

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL
VALPARAÍSO – CHILE



**DESARROLLO Y VALIDACIÓN EXPERIMENTAL DE
TECNOLOGÍA DE FLOTACIÓN DE PARTÍCULAS
FINAS ASISTIDA POR MICROESFERAS DE VIDRIO
HUECAS HIDROFOBIZADAS**

Tesis presentada por
SEBASTIÁN IGNACIO ARRIAGADA GALLEGOS

Como requisito parcial para optar al título de:
INGENIERO CIVIL QUÍMICO
Y como requisito parcial para optar al grado académico de:
MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA QUÍMICA

Profesor guía: Dr. CLAUDIO ACUÑA PEREZ
Profesor correferente: Dr. MARCO VERA ROMÁN
Profesor correferente externo: Dr. WILLY KRACHT GAJARDO

NOVIEMBRE, 2018

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero expresar mi gratitud a quienes han apoyado la realización de este proyecto de tesis. A la Universidad Técnica Federico Santa María, quién financió este trabajo mediante su programa de proyectos multidisciplinarios. También a las empresas patrocinadoras, 3M y Minera San Pedro, por su gran apoyo en la gestión de materiales, análisis e información.

Quisiera agradecer profundamente a mis padres, José y Lucía, por el su esfuerzo, paciencia, ternura y sabiduría con la que me han amado y guiado. Todo lo bueno que hay en mí es legado de ustedes. También quiero agradecer a Macarena, quién me ha enseñado que una hermana es un tesoro. Gracias a mis tíos y primos, que cada vez que los veo logro conocer lo que significa tener una familia. El apoyo de todos ustedes ha sido un pilar fundamental en mi vida.

A Francisca, mi fiel compañera, en quién he descubierto el sentido de amar y ser amado. Muchas gracias por estar siempre a mi lado, en la alegría y en la tristeza, y por creer siempre en mí. La vida junto a ti es un placer.

También quisiera agradecer a mis amigos de la vida: Eduardo, Matías, Carlos, Nicolás, Tomás y Pablo. Cada una de las historias y aventuras que hemos vivido juntos han sido inolvidables. Gracias por las risas, la compañía y el cariño sincero que siempre me han regalado.

A mis amigos y compañeros de universidad: Gerald, Karina, Matías, Lisette, Constanza, Camila, Melissa, Andrés, Diego, Elías, Pedro, y muchos otros. Todos son personas talentosas y admirables, y me enorgullece haber compartido este proceso de formación con ustedes.

Quiero agradecer especialmente a mis profesores, Claudio y Marco; quienes han sido una verdadera fuente de inspiración y quienes han confiado siempre en mí. Muchas gracias por su amistad, apoyo incondicional y disposición a ayudarme. Gracias por todas sus enseñanzas, no sólo en lo académico, sino también en lo personal.

Finalmente, quiero agradecer a Dios, en quién mi alma encuentra descanso, alivio y fortaleza.

RESUMEN

La recuperación de minerales valiosos en flotación depende de muchos factores. Dentro de ellos se encuentra el tamaño de partícula, donde los finos ($< 20 \text{ } [\mu\text{m}]$) no pueden ser colectados eficientemente debido a que estos presentan una baja probabilidad de colisión (P_c) con burbujas de tamaño estándar ($\sim 1.0 \text{ [mm]}$). Esta condición es un problema no resuelto en las plantas de flotación e implica una pérdida irreversible de material valioso descartado en los relaves. En este contexto, se desarrolló y validó una nueva tecnología para la recuperación de partículas finas en el proceso de flotación, basada en el uso de microesferas de vidrio huecas hidrofobizadas (MVHH) como medio de transporte selectivo de partículas finas hidrofóbicas.

Para ello, se desarrolló un nuevo modelo de P_c con factor inercial, i.e., un modelo que considera los efectos inerciales de las partículas mediante la inclusión del número de Stokes. Empleando el nuevo modelo, se determinó que, para el caso de los finos, P_c puede ser incrementada mediante el uso de un medio de transporte de partículas con un tamaño de $30\text{-}50 \text{ } [\mu\text{m}]$ y una densidad de $400\text{-}2000 \text{ [kg/m}^3\text{]}$; características físicas que coinciden con un producto comercial conocido como “microesfera de vidrio hueca”. El estudio anterior no requirió del análisis de la probabilidad de adhesión (P_a), la que es $\sim 100\%$ para el caso de partículas finas hidrofóbicas.

Dado que las microesferas de vidrio son hidrofílicas (i.e., P_a es $\sim 0\%$), se desarrolló un método para la hidrofobización de dichas microesferas, permitiendo que partículas hidrofóbicas se adhieran a su superficie. Mediante pruebas con grafito ($13 [\mu\text{m}]$) disperso en agua, se observó que las MVHH pueden coleccionar partículas finas hidrofóbicas.

Se realizaron dos experimentos para determinar el impacto de las MVHH en la flotación de partículas finas. El primero consistió en pruebas cinéticas de flotación en columna de 2 [L] utilizando grafito fino ($100\% \text{ -}400\#$, P_{50} de $13 \text{ } [\mu\text{m}]$). Los resultados experimentales mostraron que el uso de MVHH provocó un aumento promedio de 1.3 veces en el valor de la constante cinética de flotación (k , ajustada por un modelo cinético de primer orden). Además, se demostró teóricamente que el efecto anterior es una consecuencia de un incremento en P_c .

El segundo experimento consistió en pruebas estándar de flotación en una celda mecánica EDEMET de 2.7 [L] , utilizando mineral de cobre finamente molido (ley de cabeza de 1.1% de Cu, P_{80} de $14 \text{ } [\mu\text{m}]$). Los resultados de las pruebas (realizadas en triplicado) evidenciaron que la adición de MVHH produjo un incremento de 1.4 veces en el valor de la constante cinética de flotación, mientras que la recuperación máxima incrementó de $64 \pm 3\%$ (sin MVHH) a $90 \pm 4\%$ (con MVHH). Además, se observó que el uso de MVHH desplazó la curva ley-recuperación y en la curva de selectividad de minerales. En particular, el *trade-off* óptimo de la operación incrementó de 84% a 93% en recuperación y de 15% a 26% en ley acumulada de Cu en el concentrado. Finalmente, la flotación asistida por MVHH no requirió adición de espumante.

De este trabajo emergen tres contribuciones: (i) un nuevo modelo de P_c que considera los efectos inerciales de las partículas, (ii) una metodología para la hidrofobización de microesferas de vidrio huecas, (iii) la validación experimental de una nueva tecnología para la recuperación de partículas finas, basada en utilizar MVHH para incrementar el tamaño aparente de partícula mediante la formación de un agregado partícula-MVHH.

ABSTRACT

The recovery of valuable minerals in the flotation process depends on many factors, being one of them the particle size. Fine particles ($< 20 \text{ } [\mu\text{m}]$) cannot be collected efficiently due to a low probability of collision (P_c) with air bubbles of standard size ($\sim 1.0 \text{ [mm]}$). This condition is an unsolved problem in flotation plants, and it implies irreversible valuable mineral losses (discarded in the process tailings). In this context, a new technology to recover fine particles in the flotation process was developed and validated. The technology is based on using hydrophobized glass bubbles (HGB) as selective transport media of fine, hydrophobic particles.

To achieve this goal, a new inertial-factor model of P_c was developed, i.e., a model that considers the particle inertial effects by including the Stokes number. Based on the new model, it was determined that P_c for fine particles can be increased using a particle transport media of $30\text{--}50 \text{ } [\mu\text{m}]$ and $400\text{--}2000 \text{ [kg/m}^3\text{]}$ of size and density, respectively. These properties match those of a commercial product known as “glass bubbles”. The previous study did not consider the probability of adhesion (P_a), which is $\sim 100\%$ for fine, hydrophobic particles.

Since glass bubbles are hydrophilic (i.e., P_a is $\sim 0\%$), a methodology to hydrophobize this product was developed, allowing the adhesion of hydrophobic particles to the glass bubble surface. By means of an experiment using graphite ($13 \text{ } [\mu\text{m}]$) dispersed in water, it was observed that HGB can collect hydrophobic, fine particles.

Two experiments were conducted to evaluate the effect of HGB on the flotation response of fine particles. The first one consisted of kinetics flotation tests in a 2 [L] laboratory flotation column, using fine graphite ($100\% \text{ -}400\#$, P_{50} of $13 \text{ } [\mu\text{m}]$). The experimental results showed that adding HGB increased the flotation kinetics constant 1.3 times in average (considering a first order kinetics model fitted to experimental data). In addition, it was theoretically demonstrated that the previous effect was related to an increase in P_c .

The second experiment consisted of standard batch flotation tests in a 2.7 [L] EDEMET mechanical flotation cell, using a finely ground copper ore (1.1% of Cu grade, P_{80} of $14 \text{ } [\mu\text{m}]$). The experiments were conducted in triplicate. The results provided experimental evidence that adding HGB increased the flotation kinetics constant in 1.4 times, while the maximum attainable recovery rose from $64 \pm 3\%$ (without HGB) up to $90 \pm 4\%$ (with HGB). Furthermore, the experimental results showed that using HGB shifted the grade-recovery curve and the mineral selectivity curve. In particular, the optimal trade-off of the operation increased from 84% up to 93% in recovery and from 15% to 26% in the concentrate cumulative grade of Cu. Finally, the flotation assisted by HGB did not require frother addition.

From this work, three contribution to knowledge emerge: (i) a new model of P_c , which does consider particle inertial effects, (ii) a methodology to hydrophobize glass bubbles, and (iii) the experimental validation of a new technology to recover fine particles, based on using HGB to promote a particle size enlargement through generating a particle-HGB aggregate.

ÍNDICE DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	ii
RESUMEN	iii
ABSTRACT	iv
ÍNDICE DE CONTENIDO	v
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE TABLAS	xii
NOMENCLATURA	xiii
CAPÍTULO 1: Introducción y planteamiento del problema.....	1
1.1. Hipótesis de la Tesis.....	4
1.2. Objetivos de la Tesis	4
1.3. Alcances de la Tesis	5
1.4. Estructura de la Tesis	6
CAPÍTULO 2: Impacto del tamaño de partícula en flotación y alternativas para la recuperación de partículas finas	8
2.1. Antecedentes de la pérdida de partículas finas en flotación.....	9
2.2. Alternativas tecnológicas para la recuperación de material fino.....	15
2.2.1. Control del arrastre hidráulico mediante espumante	16
2.2.2. Uso de microburbujas.....	17
2.2.3. Celdas de flotación con diferentes condiciones hidrodinámicas	21
2.2.4. Aglomeración selectiva de partículas.....	23
2.3. Conclusiones	26
CAPÍTULO 3: Desarrollo de un modelo fenomenológico de colisión partícula - burbuja..	28
3.1. Revisión de modelos de probabilidad de colisión partícula - burbuja.....	29
3.2. Desarrollo de un nuevo modelo para la probabilidad de colisión partícula - burbuja.....	35
3.3. Validación del modelo	38
3.4. Evaluación de teórica de un medio de transporte para la recuperación de partículas finas....	40
3.5. Microesferas de vidrio huecas como medio de transporte de partículas finas.	45
3.6. Conclusiones	48

CAPÍTULO 4: Desarrollo de la metodología para la hidrofobización de la microesfera de vidrio hueca	50
4.1. Principios de la hidrofobización de la sílice.....	50
4.1.1. Esterificación de la superficie de la sílice	51
4.1.2. Relación entre el largo de la cadena alifática y el grado de hidrofobicidad	52
4.2. Mecanismo de formación del agregado partícula-MVHH	54
4.3. Metodología para la hidrofobización de microesferas de vidrio huecas	56
4.4. Prueba de concepto de la tecnología	58
4.5. Resultados: Efecto de la hidrofobización de las microesferas de vidrio	58
4.6. Conclusiones	60
CAPÍTULO 5: Evaluación experimental de microesferas hidrofobizadas en la flotación de grafito	61
5.1. Grafito como material de propiedades controladas	61
5.2. Técnica de medición basada en intensidad de luz y procesamiento de imágenes	62
5.3. Pruebas cinéticas de flotación en columna.....	63
5.4. Resultados y modelación cinética del efecto de las microesferas hidrofobizadas como medio de transporte de finos	66
5.5. Conclusiones	69
CAPÍTULO 6: Evaluación experimental de microesferas hidrofobizadas en la flotación de un mineral de planta concentradora.....	71
6.1. Caracterización del mineral a utilizar.....	71
6.1.1. Propiedades generales del mineral	71
6.1.2. Cinética de molienda	71
6.2. Pruebas estándar de flotación batch	75
6.3. Resultados: Efecto de las microesferas de vidrio huecas hidrofobizadas en el requerimiento de espumante.....	77
6.4. Resultados: Efecto de las microesferas de vidrio huecas hidrofobizadas en la cinética de flotación.....	79
6.5. Resultados: Efecto de las microesferas de vidrio huecas hidrofobizadas en la curva Ley - Recuperación.....	84
6.6. Resultados: Efecto de las microesferas de vidrio huecas hidrofobizadas en la curva de separación.....	88
6.7. Resultados: Efecto de las microesferas de vidrio huecas hidrofobizadas en la curva de selectividad de minerales.	90
6.8. Conclusiones	91

CAPÍTULO 7: Conclusiones, contribuciones y recomendaciones	94
7.1. Conclusiones	94
7.2. Contribuciones al conocimiento	98
7.3. Recomendaciones y trabajo futuro.	99
REFERENCIAS	101
ANEXO A: Tablas, gráficos, figuras y ecuaciones para cálculos.....	112
Anexo A.1: Criterios para la evaluación de resultados de pruebas cinéticas de flotación.	112
Anexo A.2: Modelación de la probabilidad de colisión partícula-burbuja.	116
Anexo A.3: Estudio de las propiedades físicas del medio de transporte en la densidad del agregado, área superficial específica y probabilidad de colisión.	118
Anexo A.4: Grado de esterificación a diferentes condiciones de reacción	119
Anexo A.5: Cálculo del balance lipofílico-hidrofílico (HLB) para establecer nivel de hidrofobicidad a partir de la estructura molecular del surfactante	120
Anexo A.6: Estimación de tamaño de partícula mediante ensayo de sedimentación.....	121
Anexo A.7: Estimación del tamaño del agregado partícula-medio de transporte (MVHH) a partir de datos experimentales de cinética de flotación.	122
ANEXO B: Modelación en software Comsol Multiphysics	124
ANEXO C: Especificación de materiales y equipos	126
Anexo C.1: Especificación de microesferas de vidrio huecas.....	126
Anexo C.2: Especificación de sistema de flotación en columna de laboratorio.....	126
Anexo C.3: Especificación de sistema de flotación en celda mecánica de laboratorio.....	128
ANEXO D: Resultados experimentales	129
Anexo D.1: Resultados de simulación fluidodinámica en Comsol Multiphysics	129
Anexo D.2: Ensayo de sedimentación con grafito	131
Anexo D.3: Resultados experimentales de cinética de molienda.....	132
Anexo D.4: Pruebas de flotación batch con mineral de cobre.	137
Anexo D.5: Estimación del tamaño del agregado partícula-MVHH en pruebas de flotación con mineral de planta concentradora.....	138

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Recuperación en función del tamaño de partícula para algunas plantas de flotación.....	2
Figura 2.1: Recuperación acumulada de plomo en función del tamaño de partícula, obtenida en el circuito de flotación rougher de Broken Hill South Ltd.....	9
Figura 2.2: Comparación de curvas de recuperación en función del tamaño de partícula, para diferentes especies mineralógicas y para la flotación de zinc en diferentes escalas de operación.....	10
Figura 2.3: Resultados de recuperación de calcopirita en pruebas flotación batch en función del tamaño de partícula, para distintas condiciones de operación.	11
Figura 2.4: Recuperación en función del tamaño de partícula para tres especies mineralógicas, obtenidas en pruebas de flotación columnar a escala piloto.....	11
Figura 2.5: Comparación de la deflexión de partículas gruesas y finas frente a una burbuja ascendente en un sistema contracorriente.....	13
Figura 2.6: Variación de la constante cinética de flotación con el tamaño de partícula, obtenidas en pruebas de flotación batch de diversos sulfuros con exceso de colector.....	14
Figura 2.7: Efecto del tipo de espumante en la curva ley-recuperación de un mineral sintético	16
Figura 2.8: Comparación de distribuciones de tamaño de partícula y de tamaño de burbuja típicas de una flotación rougher de sulfuros de cobre en celda mecánica.....	17
Figura 2.9: Comparación de distribuciones de tamaño de partícula y de tamaño de burbuja típicas de una flotación cleaner de zinc en columna.	18
Figura 2.10: Comparación de curvas de Ley-Recuperación para pruebas de flotación estándar y flotación con aire disuelto.	20
Figura 2.11: Esquema de una columna de flotación (sistema contracorriente).....	21
Figura 2.12: Esquema de una celda Jameson de flotación.	22
Figura 2.13: Representación esquemática del proceso de coagulación.....	24
Figura 2.14: Representación esquemática del proceso de floculación.	24
Figura 2.15: Aumento en la recuperación por clase de tamaño al utilizar un 10% en peso de PMH.....	25
Figura 2.16: Cinética de flotación de partículas de carbón -25[μm], sin PMH y con un 10% en peso de PMH.	25
Figura 3.1: Representación de un medio de transporte de partículas finas.	29
Figura 3.2: Ejemplo de líneas de flujo y representación del fenómeno de colisión partícula-burbuja...	30
Figura 3.3: Ejemplo de perfil de velocidad de líquido obtenido en simulación CFD en software Comsol Multiphysics.....	32
Figura 3.4: Ejemplo de trayectoria de partícula obtenida en simulación CFD en software Comsol Multiphysics.....	33

Figura 3.5: Resultados de simulaciones CFD y comparación con modelos de probabilidad de colisión partícula-burbuja.	33
Figura 3.6: Valores de probabilidad de colisión partícula-burbuja para distintas condiciones de simulación CFD, considerando una razón D_p/D_b constante de 1/35.	34
Figura 3.7: Ajuste del nuevo modelo de P_c a los datos de probabilidad de colisión obtenidos mediante simulación CFD.	36
Figura 3.8: Comparación entre los valores de P_c obtenidos mediante simulación CFD y mediante estimación con modelos.	37
Figura 3.9: Comparación de los residuos generados por diversos modelos de probabilidad de colisión respecto de los valores obtenidos mediante la simulación CFD.	37
Figura 3.10: Comparación entre la probabilidad de colisión obtenida experimentalmente y la determinada mediante el nuevo modelo, para diferentes tamaños de partícula y burbuja.	39
Figura 3.11: Comparación entre valores de P_c experimentales y valores de P_c estimados con el nuevo modelo.	39
Figura 3.12: Probabilidad de colisión en función del tamaño de partícula para algunos minerales.	40
Figura 3.13: Representación de un proceso de recuperación de finos asistido por un medio de transporte de partículas.	41
Figura 3.14: Efecto del tamaño y de la densidad del medio de transporte en la densidad del agregado partícula-medio de transporte y en el área superficial específica del medio de transporte.	43
Figura 3.15: Probabilidad de colisión del agregado partícula-medio de transporte en función del tamaño, para diferentes densidades del medio de transporte.	44
Figura 3.16: Microesferas de vidrio huecas a granel, suspendidas en agua y vistas al microscopio con luz de fondo.	45
Figura 3.17: Probabilidad de colisión partícula-microesfera de vidrio hueca, para diferentes tamaños de microesfera.	46
Figura 3.18: Comparación de los perfiles de velocidad del líquido generados alrededor de una burbuja de 1.5 [mm] y una microesfera de vidrio hueca de 45 [μ m].	47
Figura 4.1: Esquema de la reacción de esterificación de la sílice con alcoholes.	52
Figura 4.2: Escala ilustrativa del parámetro HLB con ejemplos de espumantes comunes.	53
Figura 4.3: Efecto de la estructura y peso molecular del alcohol en el ángulo de contacto de la sílice hidrofobizada.	53
Figura 4.4: Representación del mecanismo para la formación del agregado partícula-MVHH.	54
Figura 4.5: Sistema para la hidrofobización de microesferas de vidrio huecas.	57
Figura 4.6: Resultados de la prueba de concepto para los escenarios sin microesferas, con microesferas sin hidrofobizar y con microesferas hidrofobizadas.	59
Figura 5.1: Ejemplo de obtención de un histograma de intensidad de color a partir de una imagen.	63

Figura 5.2: Diagrama del sistema de flotación columnar y operación de las pruebas cinéticas de flotación con grafito.	64
Figura 5.3: Diagrama de una columna de flotación con recirculación de pulpa para pruebas de flotación batch.	65
Figura 5.4: Efecto de las microesferas de vidrio huecas (sin hidrofobizar e hidrofobizadas) sobre la cinética de flotación de grafito, para $J_g = 0.5$ [cm/s].	66
Figura 5.5: Efecto de las microesferas de vidrio huecas (sin hidrofobizar e hidrofobizadas) sobre la cinética de flotación de grafito, para $J_g = 1.0$ [cm/s].	66
Figura 5.6: Efecto de las microesferas de vidrio huecas (sin hidrofobizar e hidrofobizadas) sobre la cinética de flotación de grafito, para $J_g = 1.5$ [cm/s].	67
Figura 5.7: Efecto del uso de microesferas (con y sin hidrofobizar) en el valor de la constante cinética de flotación de grafito.	68
Figura 6.1: Cinética de molienda para el acondicionamiento del tamaño de partícula del mineral a usar en las pruebas de flotación batch.....	72
Figura 6.2: Distribuciones de tamaño de partícula de diferentes muestras de mineral de cobre.....	73
Figura 6.3: Diagrama del sistema de flotación en celda mecánica y operación de las pruebas de flotación batch con mineral de cobre.....	76
Figura 6.4: Evolución de la espuma en prueba de flotación con MVHH y espumante.....	77
Figura 6.5: Comparación de espumas en pruebas de flotación con MVHH a 10 [s] de iniciado el experimento, con espumante y sin espumante.	78
Figura 6.6: Comparación de espumas generadas al emplear microesferas de vidrio sin hidrofobizar y espumante y al emplear sólo MVHH en ausencia de espumante.	79
Figura 6.7: Curvas cinéticas de flotación obtenidas para los tres escenarios evaluados: Sin microesferas, con microesferas sin hidrofobizar, y con microesferas hidrofobizadas.	80
Figura 6.8: Incremento en el tamaño aparente producto de la formación de una monocapa de partículas sobre la superficie de la MVHH en pruebas de flotación batch con mineral de cobre.	81
Figura 6.9: Leyes acumuladas de concentrado y leyes remanentes de relave en función del tiempo, obtenidas para los tres escenarios evaluados: Sin microesferas, con microesferas sin hidrofobizar, y con microesferas hidrofobizadas.....	83
Figura 6.10: Curvas ley-recuperación para los tres escenarios evaluados: Sin microesferas, con microesferas sin hidrofobizar, y con microesferas hidrofobizadas.	84
Figura 6.11: Curvas de recuperación en función de la razón de enriquecimiento para los tres escenarios evaluados: Sin microesferas, con microesferas sin hidrofobizar, y con microesferas hidrofobizadas... ..	85
Figura 6.12: Curvas de recuperación en función de la razón de enriquecimiento y análisis trade-off, para flotaciones con y sin MVHH.....	87
Figura 6.13: Curvas de separación de Cu enriquecimiento para los tres escenarios evaluados: Sin microesferas, con microesferas sin hidrofobizar, y con microesferas hidrofobizadas.	88

Figura 6.14: Curvas de selectividad de minerales para los tres escenarios evaluados: Sin microesferas, con microesferas sin hidrofobizar, y con microesferas hidrofobizadas.	90
Figura 6.15: Efecto del uso de MVHH en la recuperación de material fino.	93
Figura A.1: Representación de muestras y mediciones realizadas en una prueba cinética de flotación batch.	112
Figura A.2: Ejemplo de curva ley-recuperación y de incremento en el desempeño metalúrgico del proceso.	113
Figura A.3: Ejemplo de curva de separación y de incremento en la selectividad del proceso.	114
Figura A.4: Ejemplo de curva de selectividad de minerales y de incremento en la selectividad.	114
Figura A.5: Cambios en la curva cinética de flotación producto de incrementos en la constante cinética de flotación y en la recuperación máxima.	115
Figura A.6: Valor del coeficiente de corrección de velocidad terminal empleado en el modelo de Richardson & Zaki.	121
Figura B.1: Geometría definida en software Comsol en vista normal y en vista ampliada.	124
Figura C.1: Contrastación de flujómetro de aire mediante método de bureta invertida.	127

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1: Modelos de probabilidad de colisión partícula-burbuja para distintas condiciones de flujo.	31
Tabla 3.2: Distribución de tamaño de partícula de microesferas de vidrio huecas 3M™ tipo K37.	46
Tabla 4.1: Ángulo de contacto para sílice hidrofobizada con diferentes alcoholes primarios.	52
Tabla 6.1: Valor de parámetros de modelo cinético de primer orden ajustado a los resultados de recuperación, para los tres escenarios evaluados.	80
Tabla A.1: Expresiones para el cálculo del coeficiente de arrastre en esferas.	117
Tabla A.2: Grados de esterificación de la superficie de la sílice con 1-butanol para diferentes condiciones de reacción	119
Tabla A.3: Valores para el cálculo del número HLB de distintos grupos funcionales, empleados en el método de Davies.	120
Tabla B.1: Valores de variables evaluadas en modelación fluidodinámica de probabilidad de colisión partícula-burbuja.	125
Tabla C.1: Rango de valores de propiedades de microesferas de vidrio huecas.	126
Tabla C.2: Especificación técnica de microesferas de vidrio 3M tipo K37.	126
Tabla C.3: Especificación del sistema de flotación columnar de laboratorio.	126
Tabla C.4: Código Matlab para el recorte de imágenes.	127
Tabla C.5: Código Matlab para obtención de intensidad de pixel, obtención de histograma de intensidades y cálculo intensidad promedio.	127
Tabla C.6: Especificación de la celda mecánica de flotación de laboratorio utilizada en pruebas de flotación batch con mineral de cobre.	128
Tabla D.1: Resultados de probabilidad de colisión obtenidos mediante simulación CFD en Comsol Multiphysics.	129
Tabla D.2: Parámetros y resultados del ensayo de sedimentación de grafito.	131
Tabla D.3: Granulometría inicial de mineral de cobre utilizado en pruebas de flotación batch.	132
Tabla D.4: Granulometría de mineral de cobre utilizado en pruebas de flotación batch después.	133
Tabla D.5: Granulometría de mineral de cobre utilizado en pruebas de flotación batch después.	134
Tabla D.6: Granulometría de mineral de cobre utilizado en pruebas de flotación batch después.	135
Tabla D.7: Granulometría de mineral de cobre utilizado en pruebas de flotación batch después.	136
Tabla D.8: Resultados de masa y leyes de alimentación, concentrados y relaves en pruebas de flotación batch.	137
Tabla D.9: Resultados de la estimación del tamaño del agregado partícula-MVHH en pruebas de flotación batch con mineral de planta concentradora.	138

NOMENCLATURA

A_b	[mm ²]	Área proyectada de burbuja
$A_{e,m}$	[m ² /kg]	Área superficial específica de medio de transporte por unidad de masa
A_o	[mm ²]	Área efectiva de colisión.
A_p	[mm ²]	Área proyectada de partícula
$C_i(I)$	[g/L]	Concentración en el instante i, en función de la intensidad de luz (I).
C_D	[-]	Coefficiente de arrastre
C_0	[g/L]	Concentración inicial
D_{32}	[mm]	Diámetro promedio Sauter
D_b	[mm]	Tamaño promedio de burbuja (D_{10})
D_m	[µm]	Tamaño promedio de partícula del medio de transporte de finos
D_p	[µm]	Tamaño promedio de partícula de mineral
D_A	[µm]	Tamaño promedio del agregado partícula de mineral – medio de transporte de finos
$\vec{g}$	[m/s ²]	Vector de aceleración de gravedad
HLB	[-]	Número del balance hidrofílico-lipofílico para establecer nivel de hidrofobicidad a partir de la estructura molecular del surfactante
J_g	[cm/s]	Velocidad superficial de gas
k	[min ⁻¹]	Constante cinética de flotación
m_p	[kg]	Masa de partícula de mineral
PM	[g/mol]	Peso molecular
P	[Pa]	Presión de líquido
P_f	[-]	Probabilidad de colección partícula-burbuja
P_c	[-]	Probabilidad de colisión partícula-burbuja
P_a	[-]	Probabilidad de adhesión partícula-burbuja
P_d	[-]	Probabilidad de separación (“detachment”) partícula-burbuja
r_b	[mm]	Radio de burbuja
r_o	[mm]	Radio efectivo de colisión.
R	[-]	Recuperación
R_∞	[-]	Recuperación máxima a tiempo infinito
R_f	[-]	Factor de recuperación en la espuma
R_i	[-]	Recuperación en el instante i
Re_b	[-]	Número de Reynolds de burbuja
$s.g.$	[-]	Gravedad específica
S_b	[1/s]	Flujo de superficie de burbujas por unidad de tiempo y por unidad área transversal de reactor
St	[-]	Número de Stokes
t	[s]	Tiempo

u_t	[m/s]	Velocidad terminal
$\vec{v}_l$	[m/s]	Vector de velocidad del líquido
$\vec{v}_p$	[m/s]	Vector de velocidad de partícula
Y	[%]	Recuperación másica (rendimiento)

Letras griegas

ρ_l	[kg/m ³]	Densidad de líquido
ρ_m	[kg/m ³]	Densidad del medio de transporte de finos
ρ_p	[kg/m ³]	Densidad de partícula
ρ_A	[kg/m ³]	Densidad del agregado partícula-medio de transporte de finos
μ	[kg/m s]	Viscosidad

Acrónimos:

DAF:	Flotación con aire disuelto (<i>Dissolved Air Flotation</i>)
DTP:	Distribución de tamaño de partícula
HGB:	<i>Hydrophobized Glass Bubbles</i>
MVHH:	Microesfera de vidrio hueca hidrofobizada
PMH:	Partículas magnéticas hidrofóbicas

CAPÍTULO 1: Introducción y planteamiento del problema

La flotación es un proceso fisicoquímico de separación empleado para la recuperación selectiva de partículas desde una pulpa o suspensión. El proceso se basa en el uso de un enjambre de burbujas de aire que colectan partículas hidrofóbicas de minerales u otros sistemas (e.g., pulpa de papel reciclado, microgotas de sustancias orgánicas, entre otros) (Davenport, et al., 2002; Napier-Munn & Wills, 2006).

