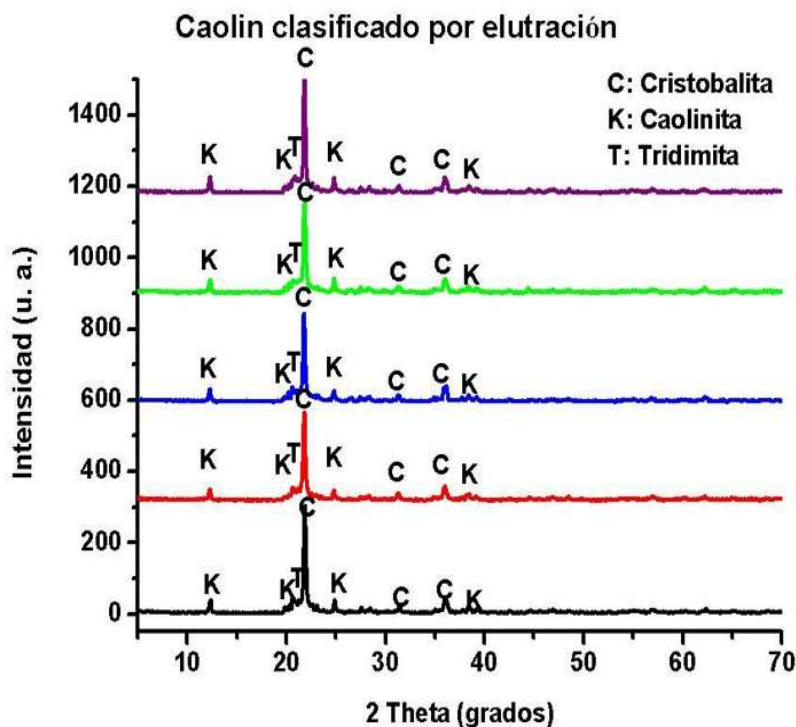


Figura 4.24 Difractogramas del caolín clasificado en un Elutriador.

Tabla 4.7 Relación de Intensidades entre la cristobalita y caolinita

MUESTRA	INTENSIDADES DE CAOLINITA	INTENSIDADES DE CRISTOBALITA	RELACION DE INTESIDAD
TUBO N0. 0 (150 μ m)	43	238	0.18
TUBO N0. 5 (48 μ m)	66	348	0.18

Análisis por Fluorescencia de Rayos X

El análisis químico realizado por la técnica de fluorescencia de rayos-X (Tabla 4.8), muestra que no existe variación considerable en el contenido de SiO_2 y Al_2O_3 , siendo el rango de 75.5 – 83.4% en peso y 13.3 a 21.1, respectivamente, en el mineral que fue retenido en cada uno de los tubos del elutriador, lo cual se atribuye a la presencia de diferentes fases alotrópicas de la sílice y la caolinita en todas las muestras analizadas y confirmada mediante los resultados obtenidos por DRX, indicando lo anterior que no se logró el beneficio del mineral.

Tabla 4.8 Composición química del mineral de caolín determinado por FRX.

Oxido	Cantidad total (% en peso)				
	150 μ m	88 μ m	64 μ m	54 μ m	48 μ m
SiO ₂	78.11	83.44	78.54	78.88	75.51
Al ₂ O ₃	14.39	13.35	16.58	16.18	21.1
Fe ₂ O ₃	0.379	0.422	0.878	0.574	0.696
CaO	0.004	0.0014	0.122	0.001	0.012
MgO	0.003	0.0034	0.034	0.003	0.003
K ₂ O	0.032	0.188	0.158	0.142	0.53
TiO ₂	0.196	0.135	0.130	0.123	0.32
Na ₂ O	0.769	0.44	0.27	0.056	1.32
P ₂ O ₅	0.034	0.033	0.04	0.033	0.073
SO ₃	1.434	0.48	0.435	0.0079	2.142
Elementos menores	4,44	1.2	2.85	3.2	2.2
Total	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9

4.4.4 Separación de partículas por sedimentación

Los ensayos realizados para la separación de especies minerales de caolinita y cristobalita a partir de la diferencia en sus velocidades de sedimentación, mostraron una efectiva separación de ambas fases minerales, lo anterior se puede observar en el análisis por difracción de rayos X, mostrado en la Figura 4.25. Los análisis por DRX revelan la presencia de tres especies en el mineral de caolín > malla 325 con un diámetro promedio de < 44 μ m, (figura 4.25a): cristobalita,

alunita y caolinita, el cual corresponde al mineral de partida antes de realizar la separación por sedimentación.

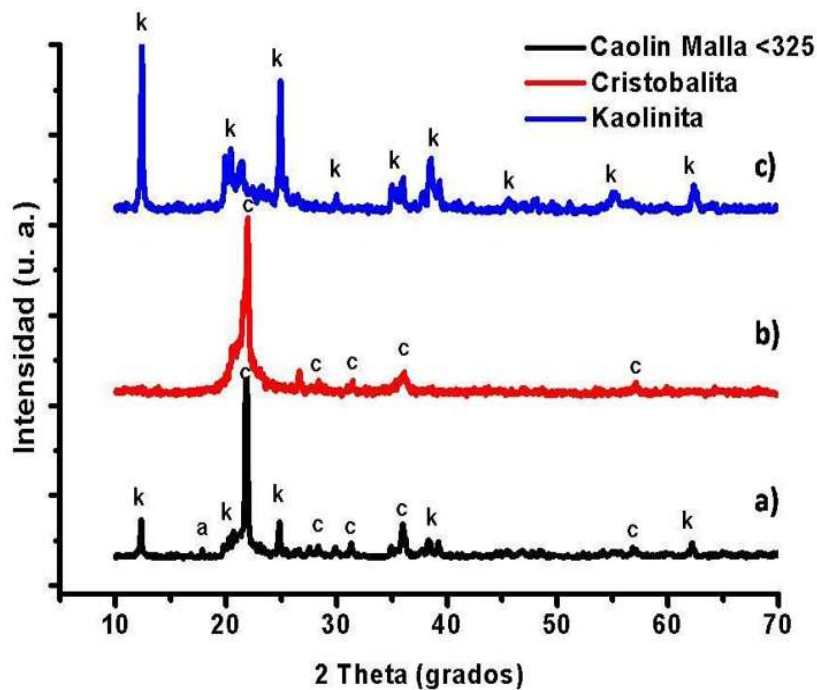


Figura 4.25 Difractogramas de; a) Caolín < malla 325, b) cristobalita separada por sedimentación, c) caolinita separada por sedimentación.

En la Figura 4.25b, se muestra el difractograma del material separado después de varias etapas de sedimentación mediante la metodología planteada con anterioridad, en él se exhibe la presencia principalmente de la especie mineral de cristobalita con pequeñas cantidades de cuarzo. Por otro lado, la Figura 4.25c, muestra el difractograma en el cual se muestra la presencia de la especie caolinita con restos muy pequeños de cristobalita y alunita.

La separación de partículas fué posible debido a que las partículas de caolinita son del orden menor a 2 μm , siempre y cuando se encuentren dispersas en la suspensión y en el caso de la cristobalita se encuentra mayoritariamente a tamaños mayores a 2 μm . Por otro lado, se han realizados diversas investigaciones para determinar los factores que afectan la velocidad de

sedimentación de partículas micrométricas en los cuales se ha demostrado que a medida que el tamaño de las partículas es menor la velocidad de sedimentación es mucho menor bajo las mismas condiciones hidrodinámicas.

Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y de Transmisión (MET).

Debido a su tamaño pequeño, las arcillas no pueden estudiarse y clasificarse aplicando los métodos de la microscopía óptica utilizados habitualmente en mineralogía y petrología. En general, las arcillas y al igual que los caolines no se encuentran puras, sino en mezclas complejas de minerales que tienen estructuras y propiedades parecidas. Este hecho, junto con la escasa ordenación de las redes cristalinas y la presencia de componentes amorfos, da pie a que la caracterización de este grupo mineral sea compleja y que, muchas veces, sea necesario utilizar simultáneamente diversas técnicas de identificación. Además, con frecuencia no basta con reconocer los grandes grupos minerales, sino que es necesario determinar las especies minerales, su composición y las proporciones relativas de cada una de ellas. Los métodos de determinación y obtención de información son muy diversos y, por ese motivo, es recomendable en cada trabajo explicar claramente los métodos y la nomenclatura empleada.

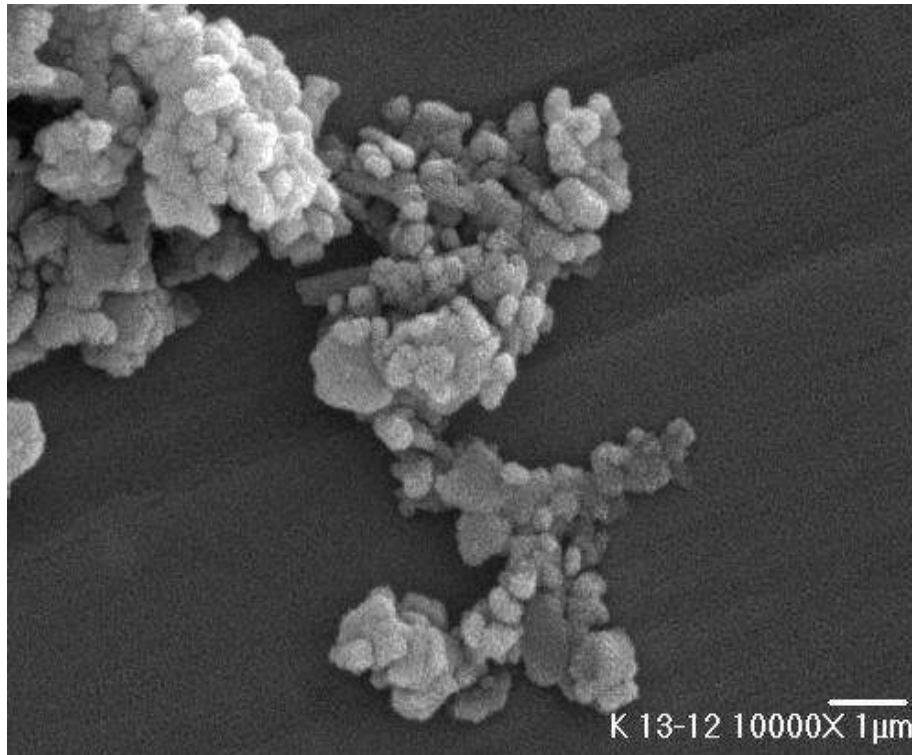


Figura 4.26 Micrografía MEB que muestra la morfología de la caolinita separada por sedimentación

La micrografía de la Figura 4.26 obtenida por MEB, muestra las partículas de caolinita después de haber sido separada por sedimentación, preparada de acuerdo a la metodología descrita con anterioridad. Se observan cristales individuales del orden menor a $2\mu\text{m}$, formando agregados masivos de tamaños mayores, la interacción ha sido atribuida a fuerzas de Van Der Waals originadas por la gran área superficial de las partículas y estudiada ampliamente por otros investigadores [25].

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, transmission electron microscopy) permitió observar una imagen de campo claro en la cual se aprecia la morfología de las partículas individuales de caolinita en forma de placas delgadas de tipo hexagonal como se muestra en la Figura 4.27a, además de la presencia en menor cantidad de agregados de halloysita en forma de tubos alargados de diferentes longitudes, la cual se forma a partir de la caolinita, heredando gran parte de su estructura y adoptando morfologías tabulares. La anterior descripción morfológicamente ha sido estudiada ampliamente por otros investigadores [4].

Las partículas en forma granular que se encuentran presentes se atribuyen a la presencia de las fase cristobalita y/o cuarzo en el mineral.

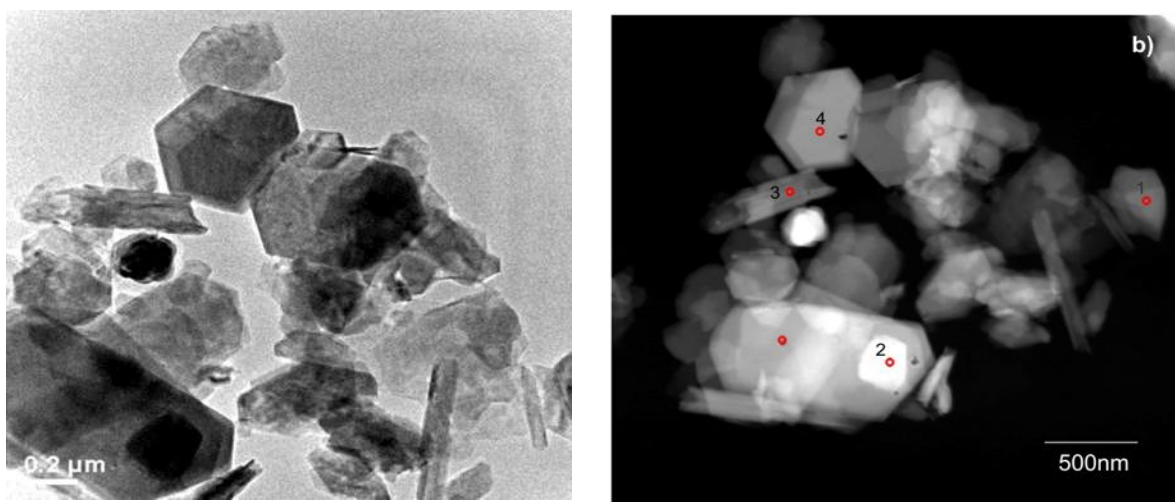


Figura 4.27 Morfología de las partículas separadas por sedimentación: a) campo claro y b) contrasté Zeta, obtenidas por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

La Figura 4.27b. Muestra la imagen obtenida por microscopía electrónica de transmisión en contraste zeta, en donde se aprecia la diferencia en contraste por diferencia en peso atómico relacionados con las fases presentes, las partículas más claras están asociadas a las fases de la sílice (cristobalita, tridimita y cuarzo) y las partículas en escalas de grises corresponden a la caolinita en forma de placas hexagonales y la halloysita en forma de tubos. Lo anterior es posible debido a que el silicio tiene un número atómico mayor que el aluminio, siendo el segundo el que se encuentra presente en la caolinita y halloysita.

La Figura 4.28, muestra el microanálisis realizado a las diferentes partículas arcillosas, presentes en la fracción separada por sedimentación en el caolín de estudio. Los resultados corroboran la evidencia de la presencia de las fases caolinita, halloysita y sílice en cualquiera de sus fases alotrópicas (cristobalita, tridimita y cuarzo). El microanálisis 1) y 4) se atribuye a la fase caolinita, lo anterior es posible, debido a la presencia del aluminio, silicio y oxígeno, además del hábito cristalino en forma de placas hexagonales que se puede observar en la Figura 4.28b. Por otra parte, el microanálisis 2, se atribuye a alguna fase alotrópica de la sílice (cristobalita, tridimita y cuarzo). De la misma manera el microanálisis 3),

mostrado en la Figura 4.28, es atribuido a la fase mineral halloysita. Los anteriores resultados son congruentes con la imagen obtenida en contraste zeta de la Figura 4.28b. La halloysita no se identificó en los estudios de DRX, debido a las pequeñas cantidades presentes en el caolín.