La adhesión de partículas hidrofóbicas a la superficie de burbujas genera un agregado partícula-burbuja, el cual asciende a la superficie por levitación (Yianatos, 2005). Esto permite que las partículas colectadas por las burbujas formen una espuma estable desde la cual pueden ser recuperadas, mientras que las partículas hidrofílicas permanecen en la pulpa. Por lo tanto, el proceso de flotación utiliza las diferencias en las propiedades superficiales de minerales valiosos y material no deseado (también conocido como ganga) (Fuerstenau, et al., 2007). En general, dichas diferencias se acentúan mediante el uso de reactivos químicos llamados colectores, los que hacen que la superficie de ciertos minerales se vuelva hidrofóbica (Rao & Leja, 2004). Adicionalmente, se utilizan espumantes para evitar la coalescencia de burbujas e incrementar la estabilidad de la espuma (Harris, 1976; Finch & Zhang, 2014).

El proceso de recuperación de materiales por flotación comprende dos mecanismos principales:

- *True Flotation* (flotación verdadera): Adhesión selectiva de partículas a la superficie de burbujas.
- *Entrainment* (arrastre): Arrastre hidráulico de material particulado en forma no selectiva (i.e., tanto ganga como valioso) acarreadas por agua hacia la espuma.

La separación por *true flotation* es un proceso selectivo a las propiedades superficiales de las especies, y corresponde al mecanismo deseado para la recuperación de materiales valiosos (Napier-Munn & Wills, 2006). Por otro lado, *entrainment* es un mecanismo no selectivo de recuperación, el que tiene un impacto perjudicial en el desempeño del proceso de flotación dado que reduce la calidad del concentrado (Smith & Warren, 1989; Ross, 1990; Kratch, et al., 2016).

El mecanismo de recuperación y la eficiencia del proceso de flotación dependen de múltiples factores, dentro de los cuales los tamaños relativos de burbuja y partícula son variables críticas pues determinan las probabilidades de colisión y adhesión (Trahar, 1981). En particular, los efectos del tamaño de partícula en flotación han sido estudiados desde los resultados pioneros de Gaudin, et al. (1931). En la actualidad, se ha determinado que existe un estrecho rango de tamaño de partícula que permite maximizar la recuperación del proceso, el cual se encuentra aproximadamente entre 20 a 150 [μm] (Trahar, 1981; Nguyen & Evans, 2004; Jameson, 2010). A pesar de que los límites del rango anterior varían con las propiedades de cada especie

mineralógica (Jowett, 1980; Leistner, et al., 2017), se ha demostrado que tanto partículas finas como gruesas no pueden ser recuperadas eficientemente mediante flotación (Figura 1.1).

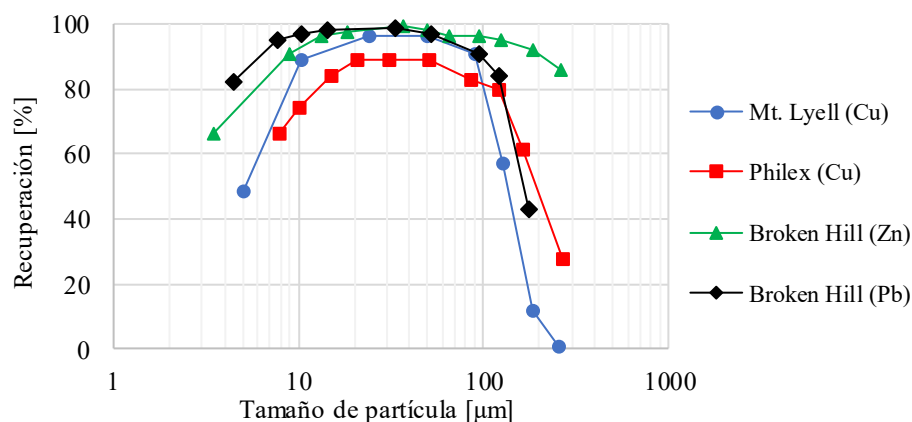


Figura 1.1: Recuperación promedio en función del tamaño de partícula para algunas plantas de flotación (adaptado de Lynch, et al., 1981).

La ineficiencia en la colección de partículas finas (en general, menores a 20 [μm]) se debe a que existe una baja probabilidad de colisión partícula-burbuja (Trahar, 1981). Estas partículas, al poseer una baja fuerza inercial, son deflectadas por la turbulencia generada por el enjambre de burbujas ascendentes. Por lo tanto, los finos tienden a ser desviados y a seguir las líneas de flujo generadas alrededor de las burbujas en vez de colisionar con ellas (Leistner, et al., 2017). Más bien, el principal mecanismo de recuperación de partículas finas es el *entrainment*, el cual, al ser un mecanismo no selectivo, promueve el transporte de ganga hacia el concentrado (Smith & Warren, 1989). En consecuencia, la flotación de finos es un proceso que resulta en rendimientos bajos, marcados por una pobre recuperación y bajas leyes de concentrado (Trahar & Warren, 1976; Sivamohan, 1990; Leistner, et al., 2016).

Para el caso de las partículas gruesas (en general, mayores a 150 [μm]), la eficiencia de colección también es baja dada la reducción en la estabilidad del agregado partícula-burbuja, la pérdida de la suspensión, el menor tiempo de contacto partícula-burbuja y la falta de liberación (Jameson, 2012; Leistner, et al., 2017). A pesar de lo anterior, las limitaciones en la flotación de gruesos pueden ser resueltas mediante reducción de tamaño (Napier-Munn & Wills, 2006).

Sin embargo, la reducción de tamaño genera un aumento inevitable de la fracción de finos, cuya recuperación, en la actualidad, es un problema no resuelto (Ahmadi, et al., 2014). Como consecuencia, las plantas de flotación presentan pérdidas de material valioso descartado de forma irreversible en los relaves del proceso (Mankosa, et al., 2016).

Lo anterior cobra mayor relevancia en el contexto actual de la industria minera, donde se observa un avance desde operaciones a rajo abierto hacia minería subterránea debido a la explotación de recursos minerales sostenida en el tiempo. Esto conlleva dificultades técnico-económicas

asociadas al procesamiento de minerales de baja ley y mineralogía compleja, i.e., diseminados, heterogéneos y de tamaño de grano fino (Baum, 2013; Bradshaw, 2014). Como consecuencia, se demanda una molienda más fina para lograr que los minerales valiosos alcancen el grado de liberación necesario y suficiente para la separación (Pease, et al., 2006; Jameson, 2010). Por la misma razón, reprocesar relaves emerge como fuente alternativa de recursos minerales y metales. Sin embargo, esto también requiere un grado de reducción de tamaño adicional para liberar los materiales de interés, lo que incrementa la fracción de finos (Alcalde, et al., 2018).

Por tanto, a pesar de que la flotación de partículas finas presenta importantes limitaciones, la generación de dichos finos es necesaria para cumplir con los desafíos de la industria minera actual y futura. Esto justifica el desarrollo de tecnologías que permitan obtener una recuperación más eficiente y selectiva de partículas finas.

Varias alternativas han sido propuestas como solución al problema anterior, tales como el control del arrastre hidráulico mediante espumante, uso de microburbujas, innovaciones en el diseño de celdas de flotación y técnicas de aglomeración selectiva de partículas. Sin embargo, estas tecnologías presentan inconvenientes:

1. La selección de espumante permite mejorar la selectividad del proceso mediante un control en el grado de *entrainment* (Kratch, et al., 2016), pero no mejora la probabilidad de colisión partícula-burbuja para el caso de partículas finas.
2. La flotación con microburbujas no demuestra diferencias significativas en la recuperación selectiva de material fino (Rodrigues & Rubio, 2007). Además, estas producen una mayor recuperación de agua (Schwarz & Grano, 2005), lo cual aumenta el grado de *entrainment* (Laplante, et al., 1989; Wang, 2016).
3. Ningún diseño de celda de flotación ha demostrado un buen desempeño en la recuperación de material fino (Espinosa, et al., 1988; Atkinson, et al., 1993).
4. Las técnicas de aglomeración no alcanzan los niveles de selectividad requeridos en procesamiento de minerales (Miettinen, et al., 2010). Además, algunas de ellas no han sido validadas utilizando partículas menores a 20 [μm]. (Honaker, et al., 2016).

En conclusión, hasta la fecha, no se ha logrado desarrollar una tecnología que permita realizar una separación selectiva de partículas finas. Este problema comprende componentes científicas, tecnológicas y económicas; donde el escenario actual y los desafíos de la industria minera demandan una solución que permita incrementar la recuperación de finos de forma selectiva.

En este contexto, un producto comercial conocido como microesferas de vidrio huecas (Shelby, et al., 2007; Amos & Yalchin, 2015) y métodos de modificación de propiedades superficiales basados en reacciones químicas (Ballard, et al., 1961; Iler, 1979; Hunter, et al., 2009) aparecen como potenciales alternativas para producir un medio de transporte selectivo de partículas finas, el cual permita obtener una recuperación eficiente de estas en el proceso de flotación.

El objetivo de esta investigación es desarrollar y validar una nueva tecnología basada en el uso de microesferas de vidrio huecas hidrofobizadas (MVHH) como medio de transporte selectivo para la recuperación de partículas finas en flotación. Para lograr este objetivo se requiere revisar y modelar el fenómeno de colisión partícula-burbuja, junto con desarrollar una metodología para la hidrofobización de la superficie de la sílice. Adicionalmente, es necesario validar el nuevo desarrollo mediante pruebas estándar de flotación usando diferentes materiales y bajo distintas condiciones de operación.

1.1. Hipótesis de la Tesis

La mayoría de los trabajos de investigación en flotación de partículas finas se han enfocado en solucionar el problema mediante mejoras en las condiciones hidrodinámicas del proceso. Sin embargo, este trabajo propone una solución distinta, basada emplear un material que asista la flotación de finos en un proceso de condiciones hidrodinámicas convencionales. En este contexto, la hipótesis que orienta el desarrollo de esta investigación es:

“El uso de microesferas de vidrio huecas hidrofobizadas como medio de transporte permite mejorar la cinética de flotación y la selectividad de recuperación de partículas finas, menores a 20 [μm]”.

1.2. Objetivos de la Tesis

El objetivo general es desarrollar y validar experimentalmente una tecnología basada en el uso de microesferas de vidrio huecas hidrofobizadas (MVHH) para incrementar la selectividad y recuperación de partículas finas en flotación. Esto requiere del cumplimiento de los siguientes objetivos específicos:

1. Modelar la hidrodinámica asociada a la colisión de burbujas con partículas y determinar el efecto de sus propiedades físicas en la probabilidad de colisión partícula-burbuja, estableciendo condiciones más apropiadas para la recuperación de finos.
2. Desarrollar y validar una metodología para hidrofobizar la superficie de la microesfera de vidrio hueca, permitiendo que esta se adhiera eficazmente a partículas hidrofóbicas.
3. Evaluar experimentalmente el efecto de las MVHH sobre la cinética de flotación de grafito como material completamente liberado y de hidrofobicidad conocida, lo que permita validar el uso la tecnología en un ambiente de condiciones controladas
4. Evaluar experimentalmente el impacto de las MVHH en pruebas estándar de cinética de flotación utilizando mineral de una planta concentradora, las que permitan validar el uso de la nueva tecnología en un entorno relevante.

1.3. Alcances de la Tesis

La presente tesis, en vez de modificar la hidrodinámica de un proceso de flotación tradicional, busca mejorar la recuperación de finos mediante una nueva tecnología basada en el uso de MVHH como medio de transporte de partículas finas, las cuales pueden ser añadidas a un equipo de flotación convencional. Esto distingue el presente trabajo de investigaciones previas.

La ineficiencia en la colección de partículas finas se debe a condiciones hidrodinámicas que generan una baja probabilidad de colisión. Por lo tanto, el presente trabajo abarca la revisión de modelos que describen el fenómeno de colisión partícula-burbuja, focalizando el análisis en la flotación de finos. Adicionalmente, este trabajo plantea el desarrollo y validación de un nuevo modelo para predecir la probabilidad de colisión, el que, a diferencia de otros modelos presentes en la literatura, incorpore los efectos inerciales de las partículas. Se apunta a que el modelo permita estimar el efecto de diversas variables en la eficiencia del fenómeno de colisión, tales como tamaño de partícula, tamaño de burbuja, densidad de partícula, entre otras. Mediante el uso del nuevo modelo, se pretende demostrar por qué la microesfera de vidrio hueca es una alternativa factible como medio de transporte de partículas finas desde un punto de vista hidrodinámico. El estudio anterior no considera el análisis de la probabilidad de adhesión.

Posteriormente, se requiere desarrollar una metodología que permita hidrofobizar la superficie de la microesfera de vidrio, con el fin de que esta sea capaz de coleccionar partículas hidrofóbicas. Esta metodología se basará en la reacción química de esterificación de la sílice con alcoholes (Iler, 1979; Hunter, et al., 2009). Dicha reacción ocurre entre un grupo silanol (Si-OH) presente en la superficie de la sílice y el grupo hidroxilo un alcohol (R-OH), produciendo una superficie de sílice alcoxilada (Si-O-R) (Ossenkamp, et al., 2001). El desarrollo de la metodología se limitará al uso de un solo alcohol: 1-butanol. Como producto se obtendrá una nueva tecnología, denominada “microesferas de vidrio huecas hidrofobizadas” (MVHH).

Se realizará una prueba de concepto para verificar si las MVHH son capaces de coleccionar partículas finas hidrofóbicas. Se evaluarán tres escenarios: (i) Línea base (sin uso de microesferas de vidrio), (ii) uso de microesferas de vidrio huecas sin hidrofobizar y (iii) uso de MVHH. La prueba consistirá en agitar tubos de ensayo con una dispersión de grafito fino (P_{80} de 15 $[\mu\text{m}]$ o menos) en agua, a la cual se le añadirán microesferas dependiendo del caso. Se usará grafito dado que es un material hidrofóbico por naturaleza (Adamson & Gast, 1997; Shin, et al., 2010). Los resultados se observarán luego de un determinado tiempo de reposo.

La validación de la nueva tecnología considerará dos experimentos. El primero de ellos consistirá en pruebas cinéticas de flotación utilizando grafito fino (P_{80} de 15 $[\mu\text{m}]$ o menos) en una celda columnar de laboratorio, evaluado los mismos escenarios que en la prueba de concepto. La obtención de datos se realizará mediante una técnica basada en el procesamiento de imágenes, la cual es descrita en profundidad en el Capítulo 5. Se utilizará grafito pues su

color negro característico lo hace un material apropiado para la técnica de medición. Además, su uso representa la recuperación de un material con un 100% de liberación. De esta forma, se pretende validar la tecnología en un ambiente de condiciones controladas.

El segundo experimento consistirá en pruebas cinéticas de flotación en celda mecánica de laboratorio, utilizando mineral finamente molido (P_{80} de 15 $[\mu\text{m}]$ o menos) proveniente de una planta concentradora. Se considerarán los tres escenarios señalados en la prueba de concepto, siguiendo la metodología tradicional para pruebas cinéticas de flotación batch descrita en la literatura (Napier-Munn & Wills, 2006; Runge, 2010). Se realizará una reconciliación de datos para obtener un conjunto consistente de resultados. La evaluación del impacto de las MVHH sobre la flotación del mineral se realizará basado en tres criterios (Anexo A.1):

1. Desempeño metalúrgico (i.e., el compromiso entre recuperación y ley), cuantificado mediante la curva ley-recuperación.
2. Selectividad (i.e., la recuperación preferencial de material valioso por sobre la de ganga), cuantificado mediante la curva de separación y la curva de selectividad de minerales.
3. Cinética de flotación (i.e., la recuperación de material valioso en el tiempo), cuantificado mediante la constante cinética de flotación y la recuperación máxima del proceso.

Con esto se pretende validar el uso de MVHH como tecnología para mejorar la recuperación de partículas finas en un entorno relevante (i.e., condiciones más ajustadas a la realidad).

1.4. Estructura de la Tesis

La tesis se organiza en siete capítulos y cuatro anexos, según la siguiente estructura:

Capítulo 1. Introducción: Se presenta una introducción al proceso de flotación y a las limitaciones en la recuperación de material fino. Además, se plantean los objetivos y alcances de la tesis.

Capítulo 2. Revisión crítica de la literatura de tecnologías para la recuperación de finos: Se entrega una revisión de la literatura respecto a las limitaciones en la flotación de finos y a las tecnologías vigentes para su recuperación.

Capítulo 3. Modelación de la probabilidad de colisión partícula-burbuja: Desarrollo y validación de un nuevo modelo de probabilidad de colisión partícula-burbuja que considera los efectos inerciales de las partículas. Este nuevo modelo se utiliza para determinar propiedades físicas de un medio de transporte selectivo que pueda mejorar la recuperación de partículas finas en el proceso de flotación. Como resultado, las microesferas de vidrio huecas son identificadas como alternativa factible para dicho medio de transporte.

Capítulo 4. Desarrollo de metodología para la hidrofobización de las microesferas de vidrio: Desarrollo y validación experimental de una metodología para la hidrofobización de la superficie de microesferas de vidrio huecas, lo cual genera un nuevo producto denominado “microesfera de vidrio hueca hidrofobizada” (MVHH). Se presenta evidencia experimental para demostrar que las MVHH son capaces de coleccionar partículas finas hidrofóbicas.

Capítulo 5. Validación experimental del uso de MVHH en la flotación de grafito: Evaluación del efecto de las MVHH sobre la cinética de flotación de partículas finas e hidrofóbicas completamente liberadas, con el fin de validar el uso de esta nueva tecnología en un ambiente de condiciones controladas.

Capítulo 6. Validación experimental del uso de MVHH en la flotación de un mineral de cobre y discusión de resultados: Evaluación del impacto de las MVHH sobre la flotación de un mineral de planta concentradora, mediante el análisis de los siguientes indicadores metalúrgicos: cinética de flotación, curva ley-recuperación, curva de separación y curva de selectividad de minerales. Se presenta información experimental que valida el uso de MVHH como tecnología para mejorar la recuperación selectiva de finos en el proceso de flotación.

Capítulo 7. Conclusiones: Se resumen las conclusiones y contribuciones al conocimiento de la tesis. Además, se sugieren recomendaciones para investigaciones futuras.

Anexo A. Información de cálculos: Se presentan cálculos, tablas, gráficos y ecuaciones como información que sustenta el cuerpo de la tesis.

Anexo B. Modelación en software Comsol: Se proporciona una descripción del modelo CFD de probabilidad de colisión implementado en el software Comsol Multiphysics.

Anexo C. Especificación de materiales y equipos: Se entregan las especificaciones técnicas de las microesferas de vidrio huecas y de los sistemas de flotación empleados para los experimentos. También se presenta el código implementado en el software Matlab para la técnica de medición basada en intensidad de luz, esta última utilizada en las pruebas de flotación batch con grafito.

Anexo D. Tablas de resultados experimentales: Se proporcionan los valores de las mediciones obtenidas en los diferentes experimentos realizados en el contexto de esta tesis.

Habiendo establecido el marco de trabajo de esta tesis, se presenta a continuación el Capítulo 2; el cual se entrega una revisión crítica de la literatura respecto a las limitaciones en la flotación de partículas finas. De esta forma, se proporciona un resumen del estado del arte actual en la materia, así como la justificación del problema y de los objetivos planteados en el Capítulo 1.

CAPÍTULO 2: Impacto del tamaño de partícula en flotación y alternativas para la recuperación de partículas finas

Los efectos del tamaño de partícula en flotación y las limitaciones en la recuperación de finos han sido sistemáticamente documentadas en los últimos 75 años (Gaudin, et al., 1942; Morris, 1952; Trahar & Warren, 1976; Sivamohan, 1990; Nguyen, et al., 2006; Leistner, et al., 2016), lo que ha generado bastante información experimental de laboratorio y de planta. Los estudios se han focalizado en la comprensión de la hidrodinámica del proceso y de los parámetros que afectan la recuperación de partículas finas (Derjaguin & Dukhin, 1961; Trahar, 1981; Dobby & Finch, 1987; Ahmed & Jameson, 1989; Miettinen, et al., 2010).

Por otra parte, varios trabajos científicos han apuntado a la modelación de la probabilidad de colisión partícula-burbuja, subproceso que resulta ser de baja eficiencia para el caso de partículas finas y que ha sido identificado como la principal causa que limita la recuperación de estas (Sutherland, 1948; Gaudin, 1957; Flint & Howart, 1971; Weber & Paddock, 1983; Yoon & Luttrell, 1989; Schulze, 1989; Nguyen & Kmet, 1992; Dai, et al., 2000; Yoon, 2000).

A partir de lo anterior, se han desarrollado varias alternativas tecnológicas que apuntan a modificar las condiciones hidrodinámicas del proceso de flotación y, de esta forma, favorecer la recuperación de partículas finas (Leistner, et al., 2017). Dentro de ellas, se encuentran:

1. Control del arrastre hidráulico mediante espumante (Segovia, 2013; Kratch, et al., 2016)
2. Uso de microburbujas de aire (Ahmed & Jameson, 1985; Yoon & Luttrell, 1986). Estas pueden ser generadas mediante distintas técnicas tales como flotación con aire disuelto (*Dissolved Air Flotation*, DAF) (Matis & Gallios, 1986; Matis, et al., 1993; Rodrigues & Rubio, 2007), electroflotación (Matis & Backhurst, 1984), entre otras.
3. Diseño de celdas con diferentes condiciones de mezclado, e.g., la celda Jameson (Jameson, 1999; Cowburn, et al., 2006).
4. Aglomeración selectiva de partículas (Miettinen, et al., 2010), tal como el uso de partículas magnéticas hidrofóbicas (Honaker, et al., 2016).

A pesar de los aportes científicos y tecnológicos generados hasta la fecha, la flotación de partículas finas sigue siendo un problema no resuelto y uno de los grandes desafíos en el área de procesamiento de minerales (Ahmadi, et al., 2014). Por lo tanto, el desarrollo de una tecnología para la flotación de finos requiere de una comprensión profunda de las condiciones que determinan dicho proceso, junto con una revisión del estado del arte.

2.1. Antecedentes de la pérdida de partículas finas en flotación

Existe una gran cantidad de evidencia experimental acerca de los efectos del tamaño de partícula en flotación (Gaudin, et al., 1942; Jowett, 1980; Trahar, 1981). Generalmente, la información es presentada como curvas de recuperación en función del tamaño de partícula. La Figura 2.1 ilustra un ejemplo de estas curvas.

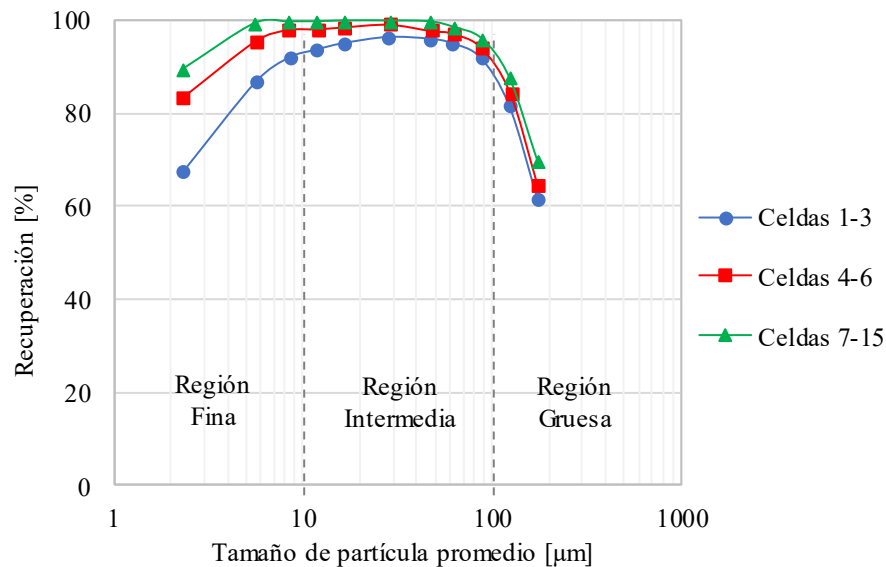


Figura 2.1: Recuperación acumulada de plomo en función del tamaño de partícula, obtenida en el circuito de flotación rougher de Broken Hill South Ltd (adaptado de Trahar, 1981).