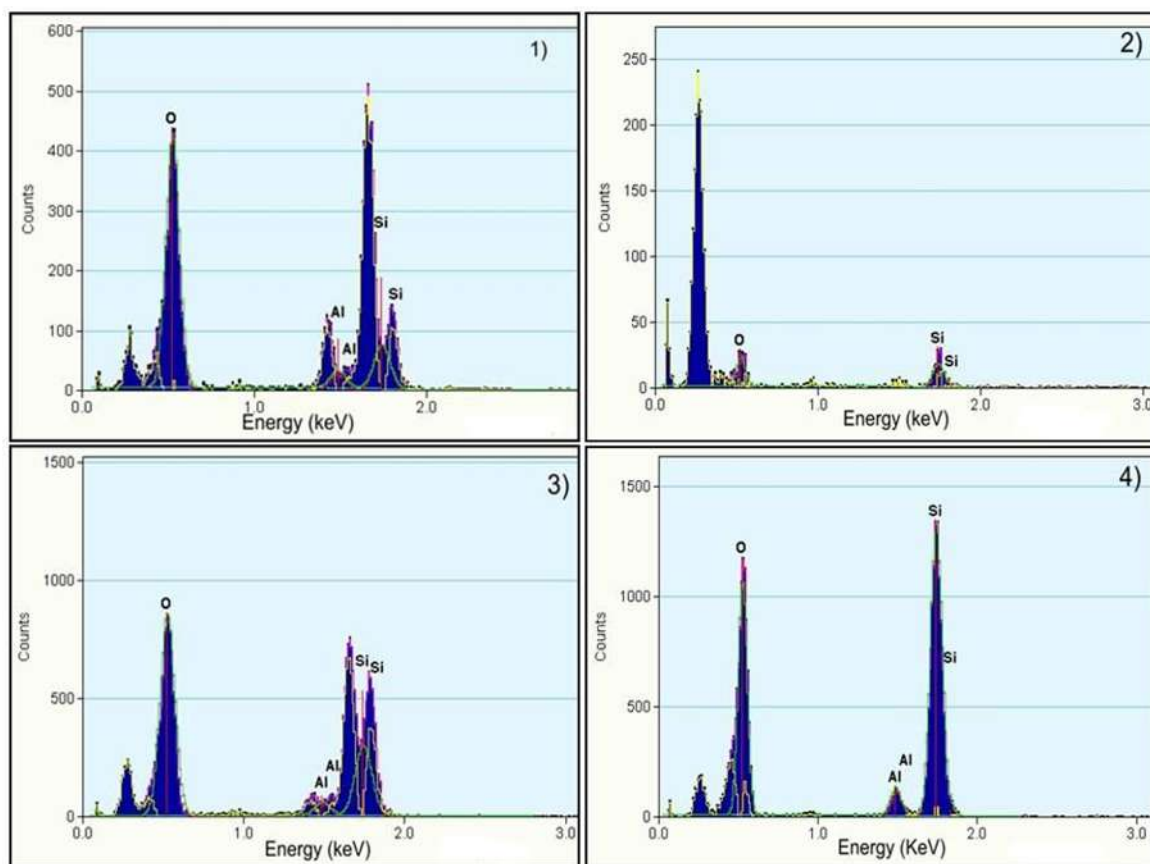


Figura 4.28 Microanálisis de las partículas separadas por sedimentación: 1) cristal de caolinita; 2) cristal de sílice; 3) cristal de halloysita y 4) cristal de caolinita, obtenidos por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

4.5 Beneficio del mineral por flotación en columna

Debido a que la flotación es un proceso selectivo que toma ventaja de las propiedades superficiales de las especies presentes, así como de las condiciones químicas y operacionales descritas en párrafos anteriores. Además características como son el tamaño de las partículas presentes en el mineral de estudio. Es por

ellos que se realizó el beneficio del mineral mediante flotación en columna obteniéndose los siguientes resultados.

4.5.1 Establecimiento de las variables de operación de la columna

La Figura 4.29 muestra los cambios en la tensión superficial del líquido con la cantidad de espumante o surfactante adicionado. Se aprecia que después de 30 ppm de espumante, el valor en la tensión superficial del líquido no cambia, al llegar al límite máximo de disolución del aceite de pino en el agua corriente.

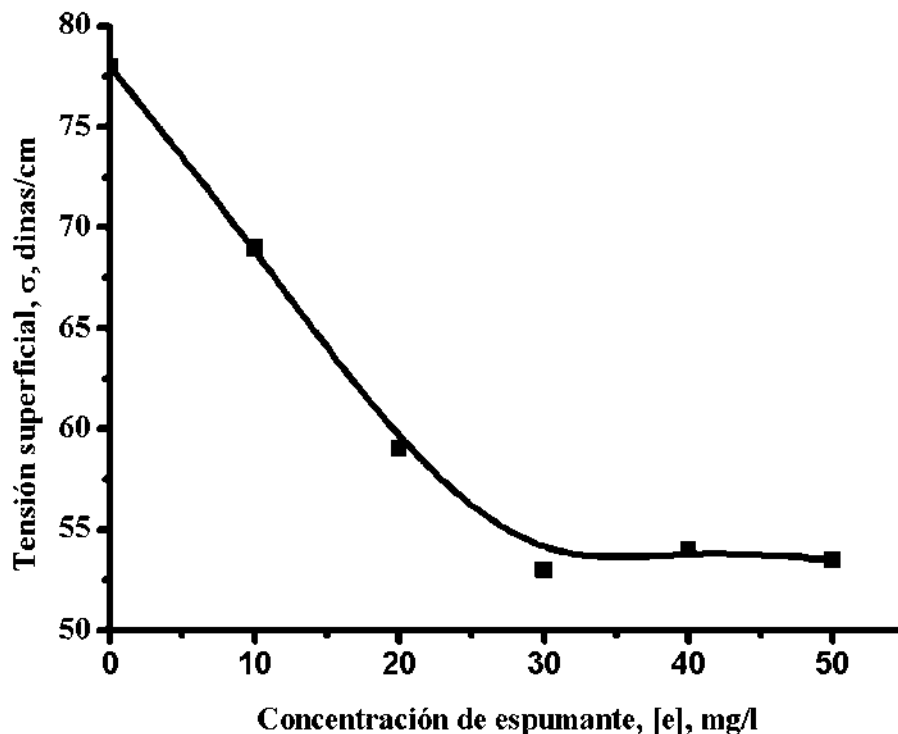


Figura 4.39 Cambios en la tensión superficial del agua corriente con la adición de surfactante (aceite de pino).

Este resultado coincide con lo reportado por algunos investigadores que señalan que dependiendo del tipo surfactante se observa un valor mínimo en la tensión superficial del agua [13, 57]. De lo anterior, para el resto del trabajo experimental se adicionaron 40 ppm de aceite de pino.

En cuanto al establecimiento del flujo superficial de aire que será inyectado a la columna, esta determinación se realiza en base a los valores máximos de volumen de aire retenido (E_g), y área superficial de burbujas (S_b), así como al valor mínimo de diámetro de burbuja (d_b); esto, considerando que bajo estas circunstancias la columna observa la condición de transporte de masa máxima.

En la Figura 4.30 se observan los cambios en la fracción volumétrica de gas con el volumen de aire alimentado a la columna. Así mismo se observa que E_g aumenta con el flujo de aire inyectado, hasta un punto máximo marcado por el inicio de la coalescencia de burbujas.

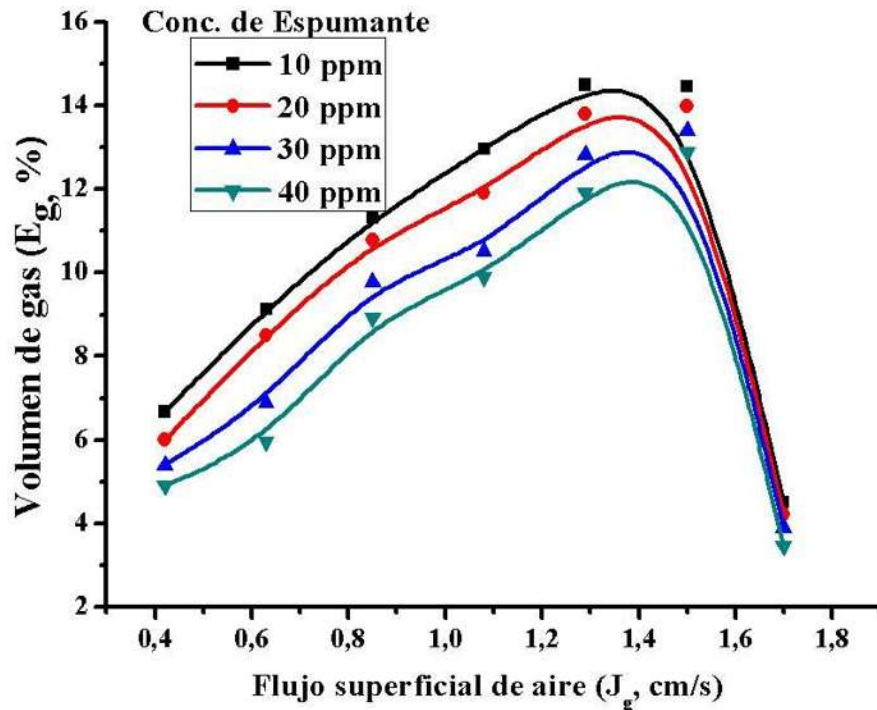


Figura 4.30 Relación entre el volumen de aire medido en una cierta sección de la columna y el flujo de aire alimentado.

La última aseveración sobre la coalescencia de burbujas es acertadamente predicha por el modelo de arrastre o Drift Flux [89], y sustentado por previas investigaciones [57] que tal como lo muestra la Figura 4.31, la coalescencia se refleja por el súbito incremento en el diámetro de burbuja.

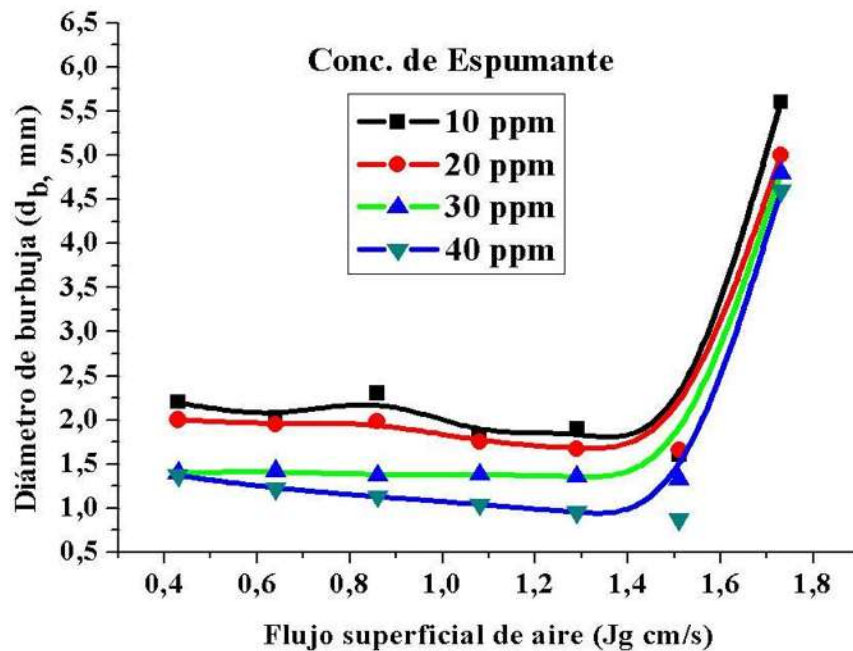


Figura 4. 31 Efecto del flujo de aire inyectado a la columna en el diámetro de burbuja. Concentración de surfactante de 40 ppm.

El flujo de área superficial de aire (S_b) está relacionado con el flujo volumétrico de aire alimentado a la columna y con el diámetro de burbuja de acuerdo a la siguiente expresión:

$$S_b = \frac{6 J_g}{d_b} \dots \dots \dots (4.1)$$

La Figura 4.32 muestra el valor máximo de S_b con los cambios en el flujo superficial de aire. El más alto valor de S_b indica la máxima área superficial de burbujas disponible para capturar y transportar masa (cristobalita en este caso); por esta razón, el valor máximo de S_b se alcanza cuando el diámetro de burbuja disminuye.

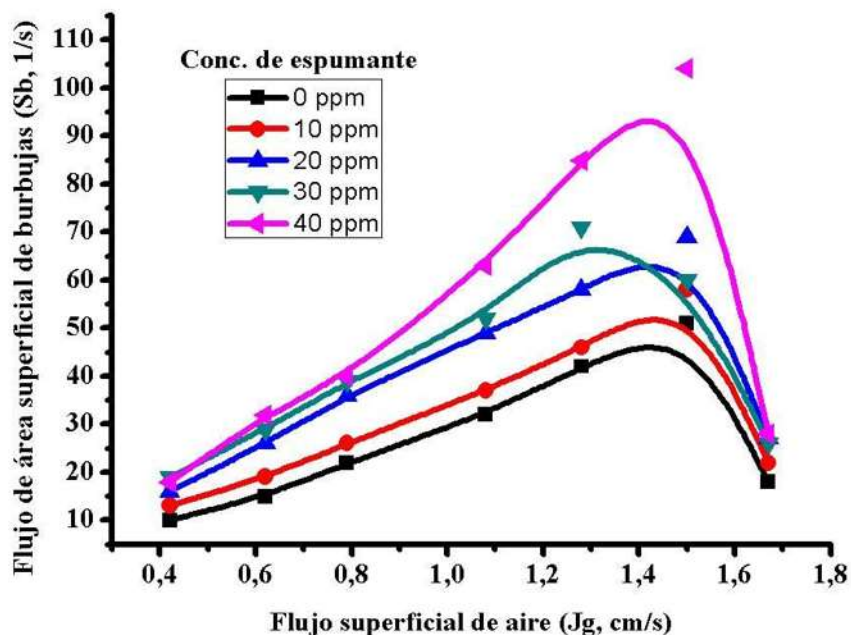


Figura 4.32 Aumento en el área superficial de burbujas disponible para el transporte de masa con el flujo superficial de aire alimentado a la columna.

De los anteriores resultados experimentales se establece que para llevar a cabo la segunda fase experimental, el flujo de aire alimentado a la columna es de 3 l/min ($J_g = 1.3$ cm/s), mientras que la tensión superficial del líquido se mantendrá constante (~ 55 dinas/cm) al adicionar 40 ppm de aceite de pino.

4.5.2 Comportamiento electrocinético de la caolinita y de la cristobalita.

Los resultados de potencial zeta realizados a las suspensiones que contienen caolinita o cristobalita, se muestran en la Figura 4.33. Se observa que ambas especies tienen comportamientos similares en potencial zeta, cambiando de positivo a negativo, aunque en la zona de valores de potencial zeta negativos la cristobalita observa valores de ζ de mayor magnitud.

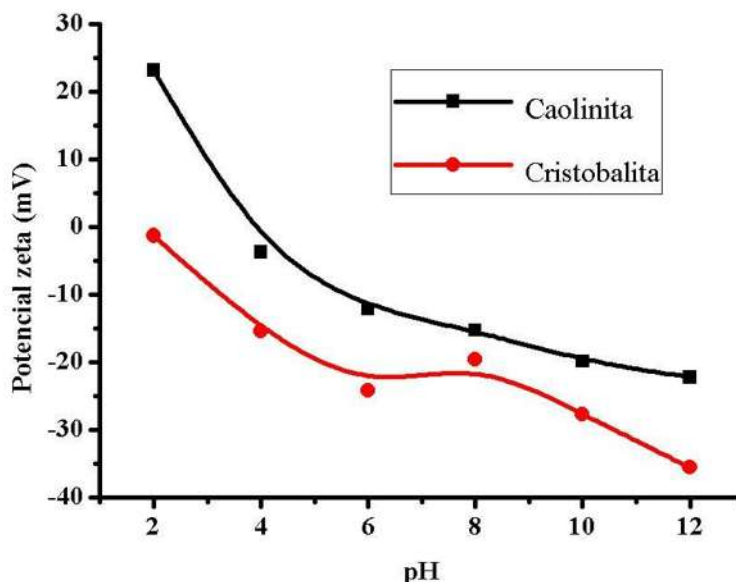


Figura 4.34 Comportamiento electrocinético de las especies minerales caolinita y cristobalita al modificar el pH del medio acuoso.

De la Figura 4.34 se aprecia también que el punto isoeléctrico (PIE) de ambas especies es diferente, presentándose a pH 4 para la caolinita y aproximadamente a pH 2 para la cristobalita. Algunos estudios reportan que el PIE de la cristobalita se encuentra a pH 2 [90], mientras que para la caolinita se ha encontrado que ocurre a pH 4 y 5 [70].

Debido a la conveniencia de operar los equipos de flotación bajo condiciones alcalinas, se eligió llevar a cabo la operación de flotación a pH mayor a 7, lo que implica la elección de un colector catiónico. En este caso se determinó utilizar el bromuro de hexadeciltrimetil amonio (CTAB).

De los valores de potencial zeta a pH 7, se espera que las burbujas selectivamente atrapen primero las partículas de cristobalita, al observar esta especie mineral valores más negativos de carga superficial. Una vez que el colector cubrió prácticamente en su totalidad las partículas de cristobalita, procederá entonces a asociarse con los sólidos de caolinita. De lo anterior, en la

corriente de concentrado deberán prevalecer la especie cristobalita y en la corriente de desechos o de colas, las partículas de caolinita.

4.5.3 Flotación de la especie caolinita contenida en el mineral de caolín

Con los parámetros de operación determinados en la primera etapa, se realizaron experimentos con la finalidad de establecer la concentración adecuada de colector catiónico (CTAB) para separar la caolinita de la cristobalita.

La Figura 4.35 muestra los resultados de DRX de las muestras colectadas en la corriente de colas en función del contenido de CTAB.