Trahar (1981) señaló que las curvas de recuperación – tamaño de partícula poseen una forma característica, la cual puede ser dividida en tres secciones. En el caso de la Figura 2.1, la región bajo 10 [μm] comprende la zona de partículas finas, las cuales son difíciles de recuperar por flotación. La sección entre 10 y 100 [μm] corresponde a la región intermedia, en donde se alcanzan las mayores recuperaciones. Finalmente, sobre los 100 [μm] se encuentra la región de gruesos, en donde la recuperación cae abruptamente. Vale la pena mencionar que los límites entre regiones son variables, dependiendo de las propiedades y mineralogía del mineral a concentrar (Jowett, 1980; Leistner, et al., 2017).

Resultados como los de la Figura 2.1 son observados para diferentes especies mineralógicas, tanto a nivel de laboratorio como a escala industrial. La Figura 2.2 (A) ilustra curvas de recuperación en función del tamaño de partícula para galena (PbS), esfalerita (ZnS), pirita (FeS₂) y pentlandita ((Fe,Ni)₉S₈). Por otro lado, la Figura 2.2 (B) presenta curvas de recuperación de zinc (esfalerita) versus tamaño de partícula para pruebas de flotación batch de laboratorio y para dos plantas de procesamiento de minerales. En todos los casos es posible identificar las tres regiones: fina, intermedia y gruesa; con una recuperación máxima en la región intermedia.

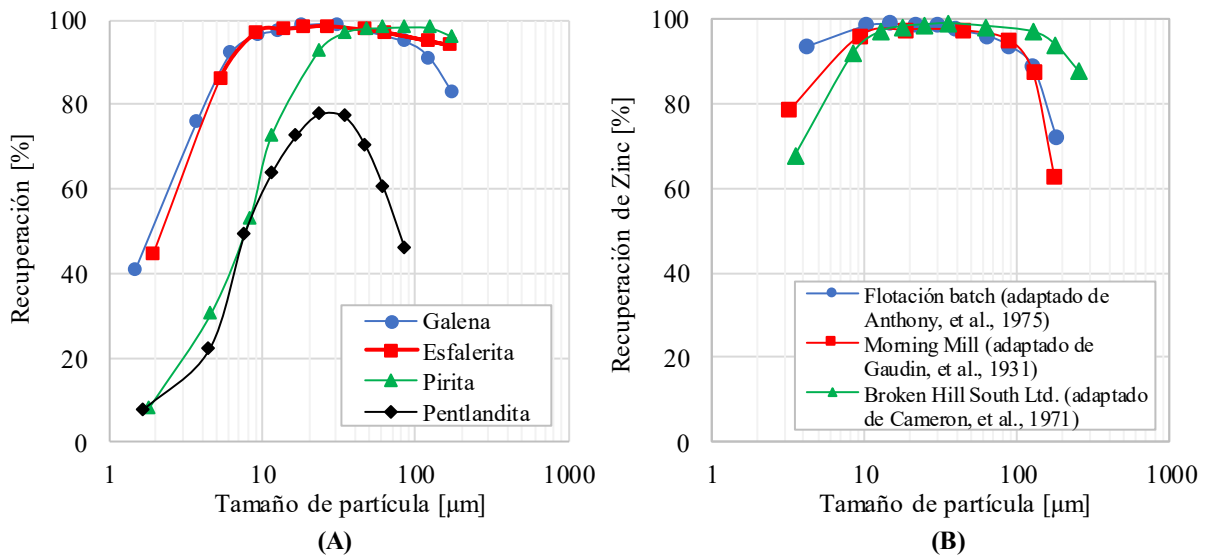


Figura 2.2: Comparación de curvas de recuperación en función del tamaño de partícula, para diferentes especies mineralógicas (A) (adaptado de Jowett, 1980) y para la flotación de zinc en diferentes escalas de operación (B).

Focalizando el análisis en la región fina, la Figura 2.2 (A) evidencia que el tamaño de partícula que define dicha región depende del tipo de mineral tratado y de sus propiedades (e.g., densidad, forma, textura, entre otras). Para galena (PbS) y esfalerita (ZnS), la recuperación decae para tamaños de partícula menores a 10 μm . En el caso de la pirita (FeS_2), el efecto anterior se observa para tamaños menores a 30 μm . Finalmente, la pentlandita ($(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$) muestra una región fina para tamaños de partícula menores a 20 μm . Cabe destacar que este último mineral exhibe una región intermedia mucho más acotada en comparación al resto de las especies mineralógicas representadas.

Por otra parte, la Figura 2.2 (B) muestra que la recuperación de esfalerita fina es menor a escala industrial que a escala de laboratorio. Esto se atribuye a que las condiciones experimentales de laboratorio son generalmente más ideales que las condiciones observadas en operación industrial (Napier-Munn & Wills, 2006). Lo anterior cobra relevancia al considerar que la escala industrial corresponde a la situación comercial, de la cual se extrae valor económico finalmente.

Adicionalmente, para un conjunto dado de condiciones, la forma de estas curvas tiende a ser estable (Trahar, 1981). La Figura 2.3 ilustra la recuperación de calcopirita en pruebas de flotación batch para distintos porcentajes de sólidos, leyes de cabeza y tamaño de partícula en la alimentación. Se observa que la forma de la curva es independiente para variaciones moderadas en las variables anteriores (Trahar, 1981). Por lo tanto, como dichas variaciones no mejoran la recuperación de partículas finas ni gruesas, se requiere de otro tipo de alternativa para dar solución a este problema.

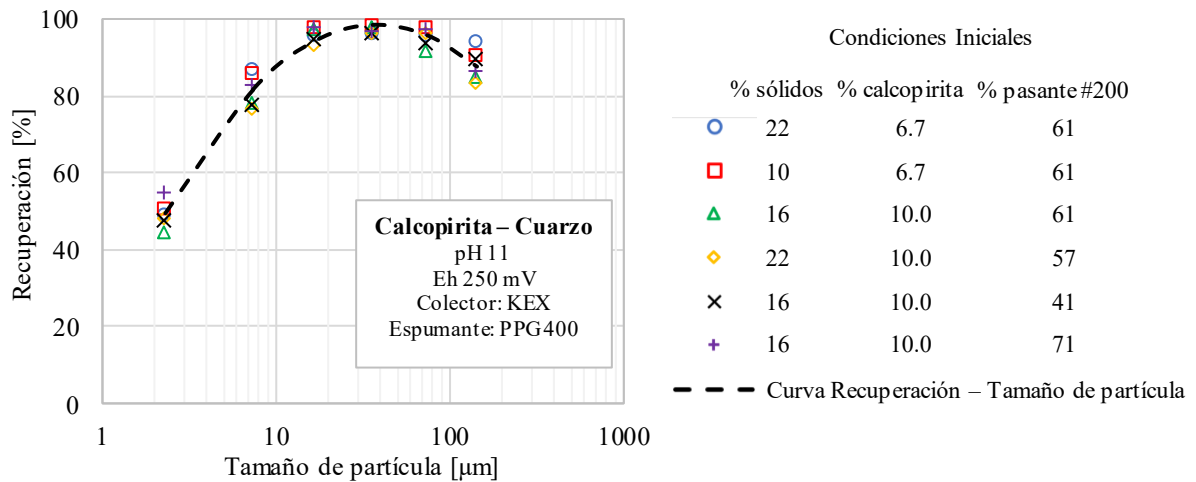


Figura 2.3: Resultados de recuperación de calcopirita en pruebas flotación batch en función del tamaño de partícula, para distintas condiciones de operación (adaptado de Trahar, 1981).

Otro factor para considerar en el presente análisis es el tipo de celda de flotación. En este contexto, los resultados previos (Figuras 2.1, 2.2 y 2.3) se han obtenido en celdas mecánicas de flotación. La Figura 2.4 muestra la recuperación de tres especies mineralógicas en función del tamaño de partícula, obtenidas en pruebas piloto de flotación en columna utilizando mineral proveniente de Mount Isa Mine Ltd. (Espinosa, et al., 1988).

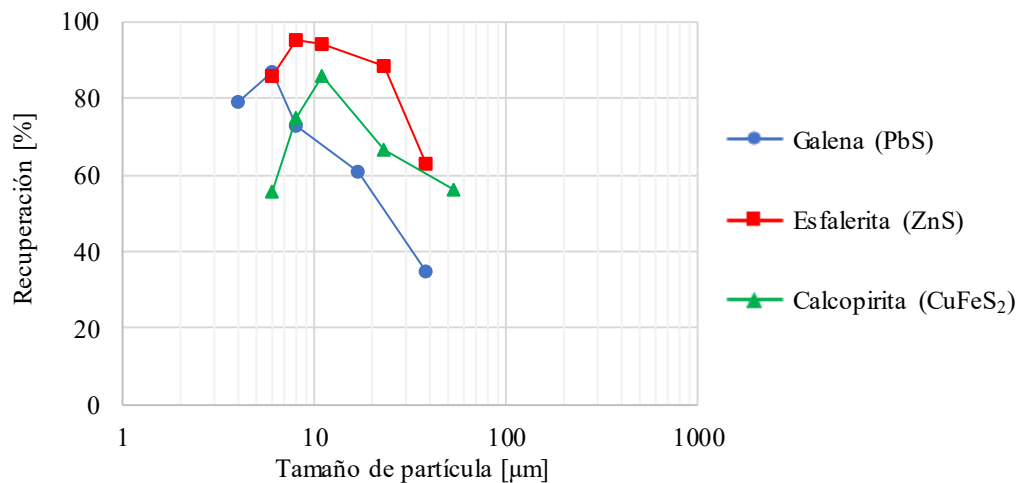


Figura 2.4: Recuperación en función del tamaño de partícula para tres especies mineralógicas, obtenidas en pruebas de flotación columnar a escala piloto (adaptado de Espinosa, et al., 1988).

En comparación a resultados obtenidos en celda mecánica, la Figura 2.4 muestra que la tecnología de flotación columnar genera curvas de recuperación – tamaño de partícula desplazadas levemente hacia la zona de finos y con una región intermedia más acotada. En efecto, se ha demostrado que las columnas de flotación presentan un mejor rendimiento que las celdas mecánicas en la concentración de material fino (Finch & Dobby, 1990; Napier-Munn & Wills, 2006). No obstante, tal como se ilustra en la Figura 2.4, esta tecnología también muestra una caída abrupta en la recuperación para tamaños de partícula menores a ~ 10 μm .

En base a resultados como los anteriores, se ha determinado que existe un estrecho rango de tamaño de partícula que optimiza la recuperación por flotación, el que se extiende desde 20 a 150 [μm] aproximadamente (Jowett, 1980; Trahar, 1981; Jameson, 2010; Norori, et al., 2017; Leistner, et al., 2017). Sobre y bajo dicho rango se encuentran las regiones gruesas y finas respectivamente, las cuales presentan limitaciones de distinta naturaleza en su recuperación. Para comprender dichas limitaciones, es necesario describir el proceso de flotación en término de los subprocesos que determinan la colección de partículas por parte de burbujas (Crawford & Ralston, 1988; Hewitt, et al., 1995; Nguyen, et al., 1998).

Varios autores sugieren un enfoque probabilístico para describir la eficiencia del proceso de flotación (Dobby & Finch, 1987; Ahmed & Jameson, 1989; Dai, et al., 1998; Pyke, et al., 2003). Este enfoque plantea que la eficiencia en la colección de partículas está determinada por tres subprocesos: colisión, adhesión y separación entre partículas y burbujas. En consecuencia, la eficiencia o probabilidad de colección viene dada por una secuencia de probabilidades asociadas a cada uno de los tres subprocesos (Trahar, 1981; Yoon, 2000), la cual es presentada en la ecuación (2.1):

$$P_f = P_c \cdot P_a \cdot (1 - P_d) \quad (2.1)$$

La colisión partícula-burbuja es dominada por las condiciones hidrodinámicas del proceso (Yoon & Luttrell, 1989). Por otra parte, la adhesión es controlada por el comportamiento en la interfase (fuerzas superficiales) entre partículas y burbujas (Duan, et al., 2003; Chipfunhu, et al., 2011). Finalmente, la separación es determinada por ambas, hidrodinámica y propiedades superficiales (Jameson, 2010).

La baja recuperación de partículas gruesas se atribuye a la reducción en la estabilidad del agregado partícula-burbuja en regiones de gran turbulencia, lo cual se traduce en un incremento en la probabilidad de separación (*detachment*, P_d) (Gontijo, et al., 2007; Jameson, 2010; Fosu, et al., 2015; Hohmuench, et al., 2018). Por otro lado, los gruesos promueven un aumento significativo en la densidad aparente de dicho agregado, lo que reduce la capacidad de mantenerlo en suspensión (Jameson, 2012). Además, el incremento en el tamaño de partícula puede resultar en mayores tiempos de inducción y en menores tiempo de contacto partícula-burbuja (Feng & Aldrich, 1999). Finalmente, las partículas más gruesas presentan un menor grado de liberación y, por consecuencia, menor superficie expuesta y menor recubrimiento de colector (Sutherland, 1989; Farrokhpay & Fornasiero, 2017).

Por otra parte, la baja recuperación de finos se atribuye a condiciones hidrodinámicas del proceso que provocan una reducción de la probabilidad de colisión partícula-burbuja en la medida en que el tamaño de partícula decrece (Reay & Ratcliff, 1973; Fuerstenau, 1980; Sivamohan, 1990; Schubert, 2008). Dado que las partículas finas poseen poca masa y, por lo

tanto, poca fuerza inercial, estas son deflectadas por fuerzas de arrastre hidráulico generadas por las burbujas ascendentes. Por consecuencia, los finos tienden a seguir las líneas de flujo (*streamlines*) alrededor de las burbujas en vez de colisionar con ellas (Yoon & Luttrell, 1989; Dai, et al., 2000; Leistner, et al., 2017). Esta limitación no se presenta para partículas gruesas, las que si son capaces desviarse de las líneas de flujo dado que poseen una mayor fuerza inercial.

En otras palabras, los finos no poseen la fuerza inercial suficiente para penetrar las líneas de flujo y, por consecuencia, no logran entrar en contacto con la superficie de la burbuja; mientras que los gruesos, al poseer mayor fuerza inercial, si pueden penetrar dichas líneas de flujo y, eventualmente, entrar en contacto con la fase gaseosa (Yoon & Luttrell, 1989). La Figura 2.5 muestra un esquema que ayuda a visualizar el fenómeno descrito. Cabe mencionar que esta representación corresponde a un sistema de flotación a contracorriente (aplicable a una columna de flotación), donde la burbuja asciende y la partícula desciende en ausencia de turbulencia.

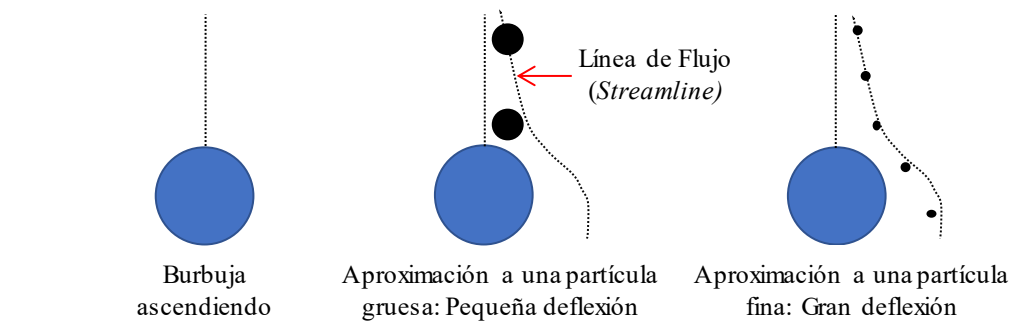


Figura 2.5: Comparación de la deflexión de partículas gruesas y finas frente a una burbuja ascendente en un sistema contracorriente.

La baja probabilidad de colisión para el caso de los finos (cuya modelación es revisada en mayor detalle en el Capítulo 3) genera un impacto directo en la cinética de flotación (Ahmed & Jameson, 1989). Esta relación puede ser descrita por la ecuación (2.2) (Trahar, 1981):

$$k \propto D_p^n \quad (2.2)$$

La Figura 2.6 ilustra resultados de constante cinética de flotación (k) en función del tamaño de partícula (D_p) para algunas especies mineralógicas (Trahar, 1981), los que evidencian una relación lineal entre dichas variables. Esta relación se puede describir mediante la ecuación (2.3), donde A (pendiente de la recta) corresponde a una constante que representaría las características de cada especie en particular. Se realizó un ajuste por mínimos cuadrados para estimar los valores de la constante A de cada especie, los que se reportan en la misma Figura 2.6.

$$k = A \cdot D_p \quad (2.3)$$

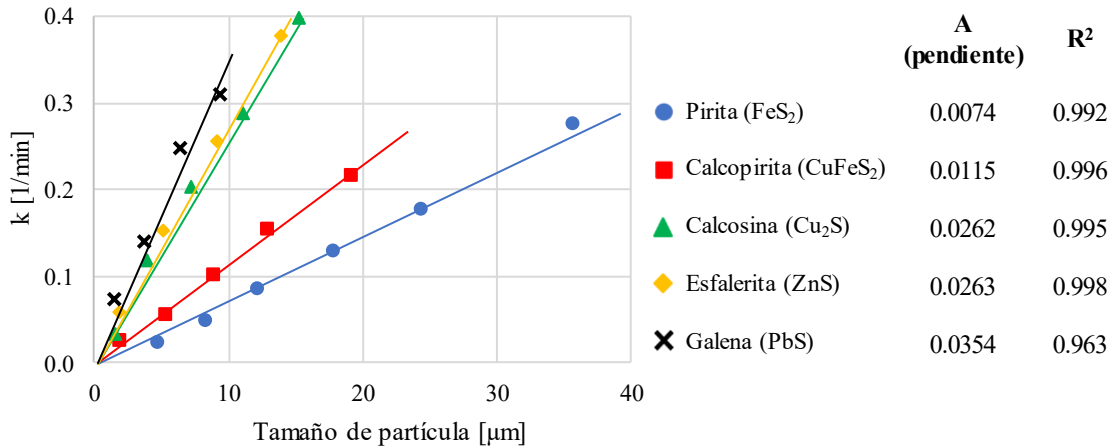


Figura 2.6: Variación de la constante cinética de flotación con el tamaño de partícula, obtenidas en pruebas de flotación batch de diversos sulfuros con exceso de colector (adaptado de Trahar, 1981).

Basado en los resultados de la Figura 2.6 y en el modelo de constante cinética de flotación descrito por la ecuación (2.4) (Gorain, et al., 1998), se puede especular una relación entre el tamaño de partícula (D_p) y la probabilidad de captura (P_f). Para esto, se debe considerar que los resultados de cada especie mineralógica corresponden a una misma prueba de flotación, la cual fue analizada por clase de tamaño (Trahar, 1981). Por consecuencia, los parámetros S_b (flujo de área superficial de burbuja por unidad de área de reactor) y R_f (factor de recuperación de espuma) son constantes para cada especie. Lo anterior implicaría que la reducción en k se asocia a una disminución en P_f según la ecuación (2.4), la que se atribuye a su vez a una disminución en D_p según la ecuación (2.3). Por consecuencia, P_f debería ser proporcional al factor $A \cdot D_p$ (ecuación (2.5)).

$$k = P_f \cdot S_b \cdot R_f \quad (2.4)$$

$$P_f \propto A \cdot D_p \quad (2.5)$$

Donde P_f viene dado por la ecuación (2.1). Adicionalmente, la Figura 2.6 especifica que los experimentos fueron realizados con un exceso de colector, por lo que las probabilidades de adhesión (P_a) y separación (P_d) se aproximarían a 1 y 0, respectivamente (Trahar, 1981). Por consecuencia, los resultados de la Figura 2.6 representarían el efecto de D_p sobre k , donde la disminución en este último parámetro se asociaría esencialmente a una reducción en la probabilidad de colisión (P_c). Cabe destacar que este análisis no hace referencia al grado de liberación (i.e., fracción de mineral presente como partículas libres) (Napier-Munn & Wills, 2006), el que debiese considerarse en investigaciones futuras.

No obstante, otros autores señalan que el factor n en la ecuación (2.2) debiese ser un número entre 1.5 a 2 (Jameson, et al., 1977), y que, bajo un tamaño de partícula crítico, k es independiente de D_p (Gaudin, et al., 1942). En resumen, existe suficiente información para

concluir que k disminuye con D_p (Welsby, et al., 2010; Muganda, et al., 2011). Sin embargo, la forma de la relación entre las variables no se ha establecido con claridad.

La baja probabilidad de colisión entre burbujas y partículas finas reduce las chances de recuperar estas últimas de forma selectiva (*true flotation*). Estas partículas son más bien susceptibles a ser recuperadas por *entrainment* (Wang, et al., 2015); el que genera un impacto negativo en la selectividad del proceso al ser un mecanismo que promueve la recuperación tanto de valioso como de ganga indistintamente (Savassi, et al., 1998; Yianatos, et al., 2009)

En resumen, el tamaño de partícula posee un gran impacto en la eficiencia de la flotación, donde partículas gruesas como finas presentan limitaciones en su recuperación. Los problemas asociados a las partículas gruesas pueden ser resueltos de forma sencilla mediante reducción de tamaño, pues esta disminuye la probabilidad de separación partícula-burbuja y aumenta el grado de liberación del material valioso (Napier-Munn & Wills, 2006; Farrokhpay & Fornasiero, 2017). No obstante, la flotación de finos sigue siendo un problema no resuelto en la actualidad, marcado por bajos rendimientos en cuanto a recuperación y por bajas leyes reportadas al concentrado (Trahar & Warren, 1976; Jowett, 1980; Sivamohan, 1990; Leistner, et al., 2016).

Lo anterior se acentúa en el contexto actual y futuro de la industria minera. Con el paso del tiempo, los recursos minerales provienen de yacimientos más profundos, con mineralogías más complejas y leyes más bajas (Baum, 2013; Bradshaw, 2014; Ntlhabane, et al., 2018). Esto demanda una molienda más fina para lograr la liberación de las especies de valor económico (Pease, et al., 2006; Jameson, 2010). Por lo tanto, la generación de finos responde al desafío de extraer valor económico de minerales que, cada vez, son más difíciles de procesar, y esta condición cobrará mayor relevancia en el futuro.

Para los fines de la esta tesis, y dadas las complejidades asociadas a la recuperación de partículas finas, las alternativas tecnológicas propuestas para la recuperación de dichas partículas merecen una revisión más detallada.

2.2. Alternativas tecnológicas para la recuperación de material fino

Se han propuesto diversas alternativas tecnológicas para mejorar la recuperación de finos en flotación, las que apuntan básicamente a incrementar la eficiencia de colisión partícula-burbuja a través de mejoras en las condiciones hidrodinámicas del proceso (Miettinen, et al., 2010; Leistner, et al., 2017). Estas pueden ser clasificadas en cuatro grupos: (i) control de arrastre hidráulico mediante espumante, (ii) Uso de microburbujas, (iii) celdas de flotación con diferentes condiciones hidrodinámicas, y (iv) aglomeración selectiva de partículas.

2.2.1. Control del arrastre hidráulico mediante espumante

El tipo y estructura molecular de los espumantes afectan distintas variables del proceso de flotación tales como tamaño de burbuja, estabilidad de espuma, recuperación de agua, entre otras (Pugh, 2000; Cho & Laskowski, 2002; Melo & Laskowski, 2007; Moyo, et al., 2007; Finch & Zhang, 2014). Por lo tanto, este reactivo genera un efecto en el desempeño metalúrgico del proceso (Klimpel & Isherwood, 1991; Gupta, et al., 2007). En este contexto, existen indicios experimentales de que la selección de espumante puede provocar un desplazamiento en la curva ley-recuperación, lo que varía con el tamaño de partícula del mineral (Segovia, 2013).

Para ilustrar un caso de recuperación de finos, la Figura 2.7 muestra resultados de curvas de ley-recuperación obtenidas por Kratch, et al. (2016) en pruebas de flotación batch con dos espumantes diferentes: octanol y polietilenglicol con un peso molecular medio de 300 [g/mol] (PEG300). En los experimentos se utilizó un mineral sintético compuesto por concentrado de calcopirita y cuarzo, ambos con un tamaño de partícula fino (Figura 2.7). Se puede observar que el uso de PEG300 provocó un desplazamiento de la curva ley-recuperación y, por consecuencia, un incremento en la selectividad (sección 1.3) respecto del escenario evaluado con octanol.

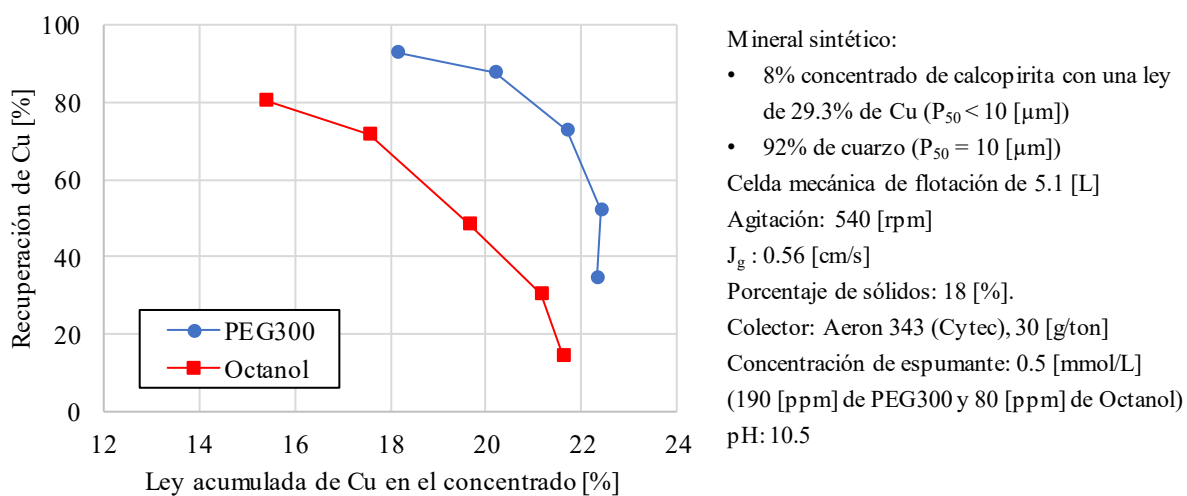


Figura 2.7: Efecto del tipo de espumante en la curva ley-recuperación de un mineral sintético (adaptado de Kratch, et al., 2016).

Kratch, et al. (2016) atribuye los resultados de la Figura 2.7 al efecto que tendría el tipo de espumante sobre el control del grado de *entrainment* (Moyo, et al., 2007; McFadzean, et al., 2016). Por lo tanto, la selección de este reactivo ayudaría a mejorar la selectividad de la flotación de finos, favoreciendo la recuperación de partículas valiosas por sobre las de ganga.

No obstante, la alternativa anterior aún no ha sido evaluada con minerales reales procesados en la alimentación de circuitos de flotación. Además, desde un punto de vista conceptual, esta propuesta no mejora la eficiencia de colisión entre partículas finas y burbujas, por lo que parte

importante del mineral valioso seguiría siendo descartado por los relaves del proceso. En tal caso, un aumento en la recuperación de la fracción fina se lograría mediante un incremento en el arrastre hidráulico (i.e., *entrainment*), lo cual no es selectivo (Smith & Warren, 1989).