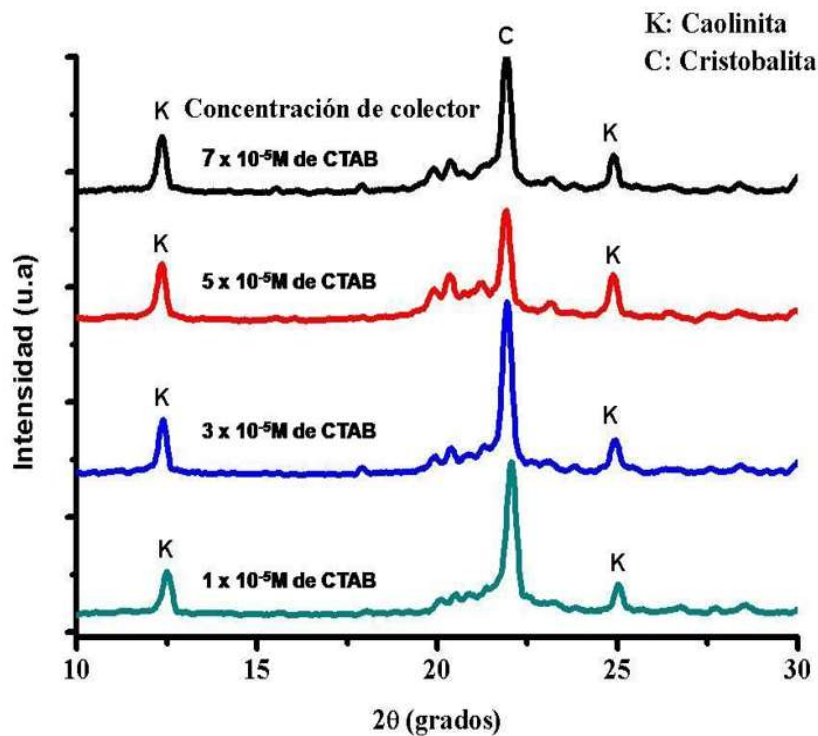


Figura 4.35 Resultados de DRX a las muestras colectadas en la corriente de desechos.

De la Figura 4.35 se observa que la cantidad de caolinita (K) recuperada en la corriente de colas aumenta con la concentración de colector en la pulpa mineral, mientras que el contenido de cristobalita (C) disminuye. Esta tendencia cambia

cuando la concentración de colector es mayor a 5×10^{-5} M y entonces la cantidad de caolinita en la corriente de colas disminuye. En este punto, el colector cubre más partículas de caolinita y se espera incremente su recuperación a través de la corriente de concentrado.

La anterior aseveración se respalda con los resultados del análisis térmico gravimétrico a las mismas muestras de la Figura 4.36 y a las muestras de sólidos de la corriente de alimentación. El análisis de la Figura 4.35 indica que la pérdida en masa total de los sólidos en la corriente de colas es de 11% y de la corriente de alimentación es del 5.7%.

La pérdida de agua estructural de la caolinita pura (13.9%) ocurre en el rango de 400 – 600 °C. Considerando esta información, se estima que el contenido aproximado de caolinita es del 79% en la corriente de desechos y 40% en la alimentación, para el punto experimental correspondiente a la adición de 5×10^{-5} M de colector (CTAB).

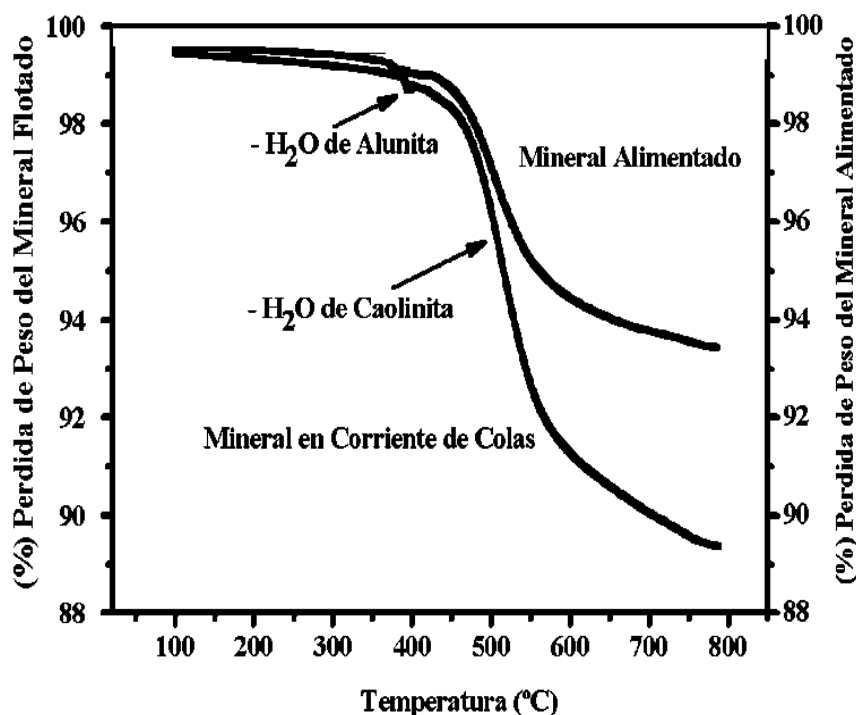


Figura 4.36 Resultados del análisis térmico gravimétrico a las muestras de desechos y alimentación correspondientes a la adición de 5×10^{-5} M de colector catiónico CTAB.

El mismo tratamiento de cuantificación de caolinita se aplicó al resto de los resultados por ATG donde se varió la concentración de colector. La Figura 4.37 muestra las curvas de recuperación de la especie mineral separada, corroborando lo establecido en anteriores párrafos, donde se preveía que en la especie caolinita sería separada y retirada de la columna por la corriente de colas. En la misma se muestra el incremento en la relación de intensidad integrada (RII) de los patrones de difracción de rayos x de las muestras analizadas a las concentraciones de colector determinadas, los cuales son asociados a la recuperación de la especie caolinita en el mineral en la corriente de colas.

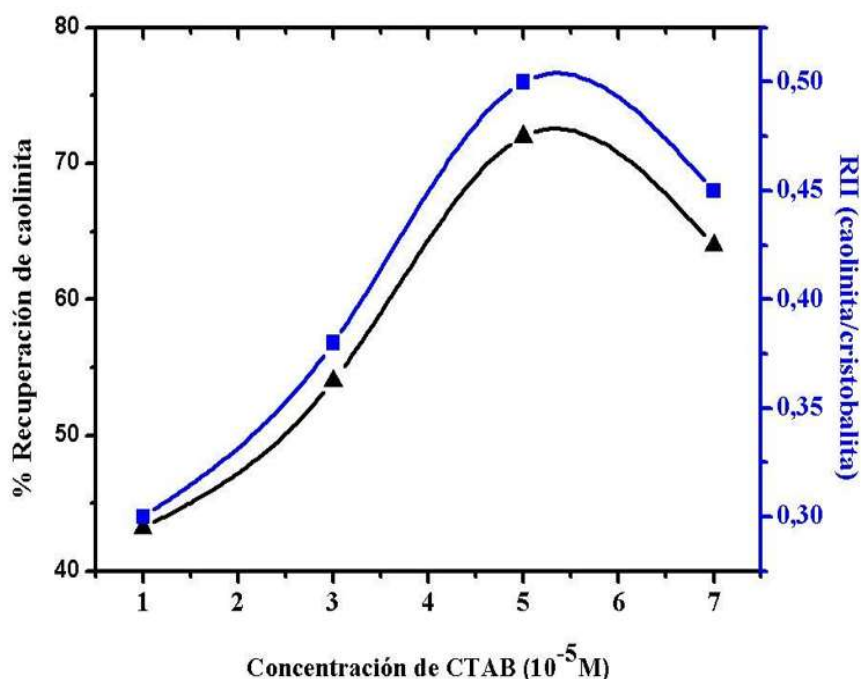


Figura 4.37 Recuperaciones de caolinita al variar la concentración de CTAB; cuantificadas por análisis ATG en las colas y la variación de la relación de intensidad integrada de los patrones de DRX de ambas especies.

De los resultados y discusiones realizadas en los apartados descritos con anterioridad, se puede decir que las características de este mineral, si se comparan con otros depósitos es que los minerales accesorios son tan finos como la caolinita –mineral de interés- y además poseen valores de propiedad

similares lo que hace que este mineral de manera particular, solo puede ser beneficiado de acuerdo a las etapas planteadas en la Figura 4.38. Las condiciones de operación de cada una de ellas han sido abordadas ampliamente. Por lo cual, es necesario considerarlas para poder incrementar la ley de este mineral y por consecuencia la ampliación de las aplicaciones industriales que pudiese tener.

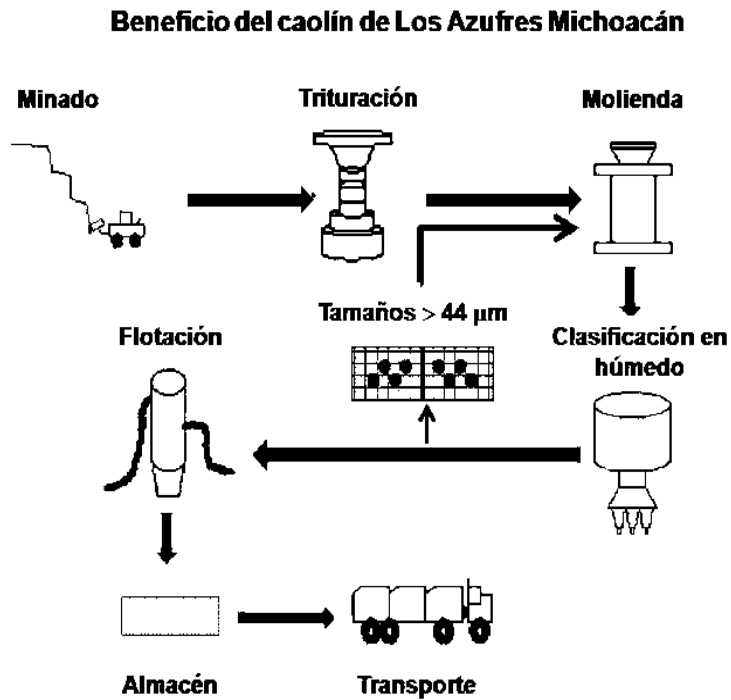


Figura 4.37 Ruta de beneficio del mineral de Los Azufres Michoacán, México.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

5.1 Caracterización

De la caracterización mineralógica, morfológica y física del mineral de caolín de los Azufres, Michoacán, México, para su aplicación industrial se derivan las siguientes conclusiones:

- El caolín está constituido principalmente por cristobalita y caolinita, acompañado de cantidades minoritarias de tridimita, alunita y cuarzo. La morfología se observa en forma clara para las especies minerales contenidas en el caolín: cristales granulares y tabulares que corresponden a las partículas de cristobalita y tridimita respectivamente, con un tamaño en el rango aproximado de 1 a 30 μm . Los cristales subhedrales en forma de placas hexagonales y pseudo-hexagonales de las partículas de la caolinita, se presentan en tamaños menores a 2 μm .
- Los análisis realizados al mineral de caolín (fracción menor a 45 μm), permiten proponer la aplicación de este mineral en la industria del cemento blanco y como relleno en la industria del plástico, debido a las fases alotrópicas de la sílice presentes en el mineral y los bajos contenidos de hierro, titanio y álcalis; además del grado de blancura del mineral, no requiriendo procesos adicionales de beneficio ya que cumple con las especificaciones para tal destino.
- Por otro lado, si se desea elevar la calidad del mineral para destinarlo a alguna otra industria por ejemplo; la industria cerámica, es necesario establecer un proceso de concentración de la especie caolinita. Previamente estudiando los valores de propiedad de las principales especies contenidas en el mineral.

5.2 Liberación

- Por otra parte, la liberación de las partículas contenidas en el caolín comienza a partir de un tamaño de partícula menores a 30 μm , existiendo una tendencia mayor en el grado de liberación a tamaños de partícula menor a 5 μm .
- De los mapeos de silicio y aluminio se puede asociar las diferentes fases presentes y además de la morfología que presentan las especies minerales permiten revelar de manera efectiva el grado de liberación de la caolinita y las fases alotrópicas de la sílice.
- Existe un aumento en el grado de liberación, siendo mayor a tamaños menores a 2 μm ., a estos tamaños se puede liberar las especies obteniéndose un promedio del 85% de especies liberadas.

5.3 Estudio electrocinético

De los resultados experimentales del estudio electrocinético del sistema caolinita-agua, cristobalita-agua, y los anteriores sistemas adicionando KCl, NaCl, CuCl_2 y AlCl_3 , se derivan las siguientes conclusiones:

- Las determinaciones del valor del potencial zeta de los sistemas acuosos arriba mencionados, permiten establecer que se puede manipular el valor del potencial zeta de la caolinita y la cristobalita al adicionar iones en forma de cationes de cobre y aluminio.
- Los minerales de caolinita y cristobalita tienen comportamientos de cambios del potencial zeta similares en presencia de iones de K^+ , Na^+ y cationes de metálicos de Cu^{2+} y Al^{3+} . La valencia del catión tiene el mismo efecto, cuando la valencia del catión se incrementa, el valor del potencial zeta se convierte en más positivo.
- Factores como el pH, la valencia del catión y la fuerza iónica, permiten invertir el signo del valor del potencial zeta. Es decir el pH, el tipo de catión y la valencia del catión son los parámetros más efectivos para invertir el valor del potencial zeta.

5.4 Dispersión del mineral

- De los resultados del análisis por MEB en función del pH, para el mineral de caolín, muestran el grado de la dispersión que presentan las partículas contenidas en el mineral. A pH ácidos se promueve la interacción de las partículas cara-cara, cara-borde y borde-borde. Para pH neutros la interacción es cara-borde y a pH básicos las partículas se dispersan debido al aumento en las fuerzas de repulsión. Coincidiendo los resultados de los valores obtenidos de la medición de potencial zeta donde se observa que los valores máximos se alcanzan a pH altos. De igual forma con los valores del tamaño de partícula.

5.5 Concentración de especies minerales por tamaño de partícula

- El sistema de clasificación por tamaños demostró ser más eficiente en el caso de la clasificación por tamices comparado con el uso del elutriador, debido a la cercanía en valores de densidad de las especies a separar. Esto se atribuye a que el agua permite romper los enlaces por fuerzas de Van Der Waals generados entre las placas de la caolinita e inhibe la formación de agregados masivos con tamaños mayores a $1\mu\text{m}$ y permite obtener una mayor concentración de caolinita en el mineral.
- Las curvas de separabilidad indican que es posible separar alrededor del 85% aproximadamente de la especie caolinita, considerando que la cristobalita se separa a tamaños de partícula mayores a 2 micrómetros.

5.6 Flotación

Del análisis de resultados de la flotación de caolinita de un mineral de caolín, empleando una columna de laboratorio, se derivan las siguientes conclusiones:

- Es posible separar mediante flotación inversa, las especies caolinita y cristobalita utilizando columnas, empleando un colector catiónico (CTAB).
- La recuperación máxima de caolinita (79%) se alcanzó cuando la concentración de CTAB fue de 5×10^{-5} M. La tensión superficial de la pulpa

se fijó en 55 dinas/cm al adicionar 40 ppm de aceite de pino como espumante. La columna se operó bajo régimen continuo alimentando aire comprimido a un flujo volumétrico de 3 l/min ($J_g = 1.3 \text{ cm/s}$).

- Las cantidades de caolinita y cristobalita en las corrientes de colas y concentrado, respectivamente, así como en la corriente de alimentación se estimaron a partir de los resultados del análisis térmico gravimétrico e intensidades integradas en un patrón de difracción de rayos X.