En conclusión, la selección del espumante podría mejorar la selectividad (sección 1.3) en la medida que el grado de *entrainment* se reduzca, pero no lograría incrementar la cinética de flotación de partículas finas.

Otra alternativa para mejorar la flotación de partículas finas extensamente discutida en la literatura es el uso de microburbujas, la cual se describe y analiza a continuación.

2.2.2. Uso de microburbujas

La alternativa de utilizar microburbujas (en general, $<100[\mu\text{m}]$) para recuperar finos se basa en el concepto de que debe existir una relación entre el tamaño de partícula y el tamaño de burbuja (D_p/D_b) que optimice el desempeño del proceso de flotación (Yoon, 2000; Han, et al., 2007).

La Figura 2.8 muestra una comparación de distribuciones de tamaño de partícula y burbuja observadas típicamente en una flotación *rougher* de sulfuros de cobre en celda mecánica de flotación, mientras que la Figura 2.9 ilustra la misma comparación para una flotación *cleaner* de zinc en columna.

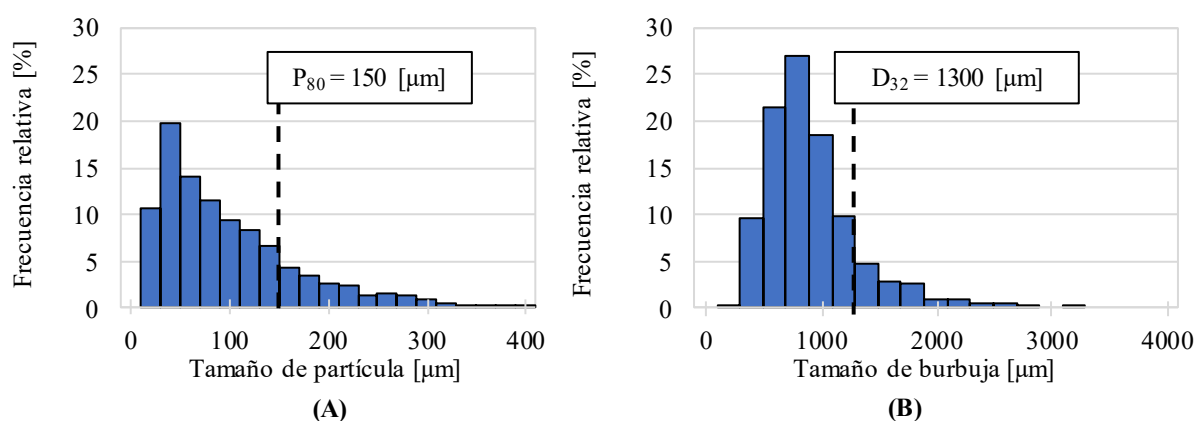


Figura 2.8: Comparación de distribuciones de tamaño de partícula (A) (adaptado de Runge, et al., 2013) y de tamaño de burbuja (B) (adaptado de Vinnett, et al., 2012) típicas de una flotación *rougher* de sulfuros de cobre en celda mecánica.

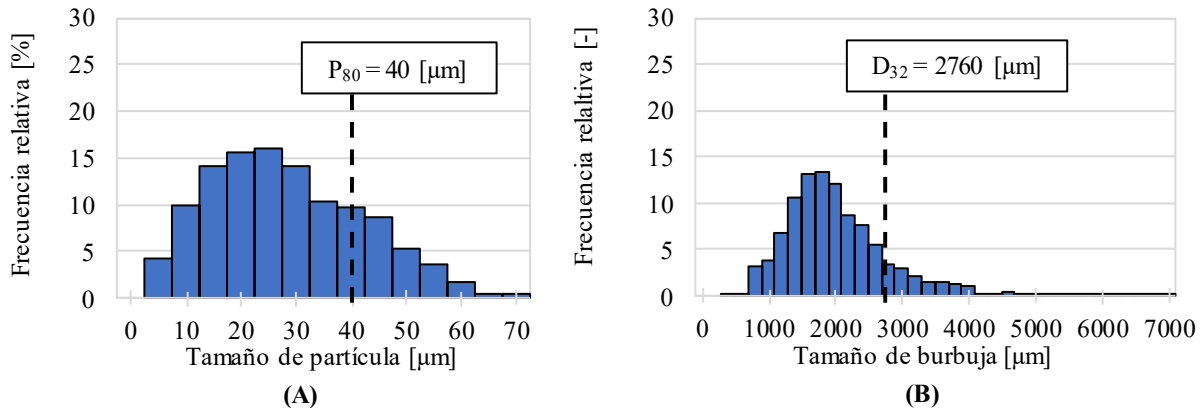


Figura 2.9: Comparación de distribuciones de tamaño de partícula (A) (adaptado de Pérez, et al., 2014) y de tamaño de burbuja (B) (adaptado de Nasset, 2006) típicas de una flotación cleaner de zinc en columna.

Las distribuciones de tamaño de burbuja recién expuestas muestran un D_{32} de 1.3 y 2.76 [mm] para celda mecánica y columna de flotación, respectivamente. No obstante, estos valores varían entre 0.8 a 2 [mm] para celdas mecánicas y entre 1.0 a 3.0 [mm] para columnas de flotación (Vera, 1999; Deglon, et al., 2000; Yianatos, 2005; Napier-Munn & Wills, 2006; Vinnett, et al., 2012). En el caso de las columnas, se debe considerar además que el tamaño de burbuja varía a lo largo del equipo producto del cambio en la presión estática, y que la forma de la distribución de tamaño de burbuja depende del tipo de inyector (Nasset, 2006; López, et al., 2012).

Considerando lo anterior y las distribuciones de tamaño de partícula mostradas en las Figuras 2.8 y 2.9, se pueden establecer las siguientes relaciones:

- En celdas mecánicas de flotación, la razón D_p/D_b varía entre 1/5 y 1/13.
- En columnas de flotación, la razón D_p/D_b varía entre 1/25 y 1/75.

En ambos casos, D_p corresponde al P_{80} de la alimentación y D_b al D_{32} de la distribución de tamaño de burbuja. Bajo este razonamiento, la baja recuperación de finos se atribuye a una razón D_p/D_b no adecuada (Leistner, et al., 2017), la que podría mejorarse con el uso de burbujas más pequeñas que las producidas en procesos convencionales de flotación (Yoon, 2000).

En este contexto, existe información experimental que evidencia un incremento en la eficiencia de colisión entre partículas finas y burbujas al reducir el tamaño de estas últimas (Anfruns & Kitchener, 1977; Hewitt, et al., 1995; Dai, et al., 1999), y que el uso de microburbujas ($<100[\mu\text{m}]$) incrementa la cinética de flotación de partículas finas (Reay & Ratcliff, 1975; Ahmed & Jameson, 1985; Yoon & Luttrell, 1986).

Sin embargo, el uso de microburbujas presenta inconvenientes. En primer lugar, estas son altamente susceptibles a coalescencia, provocando que su tiempo de vida media en el proceso sea muy corto (Rodrigues & Rubio, 2003; 2007). Por tanto, mantener un enjambre de burbujas

de pequeño tamaño resulta difícil y poco práctico. Por otra parte, las microburbujas con partículas adheridas poseen una baja velocidad de ascenso en comparación a burbujas de tamaño estándar (~ 1.0 [mm]), provocando un incremento sustancial en el tiempo de residencia requerido por la operación (Miettinen, et al., 2010) y un cambio en el orden de la cinética de flotación (Levenspiel, 1999). Finalmente, se ha observado que el uso de microburbujas produce una mayor recuperación de agua (Schwarz & Grano, 2005; Rodrigues & Rubio, 2007), lo cual incrementa el arrastre de ganga al concentrado por *entrainment* (Engelbrecht & Woodburn, 1975; Laplante, et al., 1989; Wang, 2016).

Algunas tecnologías para reducir el tamaño de burbujas y producir microburbujas son:

1. DAF (*Dissolved Air Flotation*): Esta alternativa se basa en la ley de Henry, donde la solubilidad del aire en agua es proporcional a la presión parcial del aire a temperatura constante. Por lo tanto, el aire puede ser disuelto en agua aplicando una gran presión, típicamente entre 3 a 6 [atm] (Rodrigues & Rubio, 2007). Luego, la solución se vuelve sobresaturada producto de una expansión, lo que hace que el aire precipite en forma de microburbujas (Matis, 1995).

Mediante DAF es posible generar burbujas con un tamaño medio entre 30 a 100 [μm] (Rubio, et al., 2002), lo cual, en el caso de recuperar finos, permitiría obtener una razón D_p/D_b más cercana a valores observados en procesos convencionales de flotación.

Sin embargo, el suministro de aire en DAF es muy bajo debido a la pequeña cantidad de aire que se puede disolver en agua, incluso a altas presiones (Battino, et al., 1984). Mientras el flujo de aire en tecnologías convencionales de flotación es del orden de 10 [m^3/m^3 de pulpa], en DAF sólo se alcanzan 0.007 [m^3/m^3 de pulpa] (Matis, 1995). Además, las microburbujas tienden a ser arrastradas hidráulicamente por el líquido descendente, impidiendo que estas alcancen la zona de espuma. Por este motivo, DAF requiere una carga circulante que varía entre un 15% a un 120% (Metcalf & Eddy, Inc, 1995). Finalmente, el uso de microburbujas aumenta la recuperación de agua, generando un incremento en el grado de *entrainment* y, por tanto, una reducción en la selectividad del proceso (Trahar & Warren, 1976; Smith & Warren, 1989; Liu & Wannas, 2004). Esta última razón hace que la flotación DAF sea preferentemente aplicada en áreas como el tratamiento de aguas, donde la selectividad no es requerida (Rubio, et al., 2002).

En el contexto de procesamiento de minerales, la Figura 2.10 muestra los resultados de una evaluación experimental del uso de la tecnología DAF para la recuperación de partículas finas de un mineral de cobre, realizada en el marco del Proyecto “Flotación de finos y ultrafinos Codelco Chuquicamata IM2”. Estos resultados (entregados como curvas de Ley-Recuperación) evidencian que el uso de flotación DAF, bajo las

condiciones de experimentación evaluadas, no generó diferencias significativas en la recuperación de partículas finas de sulfuros de cobre respecto de una flotación estándar.

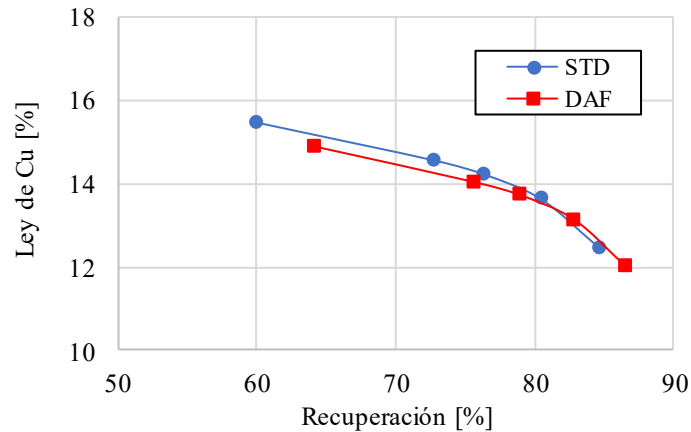


Figura 2.10: Comparación de curvas de Ley-Recuperación para pruebas de flotación estándar (STD) y flotación con aire disuelto (DAF) (adaptado de Rodrigues & Rubio, 2007).

Aunque los autores no detallan una explicación del resultado observado en la Figura 2.10, se presume que existió una coalescencia de microburbujas durante el experimento. Por consecuencia, la distribución de tamaño de burbuja (inicialmente fina) pudo haberse transformado en una distribución de tamaño tradicional, lo cual explicaría la ausencia de diferencias en la Figura 2.10.

2. Electroflotación: Consiste en la producción de pequeñas burbujas de hidrógeno y oxígeno mediante la electrólisis del agua. La electroflotación ha sido mayormente empleada en el tratamiento de aguas para la reducción de sólidos suspendidos, fosfatos y metales disueltos (Romanov, 1998).

Sin embargo, además de los problemas ya detallados que se asocian al uso de microburbujas, este proceso hace que muchos minerales sulfurados sufran cambios fisicoquímicos tales como oxidación en su superficie (Glembotskii, et al., 1975). Esto provoca un impacto en la flotabilidad de dichos minerales, reduciendo su recuperación.

3. Métodos mecánicos: Estos métodos incluyen el diseño de rotores y estatores que generen mayores esfuerzos de corte y, por consecuencia, produzcan burbujas más pequeñas; o el uso de materiales microporosos (Miettinen, et al., 2010). Estas tecnologías presentan los problemas asociados al uso de burbujas pequeñas, descritos anteriormente.

En conclusión, el uso de microburbujas en la flotación de partículas finas permite obtener una razón D_p/D_b más próxima a valores que optimizan la eficiencia del proceso. No obstante, esta alternativa presenta una serie de inconvenientes que hacen que su aplicación sea poco práctica.

Dados los inconvenientes asociados al uso de microburbujas, una nueva alternativa correspondería a modificar las condiciones hidrodinámicas o el régimen de mezclado del sistema, lo cual se puede lograr mediante cambios en el tipo de celda de flotación utilizada y en su diseño.

2.2.3. Celdas de flotación con diferentes condiciones hidrodinámicas

Existe una gran variedad de máquinas de flotación disponibles en el mercado, donde muchos diseños han sido desarrollados y descartados en el pasado (Napier-Munn & Wills, 2006). En esta sección, se entrega un breve análisis acerca de la efectividad en la recuperación de partículas finas conseguida con algunos diseños de celdas de flotación.

Para este análisis, la flotación de finos en celdas mecánicas será empleada como línea base. En general, el uso de celdas mecánicas resulta inefectiva para la concentración de partículas finas, dado que esta tecnología produce elevados niveles de *entrainment* (Johnson, et al., 1974; Espinosa, et al., 1988; Han, et al., 2014). Por este motivo, la recuperación de partículas finas en celdas mecánicas presenta baja selectividad (sección 1.3).

1. Columna de Flotación: La Figura 2.11 ilustra una configuración típica de una columna de flotación. Estas se diferencian de las celdas mecánicas en cuatro aspectos fundamentales: (i) ausencia de agitación mecánica, (ii) sistema de generación de burbujas (iii) presencia de agua de lavado, y (iv) geometría (relación altura/diámetro más elevada) (Finch & Dobby, 1990; Yianatos, et al., 2009; Napier-Munn & Wills, 2006).

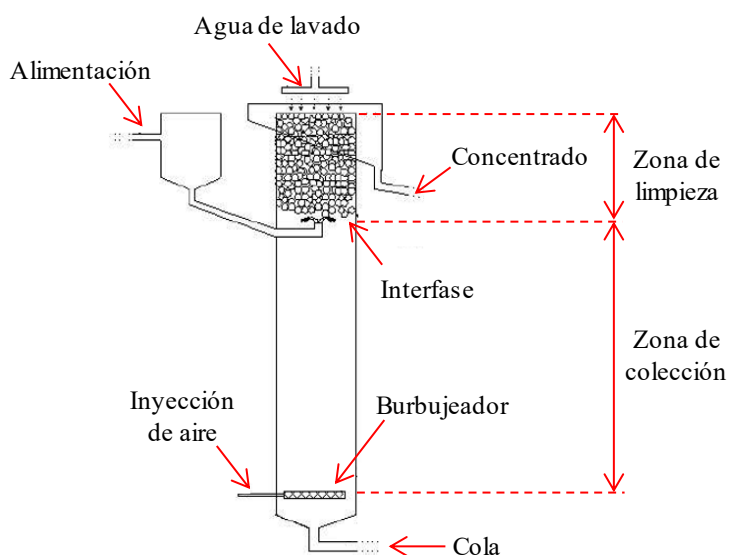


Figura 2.11: Esquema de una columna de flotación (sistema contracorriente) (adaptado de Yianatos, 2005).

En general, las columnas de flotación generan distribuciones de tamaño de burbuja más gruesas que las observadas en celdas mecánicas debido a la ausencia de sistemas que

produzcan elevados esfuerzos de corte, e.g., rotores y estatores (Vera, 1999; López, et al., 2012). Esto produce mayores razones D_p/D_b , lo que debiese reducir la eficiencia de colisión (sección 2.2.2). No obstante, se ha observado que las columnas producen una recuperación más eficiente de partículas finas, especialmente en términos de selectividad (sección 1.3) (Finch & Dobby, 1990; Napier-Munn & Wills, 2006).

Lo anterior se atribuye a la capacidad de las columnas de suprimir el *entrainment* debido a las mayores profundidades de espuma y la presencia de agua de lavado (Finch & Dobby, 1990). De esta forma, se pueden permitir mayores tiempos de flotación (i.e., mayores tiempos de residencia) para recuperar partículas de cinética de flotación lenta (e.g., finos) sin una reducción excesiva en la ley del concentrado (Espinosa, et al., 1988).

A pesar de que la tecnología de flotación columnar mejora la selectividad en la recuperación de finos, aún existe un límite de tamaño de partícula (~ 10 [μm]) bajo el cual se obtienen importantes pérdidas de minerales valiosos al utilizar esta tecnología (Espinosa, et al., 1988).

2. Celda Jameson: La Figura 2.12 muestra un esquema de una celda Jameson. En esta tecnología, la pulpa es alimentada por un tubo vertical a gran velocidad, produciendo un vacío que permite la succión de aire. De esta forma, se genera un contacto intensivo entre partículas y burbujas en tiempo muy corto (5 a 10 [s]) y con alta concentración de gas (Atkinson, et al., 1993; Jameson, 1999). Este principio es similar al observado en el mezclador en línea estático desarrollado por Yoon, et al. (1989) y en la celda EKOF (Yianatos, 2005)

Posteriormente, la mezcla es descargada a un estanque, donde ocurre la separación entre pulpa y burbujas (con partículas adheridas). En adición, se incorpora agua de lavado para reducir el nivel de *entrainment* (Harbort, et al., 2003).

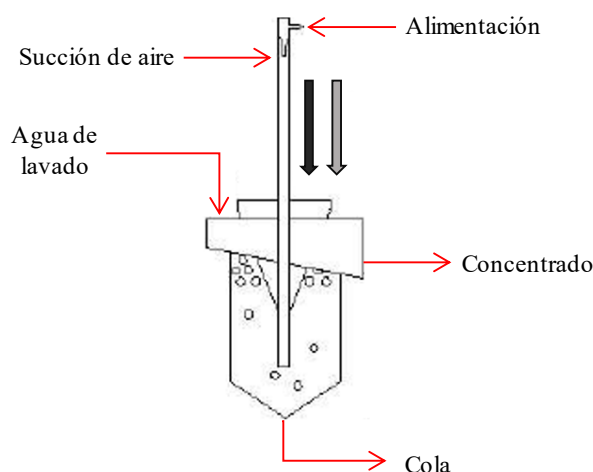


Figura 2.12: Esquema de una celda Jameson de flotación (adaptado de Yianatos, 2005).

Producto del intenso mezclado, la celda Jameson genera burbujas más finas que celdas de flotación mecánicas, con un D_{32} entre 0.36 a 0.95 [mm] (medido en el estanque) (Atkinson, et al., 1993). Por tanto, esta tecnología permitiría alcanzar razones D_p/D_b en un rango más adecuado para el caso de partículas finas, incrementando la eficiencia de colisión (Yoon & Luttrell, 1989). Considerando lo anterior, y dados los principios de operación de la celda Jameson, esta ha sido exitosamente aplicada en la recuperación de carbón (Osborne & Euston, 2015), especialmente para tamaños de partícula menores a 150 [μm] (Evans, et al., 1995; Mohanty & Honakeri, 1999; Cowburn, et al., 2006).

No obstante, la celda Jameson, al igual que las columnas de flotación, no ha logrado demostrar incrementos importantes en la recuperación de material fino en minerales sulfurados. En este contexto, Atkinson, et al (1993) realizó experimentos de flotación de un mineral de cobre finamente molido ($P_{80} = 30$ [μm]) en celda Jameson, obteniendo una recuperación máxima de un 40%. Por lo tanto, esta tecnología presentó importantes pérdidas de partículas finas bajo las condiciones de experimentación evaluadas.

En conclusión, se han desarrollado diferentes diseños de celdas de flotación, los que generan distintas condiciones hidrodinámicas y de mezclado. No obstante, dichos diseños no han logrado solucionar la problemática asociada a la pérdida de finos en el proceso de flotación.

En vista de lo anterior y del análisis entregado en la sección 2.2.2, la razón D_p/D_b para partículas finas podría incrementarse mediante un aumento en el tamaño aparente de partícula, lo cual debiese promover una mejor eficiencia de colisión partícula-burbuja. Esta opción es analizada en la siguiente sección.

2.2.4. Aglomeración selectiva de partículas

La cinética de flotación de finos mejora considerablemente con el incremento del tamaño de partícula (Trahar, 1981; Ralston & Dukhin, 1999; Pyke, et al., 2003). Por tanto, las técnicas de aglomeración selectiva buscan formar agregados de partículas de mayor tamaño y masa, las que pueden ser clasificadas en tres grupos dependiendo del mecanismo mediante el cual se forman los agregados: (i) coagulación, (ii) floculación selectiva y (iii) agregación hidrofóbica.

1. Coagulación: Se logra mediante la adición de un electrolito que disminuya la repulsión entre partículas cargadas eléctricamente en su superficie, lo que permite que estas partículas se aglomeren (Bratby, 2006). Este principio se ilustra en la Figura 2.13. La coagulación es una técnica ampliamente utilizada en el tratamiento de aguas residuales, donde no se necesita una gran selectividad (Henderson, et al., 2010; Lin, et al., 2018). Sin embargo, los electrolitos causan heterocoagulación, por lo que no es posible obtener la selectividad requerida en procesamiento de minerales (Miettinen, et al., 2010).

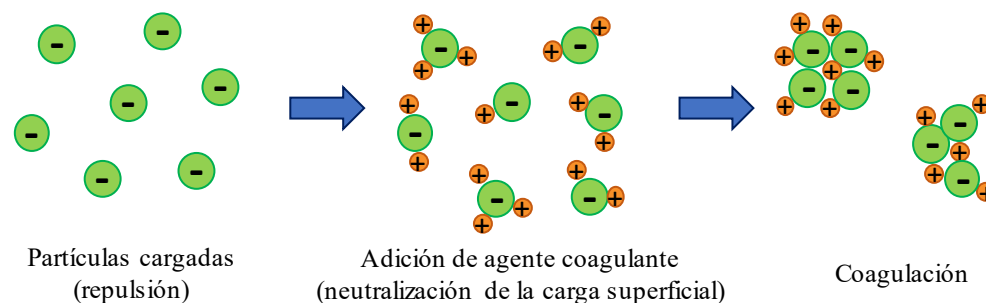


Figura 2.13: Representación esquemática del proceso de coagulación (adaptado de Bratby, 2006).

2. Floculación selectiva: Los flóculos son formados mediante la acción de un agente químico (floculante), que generalmente corresponde a un polímero de cadena larga. Estos polímeros son adsorbidos en la superficie del mineral y, posteriormente, las partículas se aglutinan formando flóculos (Figura 2.14) (Gregory & O'Melia, 1989).

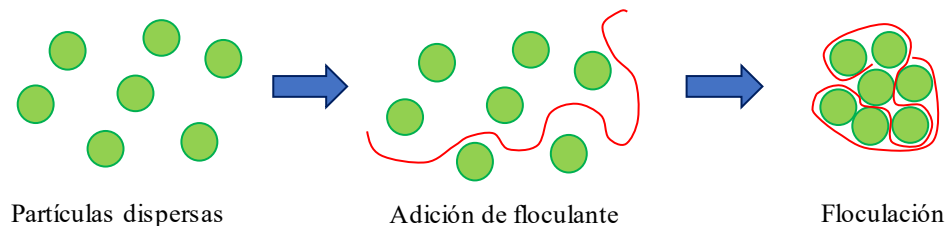


Figura 2.14: Representación esquemática del proceso de floculación (adaptado de Bratby, 2006).

A pesar de que esta técnica fue prometedora en el pasado (Attia, 1977; Song, et al., 2001), el uso de floculantes genera atrapamiento de ganga dentro de los flóculos, provocando una reducción en la selectividad de la separación (Rubio, et al., 2003). Lo anterior impide que esta tecnología pueda ser implementada a escala industrial.

3. Aglomeración hidrofóbica: Estos métodos consisten en formar agregados de partículas finas de mayor tamaño mediante un incremento selectivo en la hidrofobicidad de dichas partículas, o bien, mediante el uso de un medio de transporte que permita colectarlas. Dentro de estas tecnologías se destaca el uso de partículas magnéticas hidrofóbicas (PMH). Estas pueden capturar partículas hidrófobas, formando agregados de mayor tamaño que se recuperan por flotación. Posteriormente, las PMH pueden ser recicladas mediante separadores magnéticos de baja intensidad (Honaker & Tao, 2009).

Sin embargo, no se ha logrado demostrar una mejora significativa en la recuperación de material fino mediante el uso de esta tecnología. Esta observación queda evidenciada en la Figura 2.15, la que muestra resultados de incremento en la recuperación de carbón por clase de tamaño al incorporar PMH, obtenidos por Honaker et al. (2016) en pruebas de flotación batch. En las pruebas se utilizaron PMH con un P_{50} de 150 [μm], añadidas en un 10% en peso respecto a la masa de carbón seco.

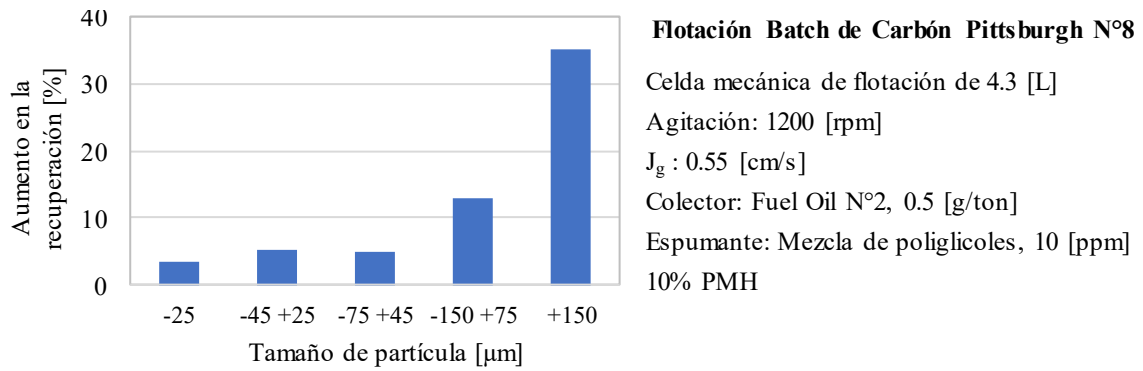


Figura 2.15: Aumento en la recuperación por clase de tamaño al utilizar un 10% en peso de PMH (adaptado de Honaker, et al., 2016).

Para analizar la información de Figura 2.15, se debe considerar que el carbón posee una densidad comparativamente menor que la de minerales metálicos (entre 800 a 1800 [kg/m³]) (Xie, 2015). Por este motivo, se prefiere flotar carbón a tamaños de partícula más gruesos, donde 50 [μm] es considerado como un tamaño fino en general (Sohby & Tao, 2013). En vista lo anterior, la Figura 2.15 muestra que el uso de PMH solo provocó un aumento de ~5% en la recuperación de las fracciones finas (-25 [μm] y -45 +25 [μm] en este caso). No obstante, la tecnología (adicción de PMH) mejoró significativamente la recuperación de gruesos (+150 [μm]), la que incrementa en ~35%.

Por otro lado, la Figura 2.16 reporta los resultados de cinética de flotación de la fracción -25 [μm], obtenidos en el mismo experimento de flotación batch de carbón con PMH descrito anteriormente.

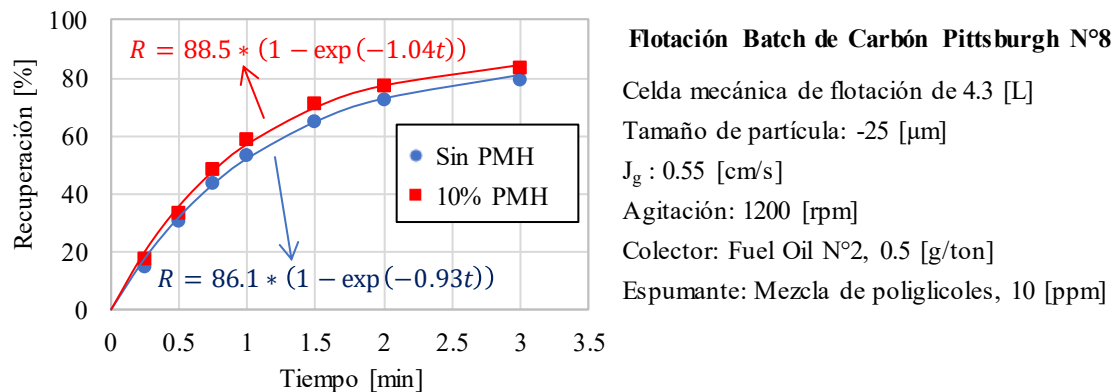


Figura 2.16: Cinética de flotación de partículas de carbón -25[μm], sin PMH y con un 10% en peso de PMH (adaptado de Honaker, et al., 2016).

Se ajustó un modelo cinético de primer orden (ecuación (2.6)) (García Zúñiga, 1935) a los datos representados en la Figura 2.16. Los resultados de dicho ajuste (reportados en la misma Figura 2.16) muestran que el uso de PMH generó un incremento del 12% en el valor de la constante cinética de flotación (k) y del 3% en el valor de la recuperación máxima (R_∞). Por lo tanto, la adición de PMH promovió una cinética de flotación más

rápida. No obstante, al no existir un aumento significativo en R_{∞} , sólo se terminó recuperando la misma cantidad de carbón en un menor tiempo.

$$R = R_{\infty} * (1 - \exp(-kt)) \quad (2.6)$$

En resumen, las alternativas descritas en esta sección no solucionan la problemática de flotación de finos. Sin embargo, existen dos conceptos que se pueden rescatar de este análisis: (i) A modo general, la aglomeración de partículas finas permitiría alcanzar una razón D_p/D_b más apropiada para el proceso de flotación, generando agregados de partículas que puedan ser recuperados por enjambres de burbujas con distribuciones de tamaño convencionales, y (ii) en particular, se rescata la idea en la que se basa el uso de PMH. Esta idea corresponde a emplear un medio de transporte de partículas finas, el que pueda asistir su recuperación en el proceso de flotación.

2.3. Conclusiones

Basado en los antecedentes entregados en este capítulo, es posible obtener ciertas conclusiones útiles para el desarrollo de una tecnología que permita realizar una recuperación eficiente y selectiva de partículas finas en flotación:

1. La principal causa del problema de flotación de finos es la baja probabilidad de colisión partícula-burbuja (Trahar, 1981). Por lo tanto, una tecnología para recuperación eficiente de finos debería incrementar dicha probabilidad.
2. Existe una razón óptima entre los tamaños de partícula y burbuja (D_p/D_b) que debiese mejorar la eficiencia de colisión y, por tanto, promover un mejor desempeño del proceso de flotación de finos. Esta razón depende del ambiente hidrodinámico del sistema de flotación (i.e., tipo de celda de flotación).
3. La probabilidad de colisión partícula-burbuja para finos puede ser incrementada usando microburbujas (Yoon, 1993; 2000).
4. Otra alternativa para aumentar la probabilidad de colisión partícula-burbuja correspondería al incremento en el tamaño aparente de partícula (Leistner, et al., 2017).
5. Se descarta el uso de microburbujas pues generan elevados niveles de *entrainment* (Wang, 2016) y aumentan el tiempo de residencia requerido en sistemas de flotación (Miettinen, et al., 2010). Por otro lado, la aglomeración de partículas mediante reactivos como floculantes o coagulantes no ha demostrado la selectividad suficiente que se requiere en procesamiento de minerales (Rubio, et al., 2003).

6. Por otra parte, se han propuesto diseños de celdas de flotación con diferentes condiciones hidrodinámicas (e.g., columnas y celdas Jameson) para mejorar la recuperación de finos. No obstante, estos diseños aún presentan un límite de tamaño de partícula ($\sim 10 \text{ } [\mu\text{m}]$) bajo el cual se producen pérdidas significativas de material valioso.
7. Basado en el concepto de PMH (Honaker, et al., 2016), se especula que la recuperación de finos se puede lograr utilizando un medio de transporte selectivo de partículas, i.e., un material capaz de coleccionar partículas de materiales valiosos, formando agregados de partículas de mayor tamaño que puedan ser recuperados en procesos de flotación convencionales.

Dado que los estudios previos y las tecnologías propuestas aún no han proporcionado una solución para recuperar partículas finas de forma selectiva, se requiere una revisión de los modelos de probabilidad de colisión (parámetro que ha sido identificado como principal causa que limita la recuperación de finos) y, eventualmente, un ajuste de dichos modelos que permita describir la fenomenología de la colisión partícula-burbuja adecuadamente. Con esta información se podrá establecer qué se necesita para desarrollar una tecnología para la recuperación eficiente y selectiva de partículas finas en flotación.

Para esto, en el siguiente capítulo se presenta una revisión de los modelos de probabilidad de colisión partícula-burbuja presentes en la literatura y se plantea el desarrollo de un nuevo modelo de probabilidad de colisión, el que apunta a realizar una descripción más apropiada de la fenomenología del proceso.

CAPÍTULO 3: Desarrollo de un modelo fenomenológico de colisión partícula - burbuja

Orientado por la hipótesis de la tesis, este trabajo apunta a desarrollar una nueva tecnología para mejorar la recuperación de partículas finas en flotación. En el Capítulo 2, se identificó que la probabilidad de colisión partícula-burbuja (P_c) es la principal causa que explica las limitaciones en la recuperación de finos. Por lo tanto, un estudio y modelación de P_c entregaría información relevante en cuanto a las condiciones y variables que determinan dichas limitaciones.

El fenómeno de colisión partícula-burbuja ha sido sistemáticamente estudiado en los últimos 70 años, generando una serie de modelos de P_c (Sutherland, 1948; Gaudin, 1957; Flint & Howart, 1971; Weber & Paddock, 1983; Yoon & Luttrell, 1989; Schulze, 1989; Nguyen & Kmet, 1992; Dai, et al., 2000; Yoon, 2000). Este último parámetro es de relevancia dado que determina la constante cinética de flotación (Trahair, 1981; Gorain, et al., 1997; 1999).

Básicamente, los modelos han tratado de identificar las variables que determinan P_c considerando los aspectos hidrodinámicos del proceso (Yoon, 1993). Sin embargo, muchos estos modelos se han formulado bajo el supuesto de despreciar la inercia de las partículas, lo que implicaría que estas no se desviarían de las líneas de flujo del líquido bajo ninguna condición (Dai, et al., 2000). El supuesto anterior no siempre es válido, generando estimaciones de P_c que no representan la realidad del proceso.

Debido a lo anterior, en este capítulo se entrega una revisión de modelos de P_c , los que son contrastados con valores obtenidos mediante una modelación fluidodinámica en el software Comsol que si consideró la inercia de partículas. Posteriormente, con el fin de generar una herramienta que permita una mejor estimación de P_c , se desarrolla y valida un nuevo modelo de probabilidad de colisión, el cual considera los efectos inerciales del proceso mediante la incorporación del número adimensional de Stokes (Raju & Meiburg, 1995) a la estructura del modelo. La validación de este nuevo modelo se realizó con información experimental reportada por Yoon & Luttrell en pruebas de flotación con carbón (1989).

Por otra parte, basado en el análisis de PMH (sección 2.2.4), se introduce el concepto de medio de transporte de partículas. En términos generales, este medio de transporte corresponde a un material que pueda colectar partículas finas de minerales valiosos selectivamente (sección 1.3). Mediante esta técnica, se generarían agregados de partículas de mayor tamaño (Figura 3.1), los cuales, al ser sometidos a procesos de flotación convencional, permitirían lograr un incremento en la razón D_p/D_b (entendiendo en este caso que D_p es el tamaño del agregado, i.e., partícula más medio de transporte). Como consecuencia, se obtendría una mayor probabilidad de colisión, por lo que la recuperación de estos agregados debiese ser más eficiente que la de partículas finas.

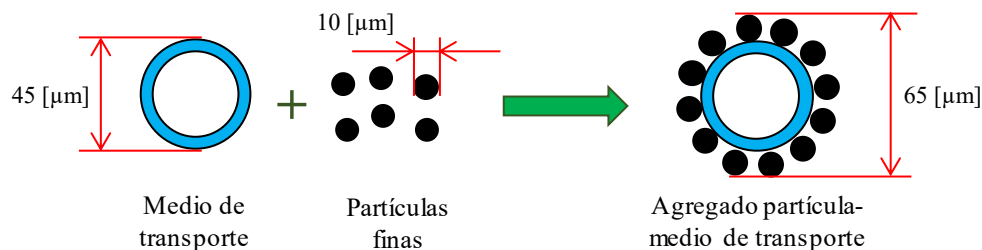


Figura 3.1: Representación de un medio de transporte de partículas finas (tamaños sólo ilustrativos).

Combinando los resultados de la modelación de P_c y el concepto de medio de transporte de partículas, se realiza una evaluación de las propiedades requeridas por dicho medio de transporte para mejorar la recuperación de partículas finas, tales como tamaño y densidad.

De esta forma, se logró identificar que las microesferas de vidrio huecas corresponden a una tecnología que se puede utilizar potencialmente como medio de transporte de partículas finas y, así, mejorar la recuperación de estas últimas en el proceso de flotación.

3.1. Revisión de modelos de probabilidad de colisión partícula - burbuja

La modelación de la probabilidad de colisión partícula-burbuja (P_c) se ha realizado desde dos enfoques principalmente:

1. Modelos para condiciones no turbulentas, los que pueden ser aplicables a columnas de flotación con una elevada razón altura/diámetro (Yoon, 2000).
2. Modelos basados en turbulencia, los cuales son más apropiados para condiciones de alta agitación (e.g., en celdas mecánicas de flotación) (Schubert & Bischofberger, 1979; Yoon, 1993).

La aplicación de modelos que consideran turbulencia es complicada pues aún no se tiene suficiente entendimiento del fenómeno (Bird, et al., 2002). Además, por lo general, se requieren herramientas computacionales avanzadas que asistan la resolución de dichos modelos (Ghiaasiaan, 2011). Por las razones anteriores, la revisión y análisis de modelos se limitará a los de primer tipo, i.e., modelos para condiciones no turbulentas.

Los modelos para condiciones no turbulentas consideran una partícula suspendida y una burbuja aislada, la cual asciende en el líquido. Esencialmente, la modelación consiste en describir la trayectoria de la partícula respecto de la burbuja. Esta trayectoria se ve afectada principalmente por dos tipos de fuerza:

- Fuerzas de arrastre, las que producen un barrido de la partícula alrededor de la burbuja. Estas fuerzas se relacionan directamente con el patrón de flujo del líquido, generado por

la burbuja ascendente. Dicho patrón se representa mediante una serie infinita de líneas de flujo o *streamlines* (Figura 3.2 (A)), las que son tangentes al vector de velocidad del fluido en todo punto e instante. El arreglo espacial de las *streamlines* depende de las propiedades del fluido y la geometría del obstáculo puesto en el campo de flujo (Yoon & Luttrell, 1989).

- Fuerzas inerciales, que tienden a conducir a la partícula hacia la superficie de la burbuja (Dai, et al., 2000). Estas fuerzas corresponden a la gravedad y el empuje, las que dependen de la densidad y tamaño de la partícula.

La Figura 3.2 (B) representa gráficamente el fenómeno de colisión partícula-burbuja, donde la trayectoria de la partícula ha sido resaltada mediante una línea roja que pasa por el centro de esta.

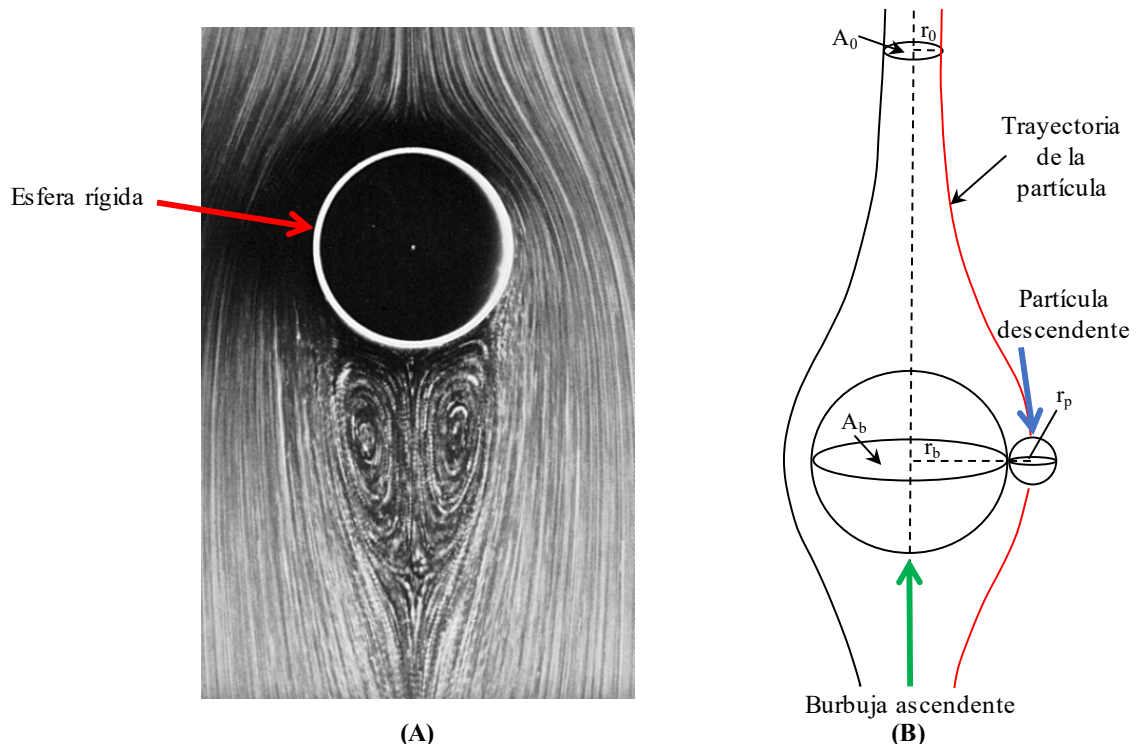


Figura 3.2: Ejemplo de líneas de flujo (A) (De Paula, 2013) y representación del fenómeno de colisión partícula-burbuja (B) (adaptado de Yoon & Luttrell, 1989).

Basado en el esquema de la Figura 3.2 (B), nótese que existe una trayectoria única que pasa a una distancia r_p del borde la burbuja en su ecuador y a una distancia r_0 del eje central cuando la partícula está infinitamente alejada de la burbuja. Por lo tanto, de todas las partículas ubicadas en el recorrido de ascenso de la burbuja (delimitado por el área proyectada de esta), sólo aquellas cuyo centro se encuentre dentro del radio límite r_0 lograrán colisionar con la burbuja, mientras que aquellas partículas fuera de tal límite serán barridas por la burbuja (Yoon & Luttrell, 1989). La probabilidad de colisión queda definida entonces por la ecuación (3.1).

$$P_c = \frac{A_o}{A_b} = \left(\frac{r_o}{r_b}\right)^2 \quad (3.1)$$

De esta forma, el problema se reduce a resolver simultáneamente la ecuación de Navier-Stokes (Bird, et al., 2002) y la ecuación que define la trayectoria de una partícula en un fluido (Hahn & Sohn, 1990) (Anexo A.2, ecuaciones (A.7) y (A.8)). La modelación recién descrita ha sido resuelta por varios autores, bajo diferentes condiciones y utilizando distintos métodos, los cuales no son revisados en esta tesis. En general, se ha logrado determinar que la probabilidad de colisión (P_c) puede ser expresada mediante la ecuación (3.2) (Yoon, 1993), donde los factores m y n dependen de las condiciones hidrodinámicas del proceso (Yoon, 2000). La Tabla 3.1 entrega las expresiones de m y n para distintos modelos presentes en la literatura.

$$P_c = m \left(\frac{D_p}{D_b}\right)^n \quad (3.2)$$

Tabla 3.1: Modelos de probabilidad de colisión partícula-burbuja para distintas condiciones de flujo.

Modelo	Condición de Flujo	m	n
Gaudin (1957)	Régimen de Stokes ($Re_b < 0.1$)	$\frac{3}{2}$	2
Yoon & Luttrell (1989)	Régimen Intermedio ($0.1 < Re_b < 500$)	$\frac{3}{2} + \frac{4Re_b^{0.72}}{15}$	2
Weber & Paddock (1983)	Régimen Intermedio ($0.1 < Re_b < 500$)	$\frac{3}{2} \left[1 + \frac{\left(\frac{3}{16}\right) Re_b}{1 + 0.249 Re_b^{0.56}} \right]$	2
Sutherland (1948)	Potencial (Re_b muy alto)	3	1

A pesar de los esfuerzos realizados para generar herramientas matemáticas como las anteriores, los modelos desarrollados hasta la fecha no producen predicciones adecuadas de P_c , dado que estos presentan importantes deficiencias en su formulación. En particular, los modelos presentados en la Tabla 3.1 presentan los siguientes inconvenientes:

- Los modelos de régimen de Stokes y régimen Potencial han sido formulados para condiciones de flujo no representativas de un proceso de flotación convencional, en donde el número de Reynolds varía entre 0.2 y 300 (Yoon & Luttrell, 1989). En general, el modelo de Stokes subestima de la probabilidad de colisión para tamaños de burbuja mayores a 100 $[\mu m]$, mientras que el modelo Potencial sobreestima la probabilidad de colisión en todo el espectro de tamaños de burbuja y partícula (Dai, et al., 2000).

- Todos los modelos reportados en la Tabla 3.1 han sido formulados bajo el supuesto de que las partículas poseen un tamaño suficientemente pequeño como para despreciar su fuerza inercial (Sutherland, 1948; Gaudin, 1957; Weber & Paddock, 1983; Yoon & Luttrell, 1989). De esta forma, se asume que la trayectoria de las partículas siempre sigue las *streamlines*, sin desviarse de ellas. Por lo tanto, estos modelos ignoran los efectos de las fuerzas inerciales, lo que provoca distorsiones en la estimación de la P_c .

Para comprobar las deficiencias mencionadas anteriormente, se realizó una evaluación de los modelos detallados en la Tabla 3.1. Esta evaluación consistió en la implementación de un modelo CFD (*Computational Fluid Dynamics*) en el software Comsol Multiphysics, el que fue empleado para simular el fenómeno de colisión partícula-burbuja, obtener valores de probabilidad de colisión bajo diversas condiciones y comparar tales valores con aquellos estimados mediante los modelos de la Tabla 3.1.

Se realizaron simulaciones con y sin efectos inerciales para evaluar el impacto de estos en la probabilidad de colisión partícula-burbuja. Las simulaciones se llevaron a cabo con distintas combinaciones de tamaño de partícula y burbuja. Además, variando la densidad de partícula, fue posible cuantificar el impacto de los efectos inerciales en la probabilidad de colisión. Los escenarios simulados se detallan en el Anexo B, Tabla B.1.

Comsol permite resolver el modelo de colisión partícula-burbuja mediante el método de elementos finitos. De esta forma, se logró obtener el perfil de velocidad del fluido (Figura 3.3) y la trayectoria de las partículas (Figura 3.4) para los distintos escenarios simulados.

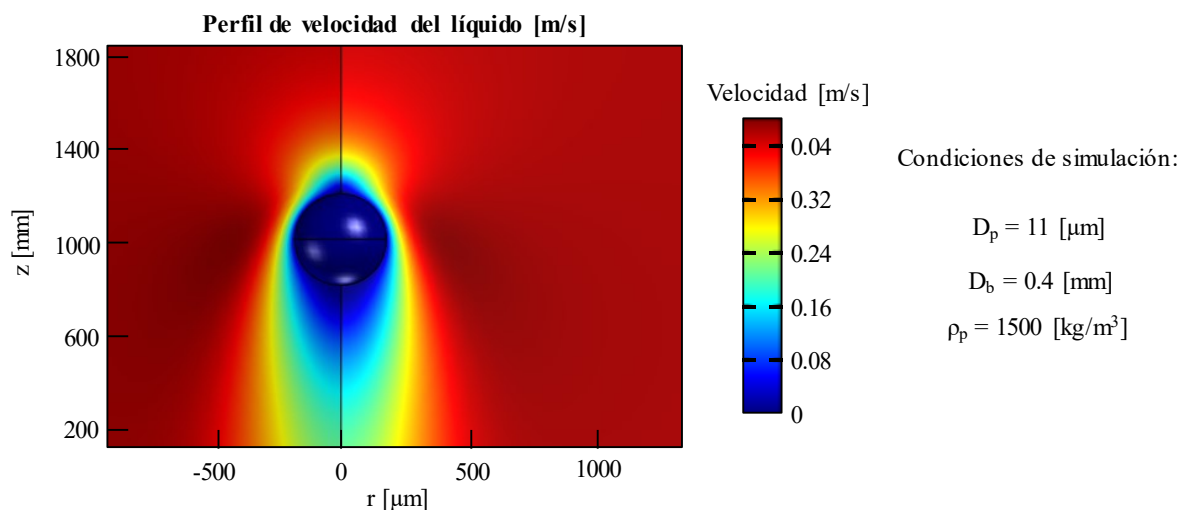


Figura 3.3: Ejemplo de perfil de velocidad de líquido obtenido en simulación CFD en software Comsol Multiphysics.

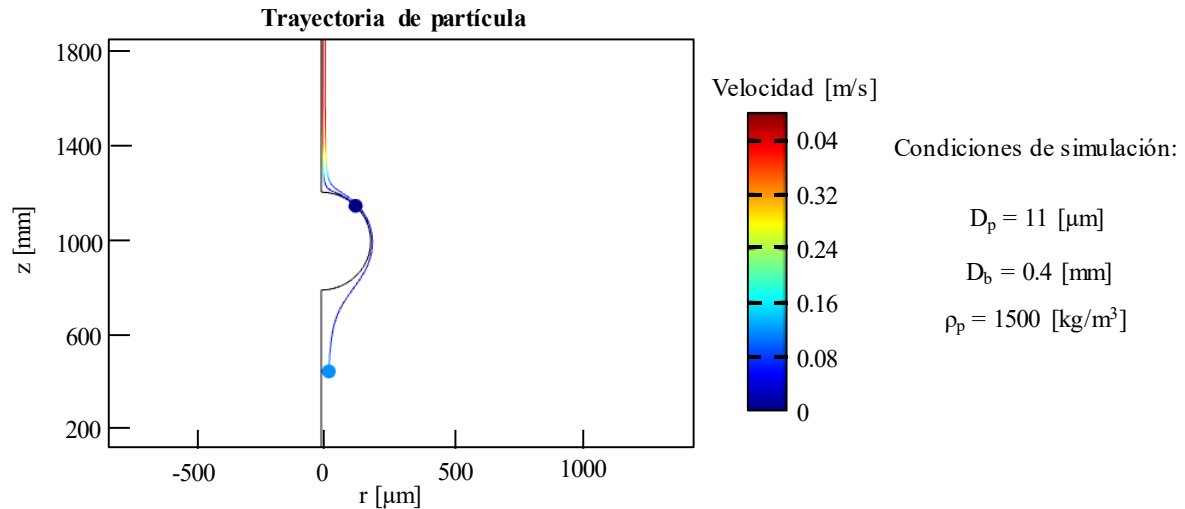


Figura 3.4: Ejemplo de trayectoria de partícula obtenida en simulación CFD en software Comsol Multiphysics.

Para cada escenario simulado, se identificó la trayectoria de partícula que cumplía con las condiciones representadas en la Figura 3.2 (B). Posteriormente, P_c se calculó según la ecuación (3.1). Los resultados obtenidos (Anexo D.1, Tabla D.1) se presentan gráficamente en la Figura 3.5, junto con la comparación de los valores de P_c predichos por los modelos de la Tabla 3.1.

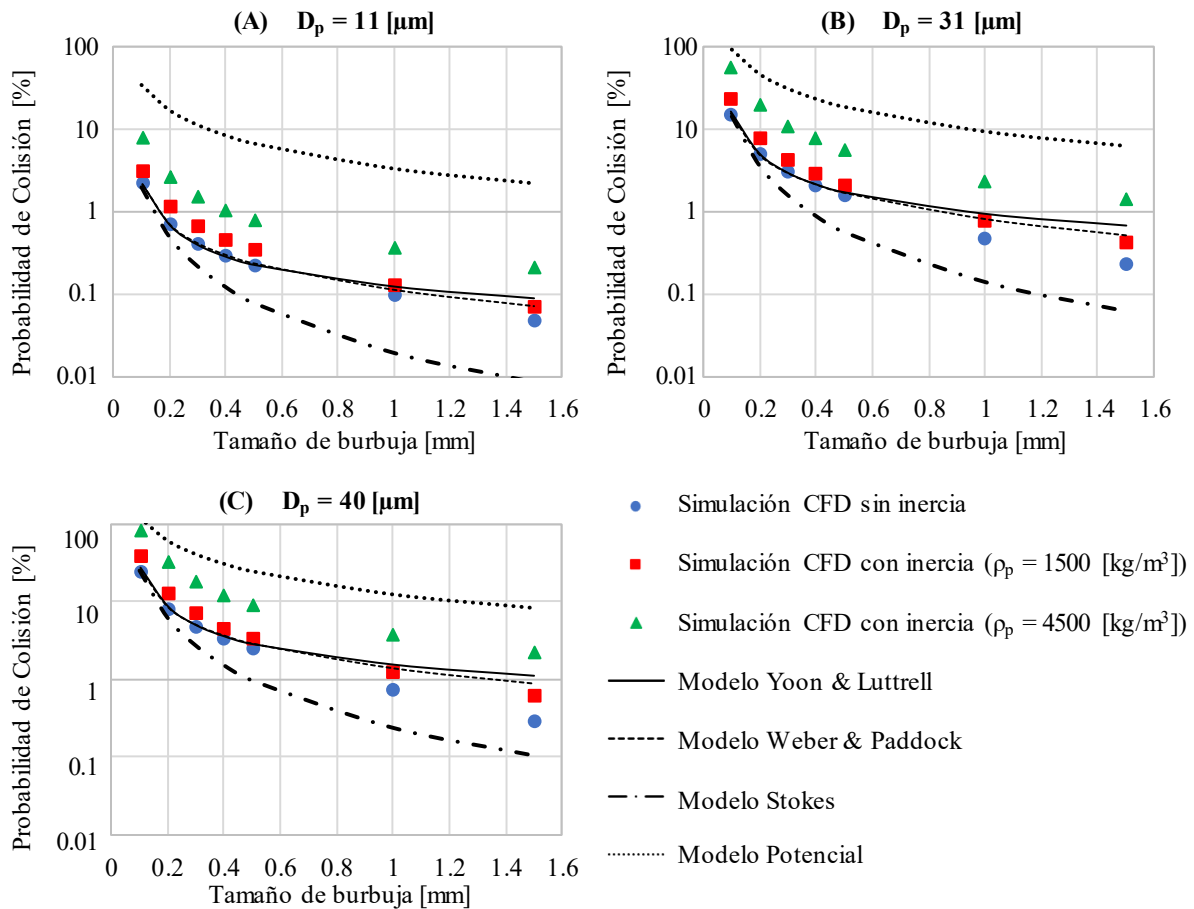


Figura 3.5: Resultados de simulaciones CFD y comparación con modelos de probabilidad de colisión partícula-burbuja.