BIBLIOGRAFÍA

1. C. C. Harvey And. H. H. Murray, Industrial Clays In The 21st Century: A Perspective Of Exploration, Pechnology And Utilization, Applied Clay Sci., 11 285-310 (1997).
2. H. H. Murray, Applied Clay Mineralogy Today And Tomorrow, Clay Miner, 34, 39-49 (1999).
3. H. H. Murray, Traditional And New Applications For Kaolins, Smectite And Palygorskite: A General Overview., Applied Clay Sci., 17 207-221 (2000).
4. H. H. Murray, Applied Clay Minerals: Occurrences, Processing And Application Of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, And Common Clays I. Bloomington: Indiana, U.S.A, (2007).
5. Servicio Geológico Mexicano, web.www.sgm.gob.mx.
6. F. Legorreta Y Col., Caracterización Y Separación Gravimétrica De Arenas De Caolín Procedente De Agua Blanca De Iturbide, Hidalgo (México), XIX International Conference On Extractive Metallurgy, Saltillo, Coahuila México. Mayo (2010)
7. V. V. Mikhalev. And A. S. Vlasov, Kaolins For Production Of Sanitary Ceramics, Glass And Ceramics, 63,9 293-297 (2006).
8. E. Kelly G. Y Spottiswood D. J., Introducción al Procesamiento De Minerales. Editorial Limusa, 530(1990).
9. De Sousa Bothelo. Processing A Feldspar Ore By Flotation, In: Proceedings Of XXX IMPC, pp. 637-645(1997).
10. D. Laverde, J. Pedraza, S. Ospina, E. Báez, El Beneficio De Arenas Feldespáticas: Una Solución Para La Industria Cerámica Colombiana. Dyna, 71, 143, pp. 45-54 (2004)
11. F. Medina G. Obtención de Feldespato Mediante Flotación Y Lixiviación. Boletín De La Sociedad Española De Cerámica y Vidrio. 27, pp. 360-375 (1988).
12. M. Cinar, O. Sahbaz, F. Cinar, S. Kelebek. Effect Of Jameson Cell Operating Variables And Design Characteristics On Quartz-Dodecylamine Flotation System. Minerals Engineering 20, pp. 1391-1396 (2007).
13. J.A. Finch. Y G.S. Dobby. Column Flotation. Pergamon Press, Oxford, Inglaterra, pp.10-25 (1990).
14. M.T. Ityokumbol, Maximun Gas Velocity In Column Flotation. Minerals Engineering. 6, 12, pp. 1279-1286(1993).
15. F. J. Tavera, D Colwell, R. Escudero, And J.A. Finch. Estimation Of Gas Hold Up In Froths By Electrical Conductivity: Application Of The Standard Addition Method. Afinidad LVII, No. 486. pp.138 – 142(2000).
16. C. O. Gomez, R. Escudero And J. A. Finch. Determining Equivalent Pore Diameter For Rigid Porous Spargers. Can. J. Chem. Eng., 78. pp. 785–792 (2000).

17. G.S. Dobby and J.A Finch. Estimation of Bubble Diameter In Flotation Columns From Drift Flux Analyses. *Can. Met. Quarterly*, 27 (2), pp. 85-90 (1988)
18. N. Shehu Y E. Spaziani. Separation Of Feldspar From Quartz Using Edta As Modifier. *Minerals Engineering*, 12, 11, pp. 1393-1397 (1999).
19. H. H. Murray. *Applied Clay Mineralogy. Occurrences, Processing And Application Of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, And Common Clays.* pp. 67-76(2007).
20. M. O.Bustamante. "Beneficio Y Flotación De Minerales En Minerales Industriales". Medellín: Instituto De Minerales – Cimex, Facultad De Minas (2002).
21. J. Willis, Mitchell, *Advances In Flotation Technology.* Usa: Society For Mining, Metallurgy, And Exploration, Inc. (Sme) Editado Por Parekh, B.K. Section3(1999).
22. J. Guillen A., S. Bribiesca V. Y R. Escudero G. Caracterización y Evaluación De Un Depósito De Caolín De "Los Azufres" Michoacán, México, Para Su Uso Industrial. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 51. 6, pp. 329-336 (2012).
23. W. M. Carty And C. W. Sinton, *Science Of Whitewares II :The Origins Of Kaolinite-Implications For Utilization,* The American Ceramics Society, Westerville, Ohio, pp. 3-12 (2000).
24. V.I. Smirnov. *Geología De Yacimientos Minerales.* Editorial Mir, Moscú, pp 654. (1982).
25. L.A. Diaz Rodriguez, R. Torrecillas, *Arcillas Cerámicas: Una Revisión De Sus Distintos Tipos, Significados Y Aplicaciones,* Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio 41, 5, pp. 459-470 (2002).
26. C.M. Bristow. *World Kaolins: Genesis, Exploitation, and Application.* *Industrial Minerals*, 7, pp. 45-59 (1987).
27. J. Hemley, J. y W. Jones R.. *Chemical Aspects Of Hydrothermal Alteration With Emphasis On Hydrogen Metasomatism.* *Economic Geology*, 64, pp. 538-569 (1964).
28. IGME. *Estudio de Exploración y Caracterización De Las Cuencas Terciario-Cuaternarias De Galicia (1ª Fase).* Fondo Documental Del Instituto Geológico y Minero De España. Informe Inédito (1984).
29. IGME. *Estudio de Caracterización y Aplicación De Las Arcillas De Siete Cuencas Terciario-Cuaternarias De Galicia.* Fondo Documental Del Instituto Geológico y Minero De España. Informe Inédito (1986).
30. W. M. Carty And C. W. Sinton, *Science Of Whitewares II :The Origins Of Kaolinite-Implications For Utilization,* The American Ceramics Society, Westerville, Ohio, pp. 3-12 (2000).
31. J. Robles, "Tesis", *Geología Y Alteración Hidrotermal Del Modulo; Maritaro, Zona Norte Del Campo Geotérmico De Los Azufres, Michoacán.* UNAM, México D.F. (1987).
32. R. Quintana. P., S. Bribiesca. V., V. H. Garduño., "Caracterización Mineralógica De Los Caolines Del Yacimiento Los Azufres Del Estado De Michoacán, México", *Revista Minería Y Geología*, Vol. VXi, No. 3, pp.32-42 (1999).

33. R.F Hanson., R. Samora and W.D Keller. Nacrite, Dickite And Kaolinite In One Deposit In Nayarit, Mexico. *Clays Clay Miner.*, 29. pp. 451-45 (1981).
34. Diccionario Enciclopédico Hispano-Americano.- Tomo XVII pp. 83.
35. J. Konta. Application of Theoretical Knowledge Of Sedimentology To Industrial Washing Of Kaolins. Proc. 8th Int. Kaolin Symposium And Meeting On Alunite, Madrid-Rome, K-10, 1-8. (1977).
36. F. Dimanche, A. Rassel, P. Tarte and J. Thorez. The Kaolins: Mineralogy, Deposits, Uses. *Minerals Sci. Engng.*, 6, No4, 184-205. (1974)
37. W.E. Hauth, *Cristal Chemistry Of Ceramics*, American Ceramic Society Bulletin, Vol. 30, No. 4, pp.140 (1951).
38. Grim R.E. *Applied Clay Minerals*, Mcgraw-Hill, New York, pp.422 (1962)
39. B. Ferrari, R. Moreno Y F.F. Lange. Comportamiento Coloidal De Un Caolín Deshidratado, *Boletín De La Sociedad Española De Cerámica y Vidrio*. Vol. 39 Núm. 2 Marzo-Abril (2000).
40. W. M. Carty And C. W. Sinton, *Science Of Whitewares II : Processing Kaolins And Ball Clays For Ceramic Markets*, The American Ceramics Society, Westerville, Ohio, pp. 3-12 (2000).
41. J.M. Arzola, J. Castro And L. Fuentes, "Análisis De Liberación De Caolinita-Sílice A Partir De Imágenes Obtenidas En Meb Con Mapeos De Aluminio Y Silicio", *Revista Mexicana De Física*, 50 Suplemento I, pp. 46-48. (2004)
42. R. Lastra, *Análisis De Imágenes Aplicado A Metalurgia Y Procesamiento De Minerales*, Natural ResourcesCanada, CANMET – Mmsl 555 Booth St. Ottawa, Ontario, Canada. (2008).
43. R. Lastra, J.M.D. Wilson Y L.J. Cabri, *Trans. Inst. Min. Metall. (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall.)*, Canada, pp. 75-84. (1999).
44. R. Castroviejo, E. Berrezueta Y R. Lastra. *Miner. Metall. Process. J.* 19 (2002.)102-109.
45. A. Romero, S. Flores. *Análisis Granulométrico Para La Producción Industrial Del Cobre A Partir De La Calcopirita*. *Industrial Data*, Vol. 12, Núm. 2, Julio-Diciembre, pp. 21-26. (2009).
46. B. Lorne, F. Perrier, AndJ. Avouac. Streaming Potential Measurements 1. Properties Of The Electrical Double Layer From Crushed Rock Samples, *J. Geophys. Res.* 104, 17857–17877 (1999).
47. L. West And D. Stewart. Effect of Zeta Potential on Soil Electrokinesis, In *The Proc. Of Geoenvironment*, Asce, Boulder, Co, pp. 535–1549, (2000).
48. Y. Yeliz and K. Abidin. Zeta Potencial of Kaolinite in The Presence of Alkali, Alkaline Eart And Hydrolysable Metal Ions, *Water Air Soil Pollut.* 145, 155-168 (2003).
49. M. Reyes. Cinética De Separación De Cu (II) Por Técnicas De Flotación Iónica, En *Celdas Con Dispersores Flexibles*. *Revista De Metalurgia*, 46(2) pp. 109-120 (2010).