La Figura 3.5 muestra que los modelos de Stokes y Potencial no logran una buena predicción de P_c . En general, el modelo de Stokes entrega una subestimación de P_c , mientras que el modelo Potencial la sobreestima. Esto verifica el hecho de que los modelos recién mencionados han sido formulados bajo condiciones no representativas de un proceso de flotación estándar.

Por otro lado, los modelos de Weber & Paddock y Yoon & Luttrell predicen P_c adecuadamente para tamaños de burbuja menores a 0.5 [mm] cuando los efectos inerciales son despreciados, pero la predicción se desvía para tamaños de burbuja mayores, produciendo una sobreestimación de P_c . Sin embargo, al considerar la inercia de las partículas, los valores de P_c calculados con los modelos anteriores se desvían considerablemente de aquellos obtenidos mediante simulación CFD. En términos relativos, tales desviaciones alcanzan de hasta un 40% para $\rho_p = 1500$ [kg/m³] y 75% para $\rho_p = 4500$ [kg/m³]. Esto corrobora las observaciones realizadas por Dai et al. (2000), quien apuntó que despreciar la inercia de partículas genera un error en la estimación de P_c .

Adicionalmente, los resultados de la Figura 3.5 evidencian que el aumento en la densidad de partícula genera un incremento en la probabilidad de colisión. Este resultado es consistente con la teoría, pues una mayor densidad otorga una mayor fuerza inercial a la partícula, lo que promueve una mayor desviación de las *streamlines*. Como consecuencia, se obtiene en una mayor probabilidad de colisión partícula-burbuja (Dai, et al., 2000).

El análisis anterior demuestra que la inercia de las partículas no debe ser despreciada para la estimación de probabilidad de colisión partícula-burbuja. De esta forma, se concluye que los modelos reportados en esta sección (Tabla 3.1) no son apropiados para predecir P_c .

Resulta de especial interés el analizar los resultados de P_c considerando una razón D_p/D_b apropiada para procesos de flotación. La Figura 3.6 ilustra resultados de P_c en función del tamaño de partícula y de la condición de inercia simulada. Los valores se obtuvieron para una razón D_p/D_b de 1/35, la que corresponde a un valor adecuado para un proceso de flotación en columna (sección 2.2.2).

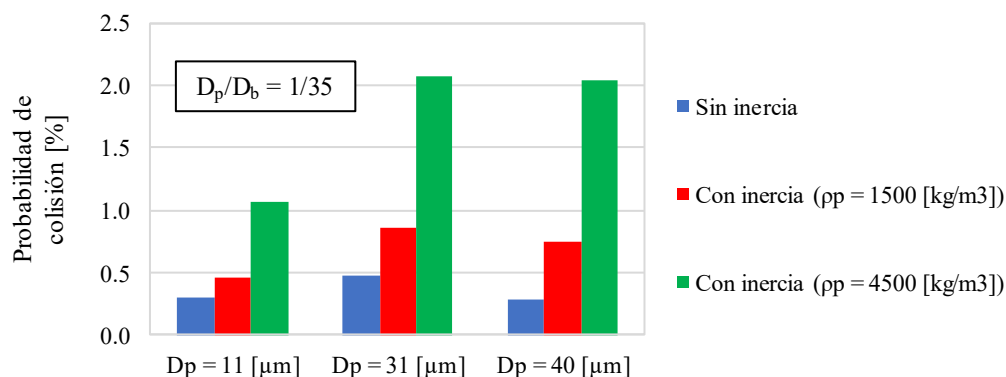


Figura 3.6: Valores de probabilidad de colisión partícula-burbuja para distintas condiciones de simulación CFD, considerando una razón D_p/D_b constante de 1/35.

La Figura 3.6 muestra que, para un factor D_p/D_b constante y una misma condición inercial, el valor de P_c varía con el tamaño de partícula (y, por consecuencia, varía también con el tamaño de burbuja). Por tanto, a pesar de que la razón entre los tamaños de partícula y burbuja genera un impacto significativo en el valor de P_c , deben existir otros factores que también afectan dicho valor. A excepción del efecto de la densidad, no es posible determinar una tendencia clara en la Figura 3.6, por lo que se presume que la relación entre P_c y las variables que determinan este parámetro son de carácter no lineal.

En resumen, se requiere desarrollar y validar un modelo de P_c que permita realizar estimaciones más apropiadas de la probabilidad de colisión partícula-burbuja. Este modelo debiese considerar los distintos factores analizados en esta sección, e.g., inercia de partículas, efecto de la densidad, razón D_p/D_b , entre otros. Este nuevo modelo es desarrollado en la sección 3.2.

3.2. Desarrollo de un nuevo modelo para la probabilidad de colisión partícula - burbuja

En vista de los resultados presentados en la sección 3.1, se requiere desarrollar un nuevo modelo de P_c para realizar estimaciones más apropiadas de este parámetro, estudiar las variables que determinan el fenómeno de colisión partícula-burbuja y cuantificar su efecto. Esta información resulta de gran relevancia para desarrollar una tecnología de recuperación eficiente de finos en flotación y, de esta forma, dar respuesta a la hipótesis planteada en esta investigación.

Los resultados de probabilidad de colisión obtenidos mediante simulación (Figura 3.5) sugieren un evidente efecto de la densidad de partícula. Como la densidad de partícula está directamente relacionada con su inercia, esta tesis propone incluir dicha variable en un modelo de probabilidad de colisión que posea la misma estructura que el propuesto por Yoon & Luttrell (1989). Por lo tanto, la estructura del nuevo modelo se presenta en la ecuación (3.3).

$$P_c = (a + b \cdot Re_b^c) \cdot \left(\frac{\rho_p}{\rho_l}\right)^d \cdot \left(\frac{D_p}{D_b}\right)^2 \quad (3.3)$$

Donde a, b, c y d son constantes que se deben obtener mediante ajuste. La ecuación (3.3) puede ser arreglada algebraicamente para obtener el número adimensional de Stokes (ecuación (3.5)). El resultado de dicho arreglo se muestra en la ecuación (3.4):

$$P_c = \frac{(a + b \cdot Re_b^c) \cdot g^d}{Re_b^d} \cdot St^d \cdot \left(\frac{D_p}{D_b}\right)^{2-2d} \quad (3.4)$$

$$St = \frac{1}{9} \cdot \frac{\rho_p}{\rho_l} \cdot \left(\frac{D_p}{D_b} \right)^2 Re_b \quad (3.5)$$

Es importante destacar que el número de Stokes (St) representa la razón entre las fuerzas inerciales y las fuerzas de arrastre que actúan sobre una partícula en un fluido. Por lo tanto, este número adimensional ayuda a determinar el comportamiento de las partículas suspendidas en un flujo. Las partículas que poseen un St pequeño ($\ll 1$) tienden a seguir la trayectoria de las *streamlines*, mientras que aquellas con un elevado St ($\gg 1$) tienden a desviarse de las *streamlines* (Raju & Meiburg, 1995). Por consecuencia, este nuevo modelo permite incluir los efectos inerciales de forma efectiva al incorporar el número de Stokes en su estructura.

Para obtener el valor de los parámetros del modelo propuesto, se realizó una regresión por mínimos cuadrados sobre los datos de P_c que consideran los efectos inerciales de las partículas, obtenidos previamente por simulación (modelo CFD en Comsol). El modelo, con el valor de los parámetros que mejor se ajustan a los datos, se presenta en la ecuación (3.6). Por otro lado, la Figura 3.7 permite contrastar los datos de simulación CFD con las predicciones de P_c obtenidas mediante el nuevo modelo. Se observa que el modelo de la ecuación (3.6) presenta un buen ajuste a los datos de P_c con efectos inerciales. Esto queda evidenciado en el valor del coeficiente de determinación (R^2) obtenido para esta regresión, el que alcanzó un valor de 0.999.

$$P_c = \frac{(3.83 + 6.30 \cdot Re_b^{0.34})}{Re_b^{0.75}} \cdot St^{0.75} \cdot \left(\frac{D_p}{D_b} \right)^{0.50} \quad (3.6)$$

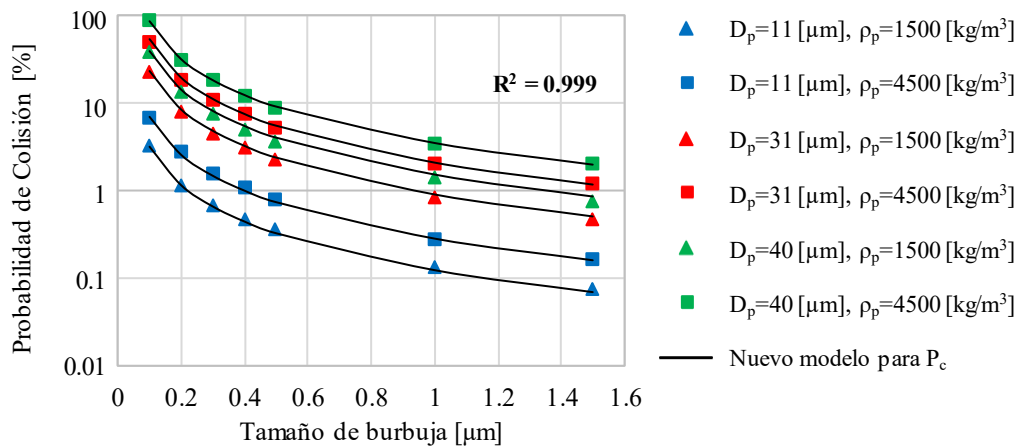


Figura 3.7: Ajuste del nuevo modelo de P_c a los datos de probabilidad de colisión obtenidos mediante simulación CFD.

Con el fin de analizar los resultados obtenidos, la Figura 3.8 compara los valores de P_c obtenidos mediante simulación CFD (considerando efectos inerciales) con los valores calculados mediante los diferentes modelos de literatura evaluados (Tabla 3.1).

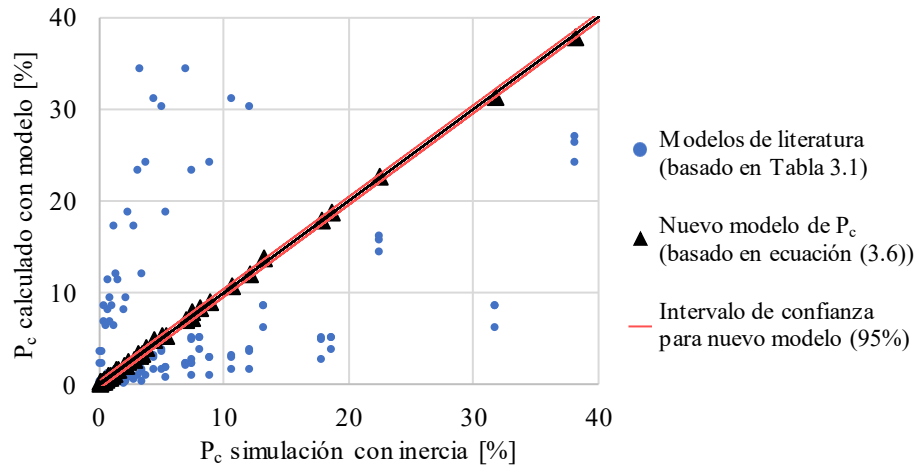


Figura 3.8: Comparación entre los valores de P_c obtenidos mediante simulación CFD y mediante estimación con modelos.

Como resultado de la Figura 3.8, se puede observar que los modelos de literatura (Tabla 3.1) presentan evidentes desviaciones en la estimación de P_c . Sin embargo, el modelo propuesto en este capítulo entrega una predicción más exacta de P_c cuando se considera la inercia de las partículas. Además, basado en los resultados de la regresión realizada, la predicción del nuevo modelo presenta una incertidumbre de $\pm 0.42\%$ (en términos absolutos).

Dados los resultados anteriores, la Figura 3.9 permite comparar los residuos relativos generados por cada modelo respecto de los valores obtenidos mediante simulación CFD. Cabe destacar que los residuos han sido calculados según la ecuación (3.7), que sólo se han considerado los escenarios simulados con efectos inerciales y que los residuos han sido representados en función de la razón tamaño de partícula sobre tamaño de burbuja (D_p/D_b).

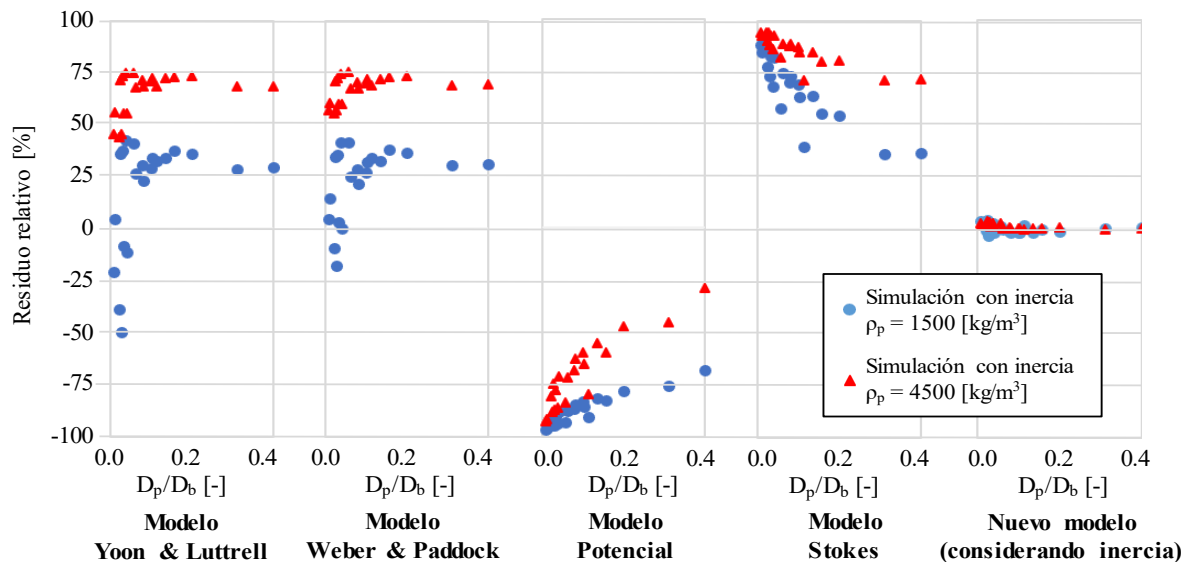


Figura 3.9: Comparación de los residuos generados por diversos modelos de probabilidad de colisión respecto de los valores obtenidos mediante la simulación CFD.

$$\text{Residuo relativo} = \frac{P_c(\text{simulación CFD}) - P_c(\text{modelo})}{P_c(\text{simulación CFD})} \cdot 100\% \quad (3.7)$$

Los resultados de la Figura 3.9 muestran que los modelos de Yoon & Luttrell, Weber & Paddock y Stokes producen mayoritariamente residuos de valor positivo y, por consecuencia, generan una subestimación general de P_c . En particular, los modelos de Yoon & Luttrell y Weber & Paddock presentan desviaciones de hasta un 75% en términos relativos, mientras que el modelo de Stokes genera residuos de hasta 95%. Por otro lado, el modelo Potencial genera residuos de valor negativo y, por tanto, una sobreestimación de P_c . Para este modelo, los residuos alcanzan valores de hasta -95%, aproximadamente. Estos resultados son consistentes con los anteriores (Figura 3.5), corroborando que ninguno de los modelos de la Tabla 3.1 produce una estimación apropiada de P_c .

Sin embargo, es posible observar que el nuevo modelo propuesto para P_c (ecuación (3.7)) genera residuos con un promedio aproximado de 0% y una desviación estándar de 1.85% en términos relativos. Además, no es posible identificar una tendencia en los valores de dichos residuos en función de las variables representadas. Estos resultados permiten concluir que el nuevo modelo presenta un buen ajuste a los valores de P_c que consideran los efectos inerciales.

Por lo tanto, se logró desarrollar un nuevo modelo para para probabilidad de colisión partícula-burbuja, el cual, a diferencia de los modelos propuestos en la literatura (Tabla 3.1), si considera los efectos inerciales de las partículas. El siguiente paso corresponde a validar este nuevo modelo con datos experimentales.

3.3. Validación del modelo

La validación del nuevo modelo se llevó a cabo utilizando información experimental de probabilidad de colisión partícula-burbuja presente en la literatura, la que fue contrastada con valores determinados por la ecuación (3.6). Los datos empleados en la validación correspondieron a valores de P_c obtenidos por Yoon & Luttrell (1989) con carbón Buller de Nueva Zelanda, en función del tamaño de burbuja y de partícula.

La Figura 3.10 muestra los datos experimentales utilizados para la validación del modelo, representados mediante puntos. Las líneas continuas representan la probabilidad de colisión partícula-burbuja calculada mediante el nuevo modelo (ecuación (3.6)). En términos generales, existe consistencia entre los valores experimentales y los valores teóricos obtenidos con el nuevo modelo, lo que permite establecer la validez de este como herramienta para estimar P_c .

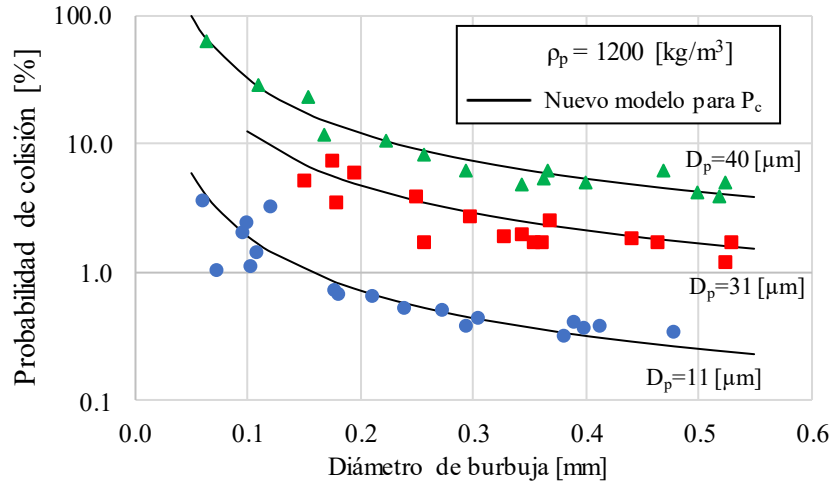


Figura 3.10: Comparación entre la probabilidad de colisión obtenida experimentalmente (puntos) y la determinada mediante el nuevo modelo (curva), para diferentes tamaños de partícula y burbuja (adaptado de Yoon & Luttrell, 1989).

Por otra parte, la Figura 3.11 entrega una comparación entre valores de P_c experimentales y valores estimados mediante el nuevo modelo (ecuación (3.6)), donde se puede visualizar que el modelo propuesto en este trabajo presenta una adecuada capacidad de predicción de P_c .

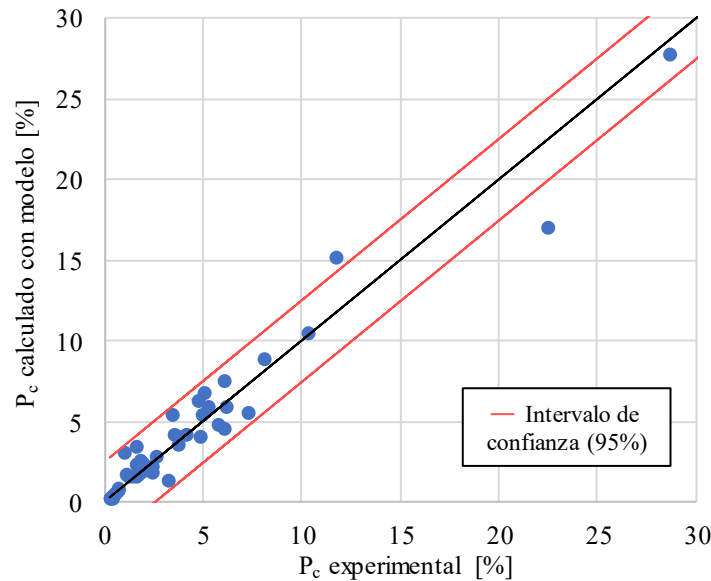


Figura 3.11: Comparación entre valores de P_c experimentales y valores de P_c estimados con el nuevo modelo.

Los resultados anteriores permiten validar el nuevo modelo de P_c , el que puede ser empleado para realizar un análisis teórico del fenómeno de colisión partícula-burbuja y para cuantificar el efecto de las variables que lo determinan. De la misma manera, este nuevo modelo se puede emplear para analizar las propiedades de un medio de transporte que permita mejorar la recuperación de partículas finas en flotación, lo cual es analizado en la siguiente sección.

3.4. Evaluación de teórica de un medio de transporte para la recuperación de partículas finas.

Como ya ha sido detallado, las limitaciones en la recuperación de finos en flotación se atribuyen a una baja probabilidad de colisión partícula-burbuja. En este contexto, el modelo recién validado se puede emplear para determinar las condiciones que permitirían mejorar P_c en el caso de partículas finas, y así, desarrollar la tecnología planteada en la hipótesis de este trabajo.

Para esto, es necesario establecer una línea base, la cual correspondería a la colección de partículas mediante el uso de burbujas dispersas en un rango de tamaño entre 1.0 a 3.0 [mm] para columnas de flotación (Deglon, et al., 2000; Yianatos, 2005; Napier-Munn & Wills, 2006). La Figura 3.12 (A) muestra P_c en función del tamaño de partícula para minerales de diferente densidad, calculada mediante la ecuación (3.6) y considerando una burbuja de 1.5 [mm]. Como caso a analizar, se tomará una partícula de calcopirita con un tamaño de 50 [μm], el cual corresponde a un tamaño óptimo para la recuperación de este mineral (Trahar, 1981). De esta forma, se observa que P_c es del orden del 3%, lo que se puede considerar como un valor apropiado para un proceso de flotación convencional.

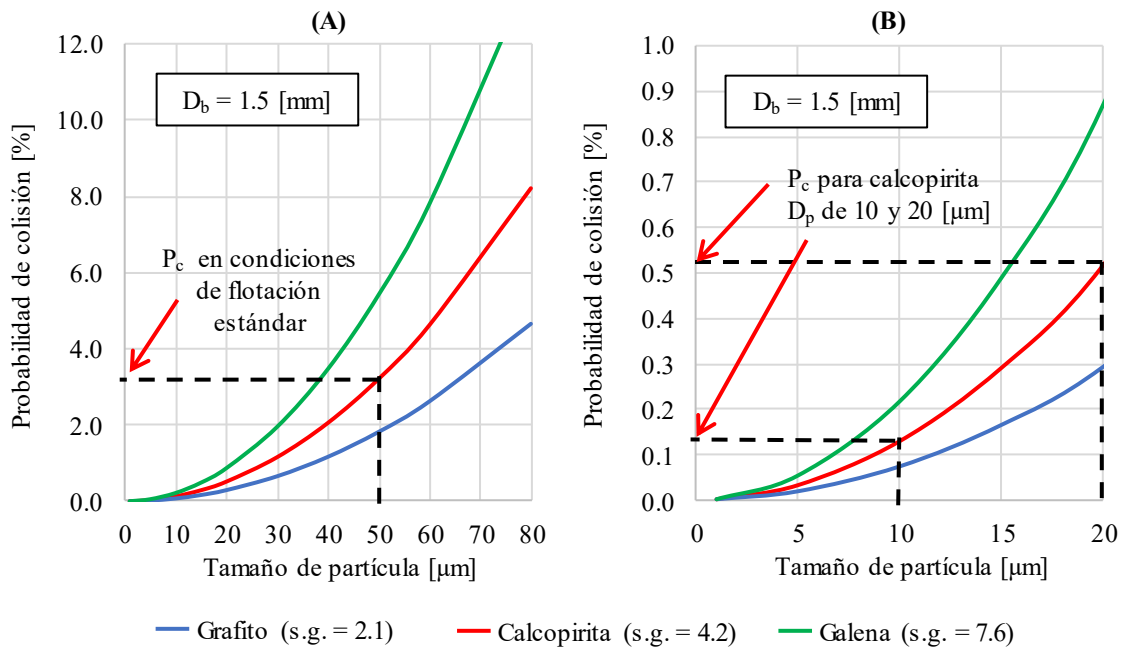


Figura 3.12: Probabilidad de colisión en función del tamaño de partícula para algunos minerales.

Por otro lado, la Figura 3.12 (B) muestra los mismos resultados que la Figura 3.12 (A), pero enfocado en la región de tamaño fina (menor a 20 [μm]). En este caso, se puede observar que la probabilidad de colisión cae a $\sim 0.5\%$ y $\sim 0.15\%$ para tamaños de partícula de 20 y 10 [μm] respectivamente (manteniendo constante el resto de los parámetros). El análisis anterior es replicable para todas las especies mineralógicas representadas en la Figura 3.12, y pone de manifiesto que P_c se reduce significativamente para partículas menores a 20 [μm].

Para incrementar P_c y mejorar la recuperación finos, este trabajo propone utilizar un “medio de transporte de partículas”. En el contexto de esta tesis, un medio de transporte corresponde a un material que pueda coleccionar partículas finas de forma selectiva, i.e., este medio es capaz de colisionar con partículas finas, pero sólo promueve la adhesión de material valioso (hidrofóbico) a su superficie y no la de ganga (hidrofilica). De esta forma, se generaría un agregado partícula-medio de transporte con un tamaño (D_A) mayor que el de una partícula aislada, permitiendo que se alcancen razones D_p/D_b en un rango más apropiado para procesos de flotación convencional (sección 2.2.2) (entendiendo que, en este caso, D_p correspondería al tamaño del agregado partícula – medio de transporte). En resumen, el uso de este medio de transporte mejoraría la recuperación de finos a través de un incremento en el tamaño aparente de partícula.

El proceso de recuperación de finos asistido por un medio de transporte selectivo de partículas se representa en la Figura 3.13:

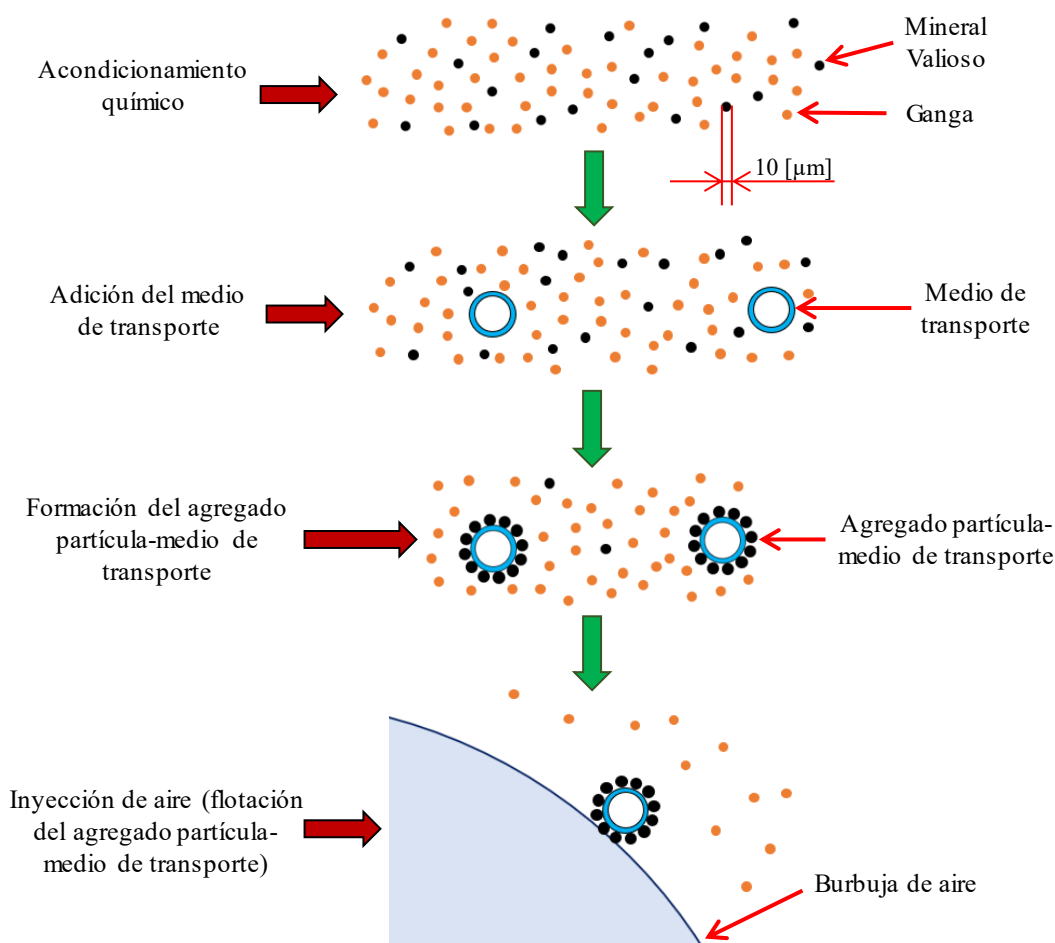


Figura 3.13: Representación de un proceso de recuperación de finos asistido por un medio de transporte de partículas.

El proceso planteado en la Figura 3.13 considera la siguiente secuencia de subprocesos necesarios para lograr una mejora efectiva en la flotación de partículas finas:

1. Acondicionamiento químico de la pulpa: Adición de los reactivos químicos (colector, ajuste de pH, entre otros) requeridos para acentuar las diferencias en las propiedades superficiales del mineral valioso y de la ganga (Rao & Leja, 2004).
2. Adición del medio de transporte: Incorporación del medio de transporte a la pulpa.
3. Formación del agregado partícula-medio de transporte: Generación de condiciones que promuevan la interacción entre las partículas y el medio de transporte, i.e., la colisión entre estos y la adhesión de las especies hidrofóbicas a la superficie del medio de transporte, formando así los agregados partícula-medio de transporte de mayor tamaño. Esto se puede lograr mediante un intenso mezclado (Koh & Schwarz, 2003).
4. Inyección de aire: Etapa de flotación destinada a recuperar los agregados formados previamente, logrando así la recuperación de las partículas finas.

Por consiguiente, se requiere estudiar las propiedades físicas y superficiales que este medio de transporte debe poseer para promover una recuperación selectiva de finos (sección 1.3). Las propiedades físicas (e.g., tamaño y densidad) son analizadas en el presente capítulo, para lo cual se emplea el modelo de P_c desarrollado anteriormente (sección 3.2, ecuación (3.6)).

En este análisis, se supuso que el medio de transporte posee un grado de hidrofobicidad suficientemente alto como para permitir la adhesión de partículas finas hidrofóbicas a su superficie (este supuesto es verificado en el Capítulo 4). Además, se consideró que el medio de transporte es de geometría esférica y que se recubre completamente de partículas (i.e., formación de una monocapa de partículas alrededor de la superficie del medio de transporte). De esta forma, se evaluó el efecto del tamaño (D_m) y densidad (ρ_m) del medio de transporte en:

1. La densidad del agregado partícula-medio de transporte.
2. El área superficial específica del medio de transporte.
3. La probabilidad de colisión (P_c) entre el agregado partícula-medio de transporte y una burbuja de 1.5 [mm] (mismo tamaño de burbuja considerado en la Figura 3.12).

La metodología de este estudio se describe en el Anexo A.3. La Figura 3.14 muestra la dependencia de la densidad del agregado partícula-medio de transporte y del área superficial específica del medio de transporte en función de D_m y ρ_m . Para realizar los cálculos, además del supuesto asociado a la formación de una monocapa de partículas sobre la superficie del medio, se consideró que el medio de transporte colecta partículas con una densidad de 4200 [kg/m³] y un tamaño de 10 [μm].

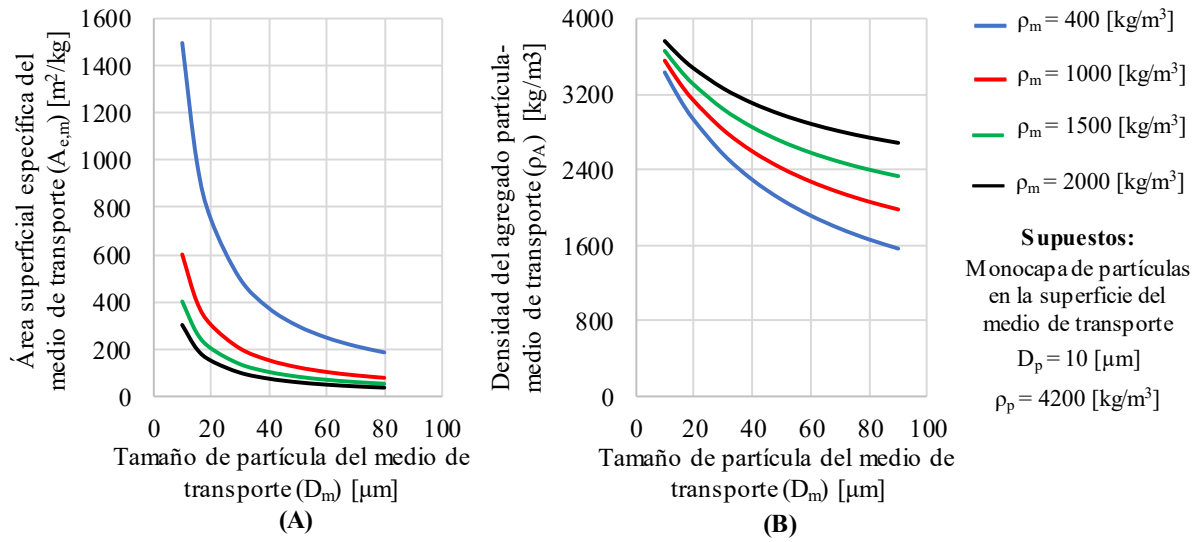


Figura 3.14: Efecto del tamaño y de la densidad del medio de transporte en la densidad del agregado partícula-medio de transporte (A) y en el área superficial específica del medio de transporte (B).

Bajo las condiciones evaluadas, en la Figura 3.14 (A) se observa que un menor D_m y un menor ρ_m generan una mayor área superficial del medio de transporte por unidad de masa ($A_{e,m}$). Este resultado es relevante pues un mayor valor de $A_{e,m}$ implicaría que el medio de transporte posee una mayor superficie disponible para la adhesión de partículas. En el caso de que esta propuesta logre mejorar la recuperación de finos efectivamente, no se debe perder de vista que el medio de transporte se reportará a la corriente de concentrado, provocando una eventual reducción en la ley de este. Por tanto, un medio de transporte con mayor $A_{e,m}$ podría transportar un número mayor de partículas, lo que generaría un menor impacto en la ley del concentrado final.

Por otro lado, en la Figura 3.14 (B) se observa que un aumento en la densidad del medio de transporte (ρ_m) y una reducción en su tamaño (D_m) provocan un incremento en la densidad del agregado partícula-medio de transporte (Figura 3.14 (A)). Este resultado es de relevancia, dado que una mayor densidad promueve un incremento en P_c (ecuaciones (3.5) y (3.6), sección 3.2). No obstante, también se debe considerar que un menor D_m produciría un menor tamaño del agregado partícula-medio de transporte (D_Λ), lo que resultaría en un menor valor de P_c . Por lo tanto, el aumento de D_m genera dos efectos que se contraponen, donde el impacto de esta variable en P_c debe ser evaluado directamente.

La Figura 3.15 ilustra la variación de la probabilidad de colisión en función del tamaño al utilizar un medio de transporte de partículas, desde una partícula fina de 10 [μm] hasta agregados partícula-medio de transporte de 100 [μm]. Para realizar los cálculos, además de los supuestos planteados anteriormente (Figura 3.14), se consideraron diferentes densidades del medio de transporte y un tamaño de burbuja de 1.5 [mm].

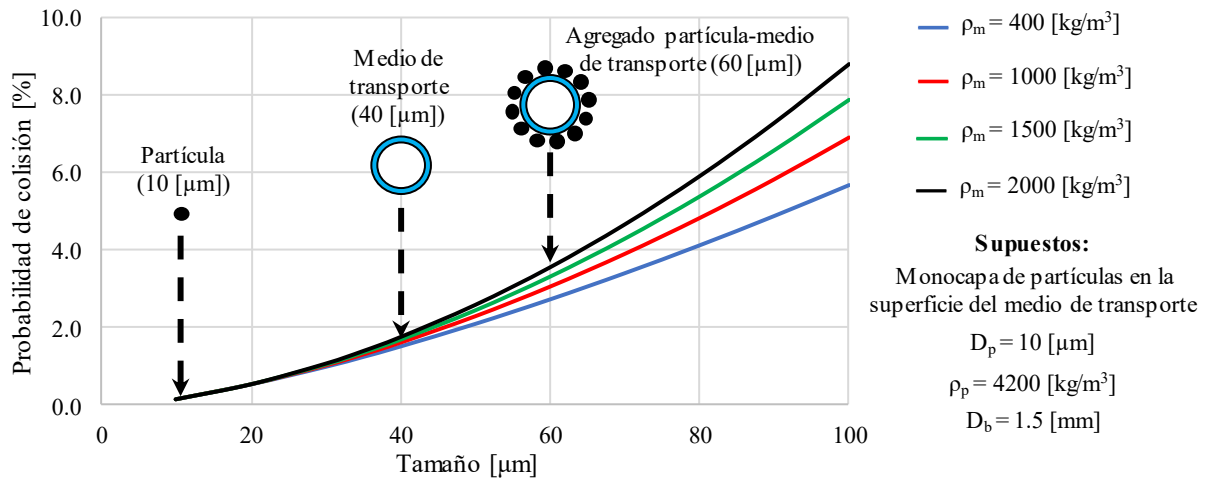


Figura 3.15: Probabilidad de colisión del agregado partícula-medio de transporte en función del tamaño, para diferentes densidades del medio de transporte.

En concordancia con lo analizado hasta el momento, se observa que un mayor tamaño de partícula y una mayor densidad del medio de transporte incrementan P_c , lo que debiese promover la recuperación de partículas finas. En particular, la Figura 3.15 muestra que P_c entre una partícula fina (10 [μm] y 4200 [kg/m^3]) y una burbuja de 1.5 [mm] es de $\sim 0.15\%$. Sin embargo, si se formase un agregado entre las partículas anteriores y un medio de transporte de 40 [μm] (lo que resultaría en un agregado de 60 [μm] según los supuestos planteados y la ecuación (A.13), Anexo A.3), P_c incrementaría a valores entre 3% y 3.5% aproximadamente, dependiendo de la densidad del medio de transporte (ρ_m). Estos valores de P_c son cercanos al 3% identificado como un valor apropiado para un proceso de flotación en columna (Figura 3.12).

En síntesis, el tamaño (D_m) y la densidad (ρ_m) del medio de transporte determinan el área específica por unidad de masa del medio de transporte ($A_{m,e}$) y la probabilidad de colisión entre burbujas y el agregado partícula-medio de transporte (P_c), donde existe un compromiso entre $A_{m,e}$ y P_c : mayores valores de D_m y ρ_m promueven un incremento en P_c y una reducción de $A_{m,e}$.

Se concluye que el medio de transporte de partículas finas debe ser de tamaño pequeño para aumentar su área superficial específica, pero lo suficientemente grande para promover un aumento significativo en la probabilidad de colisión entre el agregado partícula-medio de transporte y burbujas. Adicionalmente, se prefiere que la densidad del medio de transporte sea baja, ya que esto genera beneficios como un incremento del área superficial por unidad de masa (Figura 3.14 (B)) y un menor impacto en la ley del concentrado.

Basado en los resultados anteriores (Figura 3.14 y 3.15), un medio de transporte con un tamaño de 40 [μm] y una densidad de 400 [kg/m^3] correspondería a una buena alternativa para la recuperación finos. En específico, utilizar un medio de transporte con las propiedades anteriores para recuperar partículas finas de calcopirita (10 [μm]) permitiría alcanzar un P_c de $\sim 3\%$, equivalente al valor que se obtendría para una partícula de 50 [μm] del mismo mineral.

3.5. Microesferas de vidrio huecas como medio de transporte de partículas finas.

El análisis de PMH (sección 2.2.4) dejó en claro la importancia de utilizar un medio de transporte de partículas para mejorar la recuperación de finos en flotación. Como consecuencia de este aprendizaje, se creó la motivación de identificar un sistema que actúe como dicho medio de transporte. De esta forma, en la sección 3.4 se realizó una evaluación de las propiedades físicas de este sistema, concluyendo que debe ser de tamaño pequeño (~ 40 [μm]) y baja densidad (~ 400 [kg/m^3]) para promover una recuperación de finos más eficiente.

Una vez determinadas las propiedades del medio de transporte, se debe identificar algún material que presente dichas propiedades o que potencialmente pueda hacerlo. En este contexto, algunos materiales que cumplen con el criterio de baja densidad son:

- Carbón vegetal (s.g. = 0.3-0.7) (Ukrainian Biofuel Suppliers, 2015).
- Microesferas de vidrio huecas (s.g. = 0.12-0.6) (Amos & Yalchin, 2015).
- Corteza de alcornoque (s.g. = 0.2-0.55) (Engineering ToolBox, 2009).
- Espumas de plástico (s.g. depende del tipo y método de fabricación) (Engineering ToolBox, 2009).

De las alternativas señaladas anteriormente, se seleccionan las microesferas de vidrio huecas por dos motivos: (i) es un producto estandarizado, disponible en el mercado con diferentes especificaciones de densidad y tamaño de partícula, y (ii) al estar compuestas por sílice (SiO_2), su grado de hidrofobicidad puede ser modificado mediante reacciones químicas (Iler, 1979; Hunter, et al., 2009). Este último punto se analiza en mayor detalle en el Capítulo 4.

Las microesferas de vidrio huecas o *glass bubbles* (Figura 3.16) son un producto de alta resistencia y baja densidad, utilizadas como rellenos de bajo peso para espumas sintéticas, concreto, plásticos y partes de goma (3M, 2017). Además, se usan como aditivos en polímeros para reducir peso, ruidos, vibraciones y expansiones térmicas (CenoTechnologies, 2017).

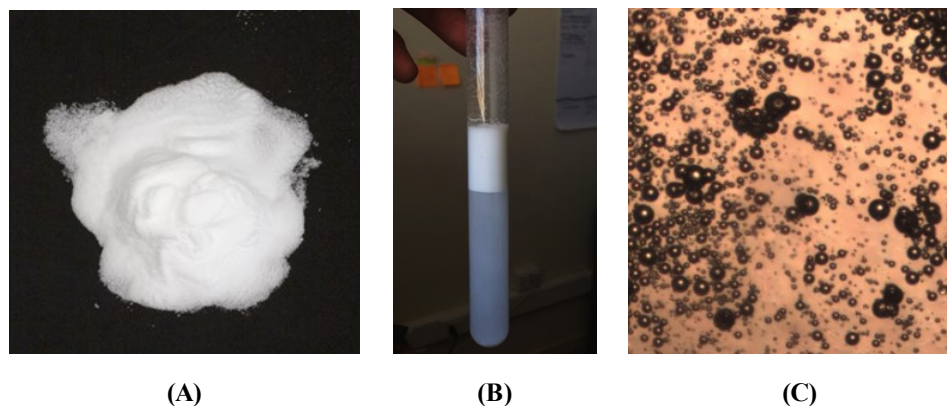


Figura 3.16: Microesferas de vidrio huecas a granel (A), suspendidas en agua (B) y vistas al microscopio con luz de fondo (C).

Existen distintos tipos de microesferas de vidrio con diferentes especificaciones. En general, el tamaño de partícula promedio de las microesferas de vidrio huecas varía entre 10 a 300 $[\mu\text{m}]$, y su densidad entre 125 a 600 $[\text{kg}/\text{m}^3]$ (Amos & Yalchin, 2015). En particular, las microesferas de vidrio huecas 3MTM tipo K37 están compuestas mayoritariamente por sílice (Anexo C.1, Tabla C.1 y Tabla C.2), y poseen una densidad promedio de 370 $[\text{kg}/\text{m}^3]$ y una distribución de tamaño de partícula detallada en la Tabla 3.2 (3M, 2017). Estas propiedades coinciden con aquellas identificadas en la sección 3.4, necesarias para que el medio de transporte promueva una recuperación más eficiente de partículas finas.

Tabla 3.2: Distribución de tamaño de partícula de microesferas de vidrio huecas 3MTM tipo K37 (3M, 2017).

P₁₀ $[\mu\text{m}]$	P₅₀ $[\mu\text{m}]$	P₉₀ $[\mu\text{m}]$	P₁₀₀ $[\mu\text{m}]$
20	45	80	85

Dado que las microesferas poseen una densidad menor a 1000 $[\text{kg}/\text{m}^3]$ (y, por consecuencia, flotan en naturalmente en agua), estas pueden ser modeladas como burbujas que ascienden en el líquido y que pueden colisionar con partículas. Bajo el supuesto anterior, se estimó la probabilidad de colisión entre partículas y microesferas mediante la ecuación (3.6) para diferentes tamaños de partícula (D_p) y microesfera (D_m), con el fin de estimar un orden de magnitud de este parámetro y compararlo con el que se obtiene en condiciones estándares de flotación (Figura 3.12). Los resultados de dicha estimación se ilustran en la Figura 3.17, en donde se empleó una densidad de partícula de 4200 $[\text{kg}/\text{m}^3]$ (equivalente a la densidad de la calcopirita).

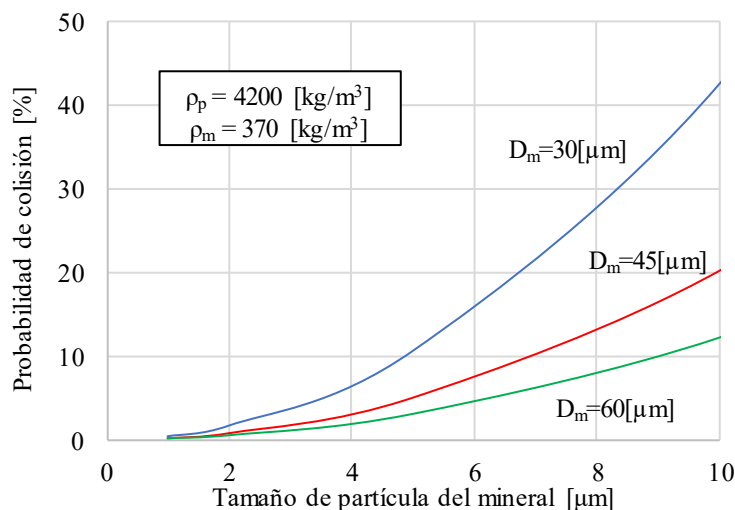


Figura 3.17: Probabilidad de colisión partícula-microesfera de vidrio hueca, para diferentes tamaños de microesfera (D_m).

Considerando el P₅₀ de las microesferas K37 (45 $[\mu\text{m}]$) y un tamaño de partícula de 10 $[\mu\text{m}]$, es posible observar que la probabilidad de colisión partícula-microesfera alcanza un valor de un 20%, superando significativamente el 0.15% obtenido con una burbuja de 1.5 $[\text{mm}]$ para la

misma partícula. Por lo tanto, la colisión entre partículas finas y microesferas es más eficiente que la colisión entre partículas finas y burbujas de aire de tamaño estándar.

La observación anterior se atribuye al tamaño pequeño de las microesferas. Al utilizar burbujas de tamaño estándar (~ 1.5 [mm] en columna de flotación) para recuperar partículas finas, la razón D_p/D_b es del orden de $1/150$, valor más bajo que aquel observado en condiciones apropiadas para la recuperación ($\sim 1/50$, sección 2.2.2). Al emplear microesferas, la razón de diámetros (D_p/D_m) es del orden de $1/5$, lo cual promueve una mayor probabilidad de colisión.

Adicionalmente, los perfiles de velocidad del líquido generados alrededor de burbujas y microesferas son significativamente distintos. La Figura 3.18 muestra una comparación de dichos perfiles para una burbuja de 1.5 [mm] y una microesfera de 45 [μm] (nótese la diferencia en la escala de longitud).

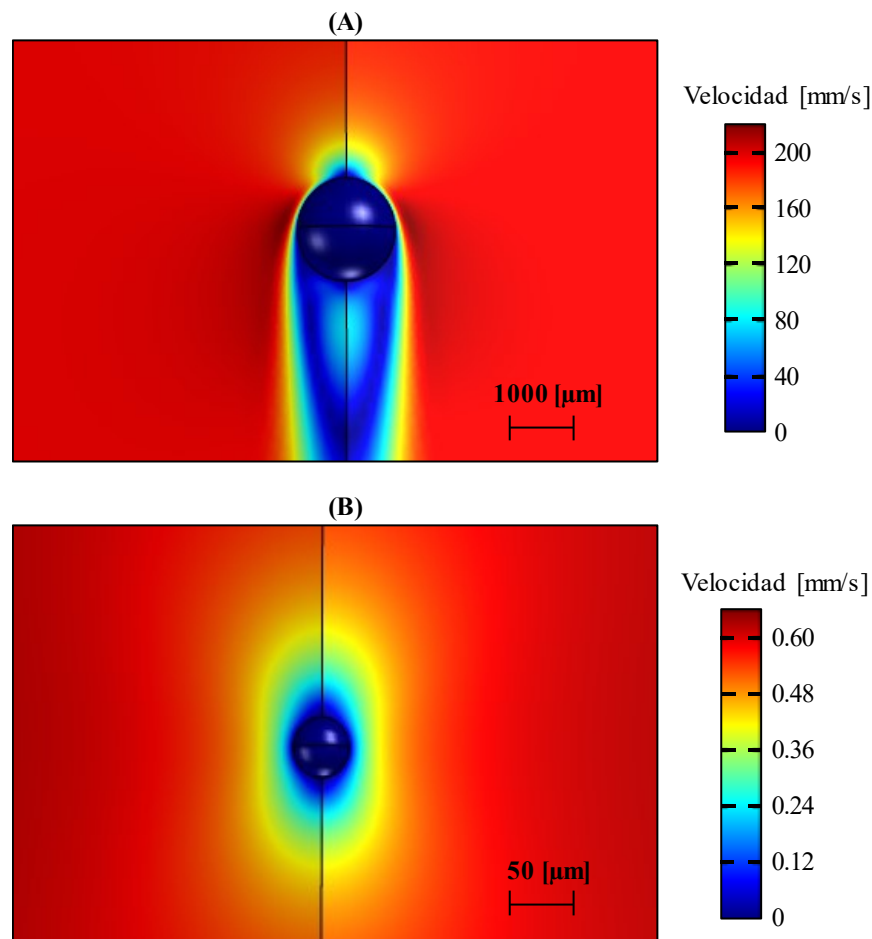


Figura 3.18: Comparación de los perfiles de velocidad del líquido generados alrededor de una burbuja de 1.5 [mm] (A) y una microesfera de vidrio hueca de 45 [μm] (B).

Es posible observar que la burbuja de 1.5 [mm] (Figura 3.18 (A)) produce mayores perturbaciones en el perfil de velocidad del líquido que la microesfera de 45 [μm] (Figura 3.18 (B)). Considerando que la fuerza de arrastre hidráulico ejercida sobre las partículas está en directa relación con la velocidad del líquido (Bird, et al., 2002), se concluye que las partículas son más susceptibles a ser arrastradas y desviadas por dicho líquido en el escenario de la burbuja. Esta observación permite explicar el incremento en P_c al utilizar microesferas de vidrio desde un punto de vista fenomenológico.

En resumen, las microesferas de vidrio huecas 3MTM tipo K37 cumplen con las propiedades del medio de transporte determinadas en la sección anterior (3.4) en cuanto a geometría, tamaño y densidad. Además, estas microesferas presentan una eficiencia de colisión más elevada que la que se obtiene al utilizar burbujas dispersas. Estas razones justifican la aplicación de las microesferas de vidrio huecas como una alternativa potencial para el desarrollo una tecnología que permita mejorar la recuperación de partículas finas en flotación.

3.6. Conclusiones

Los modelos de probabilidad de colisión analizados en este capítulo (Tabla 3.1) no consideran los efectos inerciales de las partículas, y algunos de ellos han sido formulados para condiciones de flujo no representativas de un proceso de flotación convencional (Dai, et al., 2000).

Por lo anterior, se realizó una modelación CFD del fenómeno de colisión. Los resultados fueron contrastados con predicciones de P_c realizadas mediante los modelos de la Tabla 3.1. Así, se determinó que dichos modelos no entregan una estimación apropiada de P_c .

Por ello, se desarrolló un nuevo modelo de P_c , el que si considera la inercia de las partículas pues incluye el número de Stokes en su estructura. Este nuevo modelo fue validado con información experimental de P_c obtenida por Yoon & Luttrell (1989) en pruebas de flotación con carbón (Figura 3.10). En general, se obtuvo consistencia entre los datos experimentales y los valores obtenidos mediante el modelo.

Basado en el aprendizaje de la revisión de la literatura, se concluyó que la recuperación de finos puede ser mejorada mediante el uso de un medio de transporte, i.e., un material capaz de colectar partículas finas hidrofóbicas, generando así un aumento en el tamaño aparente del cuerpo u objeto que termina interaccionando con la burbuja (agregado partícula-medio de transporte).