50. F.Doyle, Int. J. Miner. Process, (72), pp. 387-399(2003).
51. M., C., Et Al., Effect Of Jameson Cell Operating Variables And Design Characteristics On Quartz-Dodecylamine Flotation System. Minerals Engineering, (20): P. 1391-1396.(2007).
52. F.J.Tavera, Flotación De Ni-Deta En Medios Acuicos: Aplicación De Columnas De Flotación. Afinidad,.LVII(490): P. 415-423.(2000).
53. M.T. Ityokumbol. Maximun Gas Velocity in Column Flotation. Minerals Engineering. 6, 12, pp. 1279-1286 (1993).
54. A., F.J. And D.G. S., Column Flotation, P. Press, Editor, Oxford First Edition, (1990).
55. R. Escudero. Tópicos Selectos De Metalurgia Extractiva, Notas de Curso, Editor, IIM: Morelia México(2008).
56. D.Lelinski. Analysis Of The Residence Time Distribution In Large Flotation Machines. Minerals Engineering. 15: pp. 499 -505(2002).
57. R.Escudero. Determining Equivalent Pore Diameter For Rigid Porous Spargers. The Canadian Journal Of Chemical Engineering. 78: pp. 785 - 792(2000).
58. F. J. Tavera, R. Escudero, C.O. GomezAnd J.A. Finch. Gas Hold-Up In Flotation Column: Laboratory Measurements. Int. J. Miner Process,. 61 pp. 23-40(2001).
59. S. M.Zhao. Flotation Of Quartz Using N-(2-Aminoethyl)-Octadecanamide As Collector. Journal Of Central South University Of Technology. 10(4) pp. 329-332 (2003).
60. J.Guillen., M.L.Sandra B. V. R.Escudero. G. X Congreso Nacional De Microscopía-Morelia. Estudio por MEB de la Agregación y Dispersión de la Caolinita en Medios Acuicos, A.M.D.M. A.C., Editor: Morelia Michoacan, Mexico(2010).
61. M. Jordán, M., T. Sanfeliu, C de la Fuente. Firing Transformations of Tertiary Clays Used in The Manufacturing of Ceramic Tile Bodies. Appl. Clay Sci., 20, pp. 87-95(2001).
62. T. Sanfeliu, C. De La Fuente, S. Martine., J. Queralt. Materias Primas y Recursos Naturales de Castellón. Yacimientos de Arcillas de Interés Cerámico. Veliuny Ricerche Montanar Editore. (1987).
63. E. Galan Y J. Espinosa, El Caolín En España: Características, Identificación y Ensayos Cerámicos. Madrid, (1974).
64. F. H. Chung and D. Smith. Industrial Applications Of X-Ray Diffraction. Marcel Dekker, New York, 398.(2000).
65. R. Jenkins And R. L. Snyder. Introduction to X-Ray Powder Diffractometry. Wiley, New York, pp. 373-375(1996).
66. Y. Marina V., V. Gómez V. Caracterización Espectroscópica, Química y Morfológica y Propiedades Superficiales de una Morntmorillonita Mexicana. Revista Mexicana De Ciencias Geológicas, Vol. 25, Num.1, pp. 135-114(2008).
67. Zhang Xiao-Ping, Hu Yue-Hua, Liu Run-Qing. Hydrophobic Aggregation Of Ultrafine Kaolinite, J. Cent. South Univ. Technol. 15: 368-372(2008).

68. R. Greenwood, B. Lapčikova. The Zeta Potential of Kaolin Suspensions Measured by Electrophoresis And Electroacoustics, Institute Of Chemistry, Slovak Academy Of Sciences Chem. Pap. 61 (2) pp. 83—92(2007).
69. Z. Sadowski. Study on Hydrophobic Aggregation of Calcite Aqueous Suspensions. Powder Technol, 80(2), pp. 93-94(1994).
70. Y. Yukselen, A. Kaya. Zeta Potential of Kaolinite In The Presence Of Alkali, Alkaline Earth And Hydrolyzable Metal Ions. Water Air Soil Pollut 145(1):155—168(2003).
71. M. Kosmulski, P. Dahlsten. High Ionic Strength Electrokinetics of Clay Minerals. Coll Surf A Pyhsicochem Eng Asp 291:212(2006)
72. J. B. Baldo, W. N. Dos Santos. Phase Transitions and Their Effects on The Thermal Diffusivity Behaviour Of Some SiO₂ Polymorphs, Cerâmica, 48, 307, 172-176 (2002).
73. Y. B. Chiang, D.P. Kingery, W.D., Physical Ceramics: Principles For Ceramic Science And Engineering: J. Wiley (1997).
74. G. S. Maslennikova, N. Solodkaya, M. Shamrikov, Use Of Kaolins From Different Deposits In The Production Of Fine Ceramics, Glass And Ceramics, 61, 7, pp. 257-266 (2004).
75. M. T. Makhsudova, Casting Properties Of Slips Made From Tankerissk Clays Containing A Large Amount Of Chlorides, StekloKeram, 5, pp. 20-22(1977).
76. F. Vázquez, L.M. Torres, L. L. Garza, A. Martínez Y W. López, Caracterización Por Xanes, Análisis Mineralógico Y Aplicación Industrial De Un Depósito De Caolín De México, Materiales De Construcción, 59 ,294, pp. 113-121 (2009).
77. E. Ramos y Col., Caracterización De Arcillas Del Estado De Guanajuato Y Su Potencial Aplicación En Cerámica, Acta Universitaria, Universidad De Guanajuato, Guanajuato, México, 12, 1, pp. 23-30 (2002).
78. L.A. Diaz Rodriguez, R. Torrecillas, Arcillas Cerámicas: Una Revisión De Sus Distintos Tipos, Significados Y Aplicaciones, Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio 41, 5, 459-470 (2002).
79. A. A. A.-S. Y L. X. Rong, Characterization And Evaluation Of Alga Of Kaolin Deposits Of Yemen For Industrial Application, American J. Of Engineering And Applied Sciences 2, 2 pp. 292-296 (2009).
80. W. D. Callister, Introducción A La Ciencia E Ingeniería De Los Materiales I. Barcelona, España, (2007).
81. S. A. Siradz, Mineralogy And Chemistry Of Red Soils Of Indonesia, Tesis Doctoral, Faculty Of Agriculture, The University Of Western Australia, (2000).
82. J. B. Baldo, W. N. Dos Santos, Phase Transitions And Their Effects On The Thermal Diffusivity Behaviour Of Some SiO₂ Polymorphs, Cerâmica, 48, 307, 172-176 (2002).
83. Y. B. Chiang, D.P. Kingery, W.D., Physical Ceramics: Principles For Ceramic Science And Engineering: J. Wiley (1997).
84. G. P. Souza, R. Sanchez, J. N. F. De Holanda, Characteristics And Physicalmechanical Properties Of Fired Kaolinitic Materials, Cerâmica 48, 306, pp. 102 - 107 (2002).

85. R. L. Frost Y D. L. Wain. A Thermogravimetric and Infrared Emission Spectroscopic Study Of Alunite, *Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry*, 91, 1, pp. 267-274 (2008).
86. J. Torres, R. Mejia, Influencia De La Composición Mineralógica De Los Caolines Sobre El Desempeño De Morteros Adicionados Con Mk , *Rev. Latin am. Metal. Mat.*, 74, 153, pp. 61-67 (2007).
87. N. P. Cheremisinoff, *Handbook Of Ceramics And Composites: Synthesis And Properties 1*. New York (1990).
88. Pérez Ayala Y Col., Beneficio De Una Arcilla Caolinítica De La Región De Barichara (Santander) Para La Fabricación De Refractarios, *Dyna*, 164,
89. F. J. Tavera, I Paola C., R. Escudero. True Viscosity And Drift Flux Analysis. *Revista De Química Teórica Y Aplicada, Afinidad*. 62, 517, pp. 211-216.(2005).
90. P. Johnson A. Comparison Of Streaming And Microelectrophoresis Methods For Obtaining The Zeta Potential Of Granular Porous Media Surfaces. *J. Coll. Interface Sci.* 209, 264–267, (1999).