Se evaluaron las propiedades físicas requeridas por dicho medio de transporte para mejorar la recuperación de material fino. Se concluye que el medio de transporte debe ser de geometría esférica, con un tamaño de partícula pequeño ($\sim 40[\mu\text{m}]$) y de baja densidad ($\sim 400 [\text{kg}/\text{m}^3]$).

De esta forma, las microesferas de vidrio huecas fueron identificadas como una tecnología que puede ser potencialmente aplicada como medio de transporte de finos. En particular, las microesferas de vidrio huecas 3MTM tipo K37 poseen un tamaño de partícula (P_{50} de 45 [μm]) y una densidad (370 [kg/m^3]) consistentes con las propiedades identificadas anteriormente.

La adhesión de partículas finas a la superficie de microesferas formaría un agregado de mayor tamaño, promoviendo un aumento significativo en P_c al utilizar burbujas de tamaño convencional.

Por lo tanto, el siguiente desafío corresponde a desarrollar una metodología para modificar las propiedades superficiales de las microesferas de vidrio huecas, con el fin de otorgarles un grado de hidrofobicidad suficiente para coleccionar partículas de minerales valiosos.

CAPÍTULO 4: Desarrollo de la metodología para la hidrofobización de la microesfera de vidrio hueca

El desarrollo de una metodología para la hidrofobización de la microesfera de vidrio resulta fundamental en el desarrollo de este trabajo, ya que se relaciona directamente con la hipótesis planteada. En este capítulo, dicha metodología es estudiada, desarrollada y validada.

La sílice (SiO_2 , principal componente de la microesfera de vidrio hueca) es un óxido inorgánico cuyas propiedades superficiales pueden ser modificadas mediante reacciones químicas. La superficie de este material posee grupos silanol ($\equiv\text{Si-OH}$), los cuales pueden reaccionar químicamente con moléculas orgánicas de diferente naturaleza, tales como alcoholes, ácidos carboxílicos, diazometano, ácido linoleico, cloruros de acilo, entre otras (Iler, 1979). En particular, la reacción de esterificación con alcoholes es de especial interés dado que confiere un carácter hidrofóbico a la superficie de la sílice (Iler, 1952).

Por otra parte, se ha determinado que partículas hidrofóbicas pueden formar agregados de mayor tamaño bajo condiciones fisicoquímicas e hidrodinámicas apropiadas. Esto se produce mediante un mecanismo donde las fuerzas de atracción (Van der Waals) entre cadenas hidrocarbonadas adsorbidas en la superficie de las partículas superan la repulsión electrostática entre ellas (Fuerstenau, et al., 1988). El mecanismo es revisado en mayor detalle en este capítulo.

Basado en los antecedentes anteriores, se desarrolló una metodología para hidrofobizar la superficie de las microesferas de vidrio huecas mediante una reacción de esterificación con alcoholes primarios. De esta forma, se produce un nuevo producto denominado “microesfera de vidrio hueca hidrofobizada” (MVHH). La metodología se validó utilizando 1-butanol, pero es replicable para cualquier otro alcohol primario que contenga entre 2 a 18 átomos de carbono, lo que permite controlar el nivel de hidrofobicidad en la superficie de la sílice (Iler, 1979).

El efecto de la hidrofobización se evaluó experimentalmente mediante una prueba de concepto utilizando una suspensión de grafito en agua, con el fin de determinar la capacidad de las MVHH para colectar material fino hidrofóbico.

4.1. Principios de la hidrofobización de la sílice

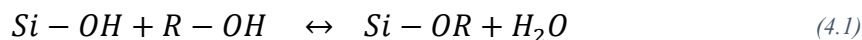
La superficie de la sílice posee grupos silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) que pueden ser modificados químicamente, generando alteraciones en las propiedades superficiales de este material (Ossenkamp, et al., 2002). Lo anterior se logra mediante el uso de moléculas orgánicas que reaccionan con los grupos silanol, generando así una capa orgánica enlazada covalentemente ($\equiv\text{Si-OR}$) (Ossenkamp, et al., 2001). El uso de diferentes compuestos orgánicos permite

controlar las propiedades superficiales de la sílice, dando origen a materiales que pueden ser empleados en diversas aplicaciones, e.g., adsorbentes, catalizadores, sensores, entre otros (Vansant, et al., 1995).

En particular, la reacción de esterificación con alcoholes hace que la superficie de la sílice se vuelva organofílica e hidrofóbica (Iler, 1952; 1979). Esta reacción ha sido sistemáticamente estudiada por más de 50 años (Hunter, et al., 2009) y, para efectos de esta tesis, fue considerada como la base de la metodología desarrollada para hidrofobizar las microesferas de vidrio huecas.

4.1.1. Esterificación de la superficie de la sílice

La esterificación de la superficie de la sílice es una reacción química que ocurre entre un grupo silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) y el grupo hidroxilo (R-OH) de un alcohol (Ossenkamp, et al., 2002). Como resultado de esta reacción, se obtiene un grupo de estructura $\equiv\text{Si-OR}$ llamado estersilo y una molécula de agua. El esquema general de la reacción de esterificación de la sílice se puede observar en la ecuación (4.1) (Utsugi, et al., 1975):



El grupo silanol es un grupo funcional presente en la superficie de la sílice (Figura 4.1), el cual es formado por hidroxilación en contacto con agua o durante la síntesis de este material mediante procesos de condensación polimérica de Si(OH)_4 (Kiselev, 1959; Iler, 1979). Existen alrededor de 8 grupos silanol por nanómetro cuadrado en la superficie original de la sílice (Antakli & Serpinet, 1987). Sin embargo, sólo se requieren 3 de ellos para cubrir tal área, impidiendo que el resto de los grupos participen en la reacción por efectos estéricos (Ballard, et al., 1961). Por otro lado, la reacción de esterificación requiere del empleo de alcoholes como reactivos, los cuales pueden ser alcoholes primarios o secundarios que contengan entre 2 a 18 átomos de carbono (Iler, 1979). En el caso del metanol, se requieren condiciones altamente anhidras, junto con elevadas temperaturas y presiones para llevar a cabo la reacción (Broge, 1952). Estas limitaciones hacen que el uso de metanol sea poco práctico.

Como producto de la reacción, se obtiene un recubrimiento de grupos funcionales orgánicos en la superficie de la sílice (Figura 4.1), la cual asume un carácter polar o hidrofóbico que depende del grupo sustituyente (Ossenkamp, et al., 2001). Además, se generan moléculas de agua como subproducto de la reacción.

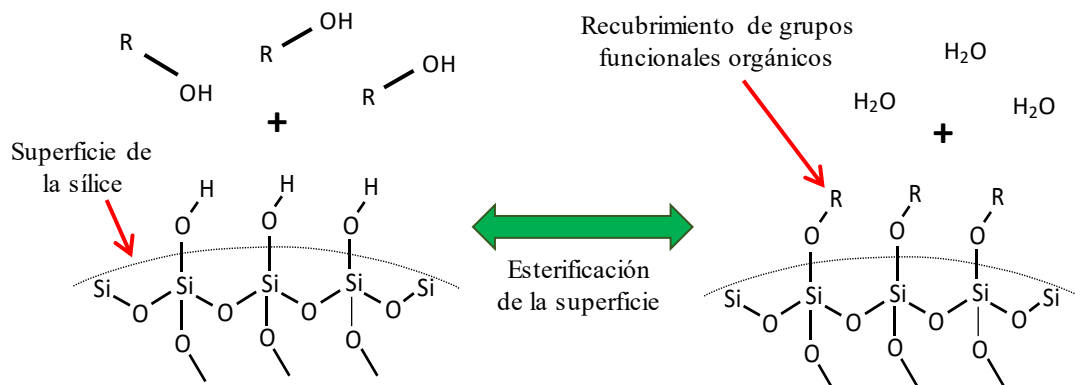


Figura 4.1: Esquema de la reacción de esterificación de la sílice con alcoholes.

Es importante considerar que la esterificación de la superficie de la sílice corresponde a una reacción de equilibrio endotérmica, donde el grado de esterificación incrementa con la temperatura de reacción y, al mismo tiempo, se ve reducido por la cantidad de agua presente en el sistema (Anexo A.4, Tabla A.2) (Ballard, et al., 1961). Adicionalmente, la cinética de reacción es lenta, por lo que suelen requerirse elevados tiempos de reacción para llevarla a cabo (Hunter, et al., 2009). Por consecuencia, en términos generales, la esterificación se realiza a elevadas temperaturas, en presencia de un exceso del alcohol y durante varias horas; considerando además algún proceso que permita extraer el agua generada durante la reacción (Ballard, et al., 1961; Iler, 1979; Ossenkamp, et al., 2001).

4.1.2. Relación entre el largo de la cadena alifática y el grado de hidrofobicidad

El largo y estructura de la cadena alifática del alcohol utilizado en la reacción de esterificación controlan el grado de hidrofobicidad de la sílice. La Tabla 4.1 muestra los ángulos de contacto dinámicos ($\theta_{advanced}$, $\theta_{receding}$ y θ promedio) obtenidos por Hunter, et al. (2009) para sílice hidrofobizada con 1-butanol, 1-octanol y 1-dodecanol. Se observa que el incremento en el largo de la cadena alifática genera un incremento en el ángulo de contacto y, por lo tanto, un incremento en el grado de hidrofobicidad de la superficie de la sílice.

Tabla 4.1: Ángulo de contacto para sílice hidrofobizada con diferentes alcoholes primarios.

Especie	$\theta_{advanced}$	$\theta_{receding}$	θ promedio
SiO-butano	58	39.5	48.8
SiO-octano	73.5	67.5	70.5
SiO-dodecano	84	74.5	79.3

Por otro lado, la estructura molecular de los componentes orgánicos anteriores puede ser vinculada al balance hidrofílico-lipofílico (*HLB*), indicador utilizado para caracterizar la estructura química de agentes surfactantes (Rao & Leja, 2004). El número *HLB* se calcula comúnmente mediante el método de Davies, donde se asigna un número a cada grupo funcional

y luego se suman (Anexo A.5, ecuación (A.18) y Tabla A.3). (Davies, 1961). En términos generales, un menor *HLB* indica un mayor grado de hidrofobicidad (Finch & Zhang, 2014). La Figura 4.2 ilustra una escala de *HLB* con algunos espumantes comunes representados en ella.

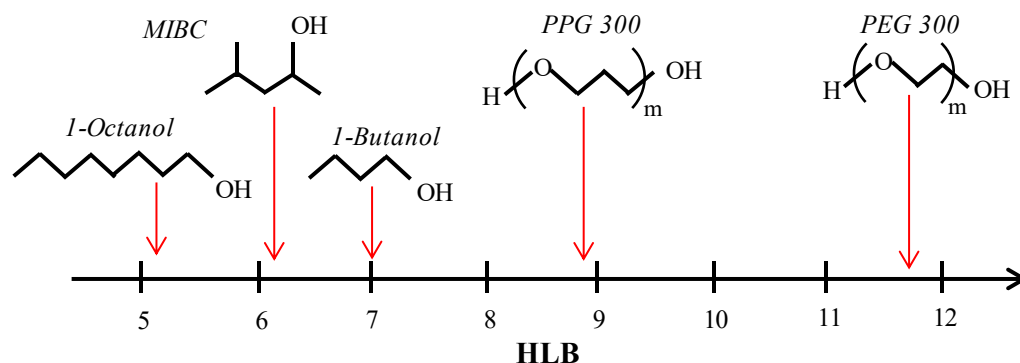


Figura 4.2: Escala ilustrativa del parámetro *HLB* con ejemplos de espumantes comunes (adaptado de Davies, 1961).

Se han generado intentos de relacionar propiedades de los espumantes o parámetros del proceso de flotación con el *HLB* y con el valor *HLB/PM*, donde *PM* corresponde al peso molecular (Laskowski, 2003; Pugh, 2007; Zhang, et al., 2012; Nesset, et al., 2012; Finch & Zhang, 2014; Kratch, et al., 2016). Basado en lo anterior, la Figura 4.3 muestra la dependencia del ángulo de contacto (θ) de la sílice hidrofobizada (mediante esterificación) con el *HLB* y el *HLB/PM* de tres alcoholes. Cabe destacar que los de ángulos de contacto representados en la Figura 4.3 corresponden a los valores θ promedio reportados en la Tabla 4.1.

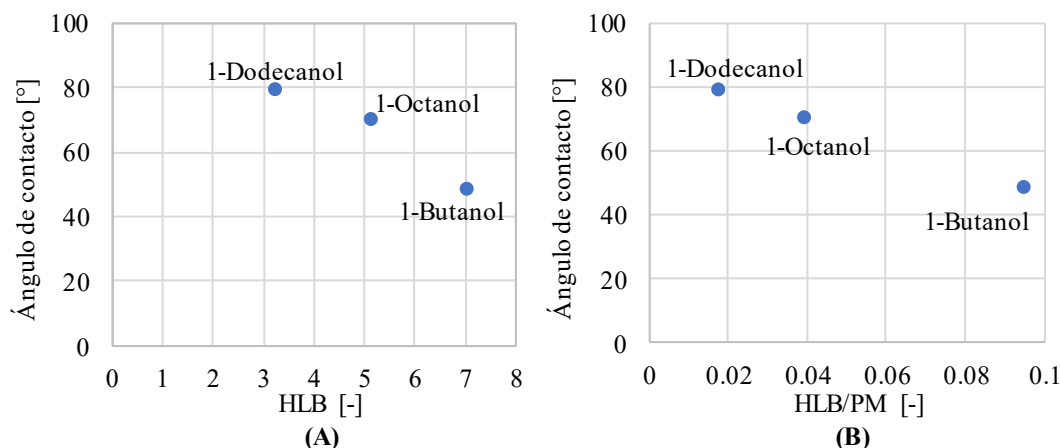


Figura 4.3: Efecto de la estructura y peso molecular del alcohol en el ángulo de contacto de la sílice hidrofobizada (adaptado de Hunter, et al., 2009).

Se puede observar que un alcohol primario de cadena alifática más corta (el cual es menos hidrofóbico y, por consecuencia, posee un *HLB* mayor) genera un ángulo de contacto menor en la sílice hidrofobizada (Figura 4.3(A)). Además, resulta interesante identificar que la relación entre el índice *HLB/PM* y el ángulo de contacto del producto tiende a la linealidad (Figura 4.3(B)), lo que podría ser investigado a futuro en mayor profundidad.

Dado que las microesferas de vidrio huecas están compuestas mayoritariamente por sílice (Tabla C.1 y Tabla C.2, Anexo C.1), la reacción de esterificación con alcoholes permitiría hidrofobizar la superficie de dichas microesferas. De esta forma, se obtendría un nuevo producto denominado “microesfera de vidrio hueca hidrofobizada” (MVHH), el que podría colectar partículas finas hidrofóbicas y formar agregados de partículas de mayor tamaño mediante el mecanismo descrito en la siguiente sección.

4.2. Mecanismo de formación del agregado partícula-MVHH

La idea de mejorar la flotación de partículas finas mediante el uso de MVHH se basa en el concepto de que estas últimas logren colectar dichas partículas, formando así un agregado de mayor tamaño que pueda ser recuperado mediante tecnologías convencionales de flotación. Por lo tanto, el análisis del mecanismo mediante el cual las partículas y las microesferas hidrofobizadas interactúan resulta esencial.

Este mecanismo se puede explicar basado en los fundamentos propuestos para los procesos de “*shear flocculation-flotation*” y “*carrier flotation*” (Subrahmanyam & Forssberg, 1990). La Figura 4.4 muestra un diagrama que representa el mecanismo de formación del agregado partícula-MVHH. En general, la interacción entre partículas (ya sean de mineral o MVHH) en una pulpa está dominada por tres tipos de fuerzas: interacciones eléctricas, fuerzas de Van der Waals y fuerzas hidrodinámicas (Fuerstenau, et al., 1988).

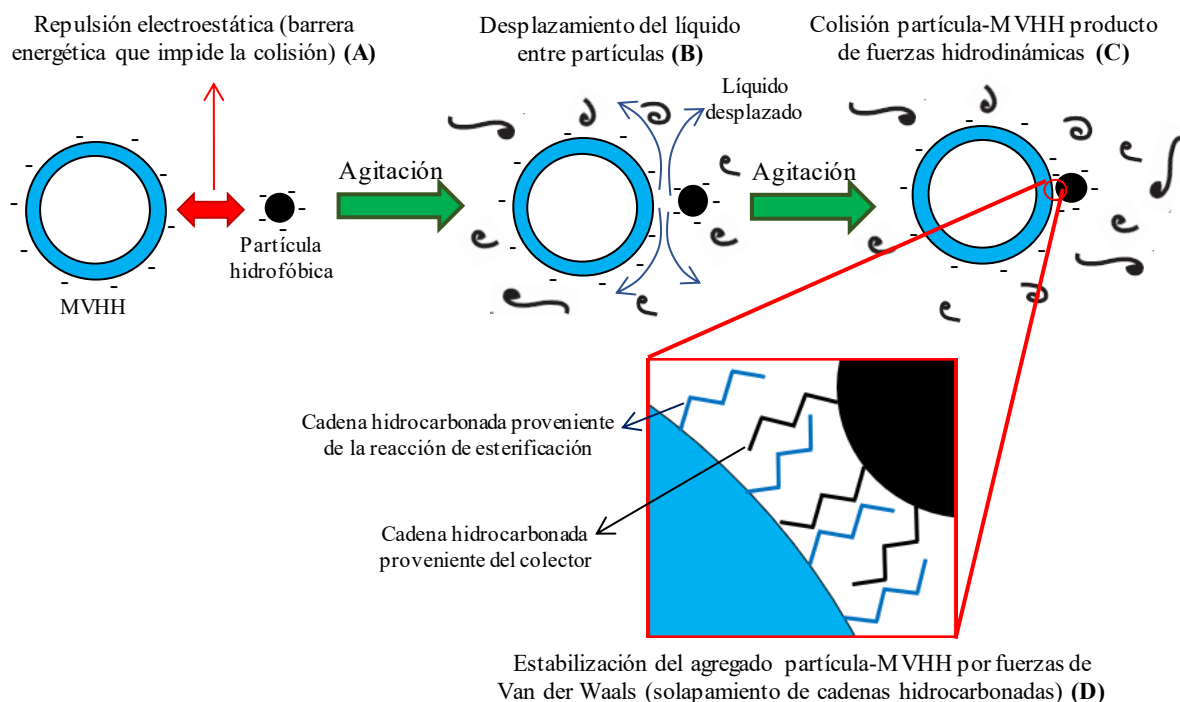


Figura 4.4: Representación del mecanismo para la formación del agregado partícula-MVHH (la imagen no está a escala).

Específicamente, la formación de agregados de partículas hidrofóbicas requiere que estas entren en contacto cercano, donde la estabilidad dicho agregado se logra mediante el solapamiento de cadenas hidrocarbonadas (fuerzas de Van der Waals) (Fuerstenau, et al., 1988). De lo anterior, se desprende que la eventual formación de un agregado partícula-MVHH requeriría que el acondicionamiento químico de las partículas fuese adecuado (i.e., adsorción de colector).

No obstante, existe una barrera energética producto de la repulsión que se da entre partículas con cargas similares, lo que impide que estas puedan entrar en contacto (Figura 4.4 (A)). Esta barrera energética puede ser superada en condiciones de alta turbulencia, i.e., mediante agitación (Subrahmanyam & Forssberg, 1990; Valderrama & Rubio, 1998). En otras palabras, se debe agregar energía mecánica al sistema para vencer repulsión eléctrica entre partículas y, de esta forma, promover que partículas y MVHH se acerquen y colisionen.

En la medida en que partículas de mineral y MVHH se acercan, el líquido presente entre ellas es desplazado (Figura 4.4 (B)). Este desplazamiento se favorece con un mayor grado de hidrofobicidad (Warren, 1975). Si las condiciones hidrodinámicas y fisicoquímicas del sistema son apropiadas, se producirá la colisión entre partículas de mineral y MVHH (Figura 4.4 (C)). En este caso, se entiende por colisión que las partículas (de mineral o MVHH) se encuentren a una distancia pequeña, del orden de 10 [nm] (Shouci & Zongfu, 1988).

Dentro de la distancia anterior, las fuerzas atractivas de Van der Waals y la afinidad entre las cadenas hidrocarbonadas (presentes tanto en la superficie de partículas de mineral con colector adsorbido como en la superficie de MVHH) se vuelven importantes, las que podrían llegar a ser algunos cientos de veces mayores que las fuerzas de repulsión electroestáticas observadas a la misma distancia (Subrahmanyam & Forssberg, 1990). Estas fuerzas atractivas son las que permitirían la adhesión de partículas hidrofóbicas a la superficie de MVHH.

Cabe destacar que la formación de agregados de partículas hidrofóbicas toma lugar en un rango de velocidades de agitación, el que depende del tamaño de partícula, ángulo de contacto, entre otros (Warren, 1975; Koh & Warren, 1979). Una baja velocidad de agitación entrega una cantidad de energía mecánica insuficiente para vencer la repulsión eléctrica entre partículas, mientras que una alta velocidad de agitación provoca que los agregados se vuelvan a dispersar debido a atrición y a los esfuerzos de corte (Valderrama & Rubio, 1998).

Mediante el mecanismo previamente descrito, las MVHH podrían coleccionar partículas finas hidrofóbicas y formar agregados de mayor tamaño, los que podrían ser recuperados mediante el uso de enjambres de burbujas con distribuciones de tamaño estándar (sección 2.2.2).

Basado en el análisis anterior, la siguiente sección describe una metodología para hidrofobizar las microesferas de vidrio huecas y, de esta forma, producir MVHH. De esta forma, se pretende generar un medio de transporte de partículas (sección 3.4) que cumpla con las propiedades físicas y químicas requeridas para incrementar la recuperación de finos en el proceso de flotación.

4.3. Metodología para la hidrofobización de microesferas de vidrio huecas

Se desarrolló un método para hidrofobizar la superficie de las microesferas de vidrio huecas a escala de laboratorio, el cual se encuentra actualmente en proceso de protección intelectual (i.e., preparación de una patente). El método está basado en la reacción química de esterificación con alcoholes descrita en la sección 4.1. El método consiste en mezclar microesferas con un alcohol primario (1-butano, 1-octanol, 1-dodecanol u otro) y luego aplicar un proceso térmico a la mezcla. Por conveniencia, se implementó una columna a reflujo total para condensar los vapores generados durante el proceso y recircularlos de vuelta a la zona de reacción.

Materiales y equipos:

Se utilizaron microesferas de vidrio huecas 3M™ tipo K37 (3M, 2017) facilitadas por la misma compañía. Estas poseen un P_{50} y densidad de 45 $[\mu\text{m}]$ y 370 $[\text{kg}/\text{m}^3]$ respectivamente. Un mayor detalle de la especificación de las microesferas de vidrio huecas utilizadas en los experimentos es entregada en el Anexo C.1. Como reactivo para la hidrofobización se usó 1-butanol de grado analítico (pureza > 99.5%) (Merck, 2016). También se utilizó etanol y acetona para el lavado del producto final, y agua destilada para el almacenamiento de las MVHH. Estos últimos insumos fueron facilitados por el Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Técnica Federico Santa María.

El sistema implementado para la hidrofobización de las microesferas se presenta en la Figura 4.5, el cual está compuesto por un matraz Kitasato de 500 [mL] sobre una plancha calefactora con agitación magnética (temperatura máxima de 500 $[\text{°C}]$ y agitación máxima de 1200 [rpm]). Sobre el matraz se dispuso una columna de vidrio y un condensador con agua de enfriamiento, la que fue suministrada mediante una bomba peristáltica. Los vapores condensados son recirculados al matraz por gravedad. Finalmente, se requirió de un sistema de filtración a vacío compuesto por un matraz Kitasato de 1.0 [L], un embudo Büchner y una bomba de vacío.

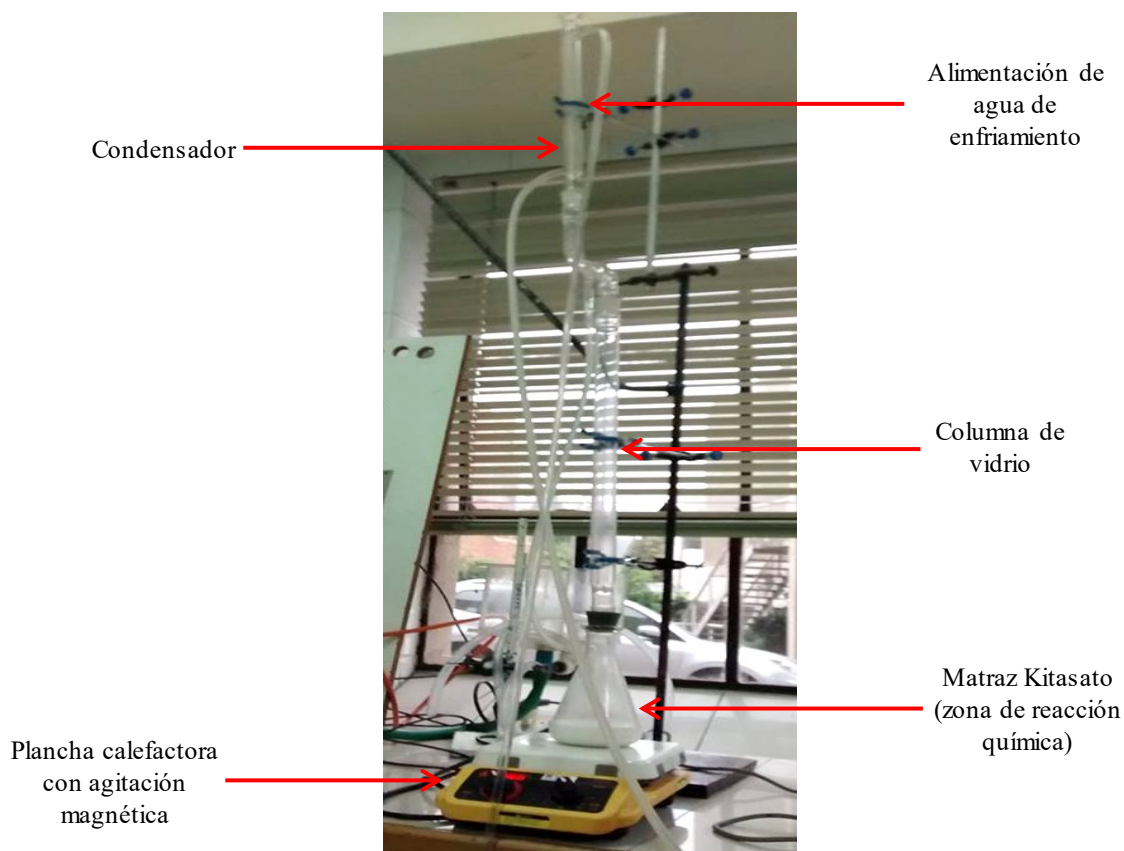


Figura 4.5: Sistema para la hidrofobización de microesferas de vidrio huecas.

Metodología experimental:

Se agregaron 50 gramos de microesferas de vidrio huecas y 130 gramos de 1-butanol al matraz Kitasato. Posteriormente, se dispusieron todos componentes del sistema de hidrofobización de microesferas tal como se representa en la Figura 4.5.

La mezcla fue calentada hasta 118 [°C], que corresponde a la temperatura de ebullición del 1-butanol a presión atmosférica (Perry & Green, 1999). Además, la mezcla se agitó magnéticamente para evitar la coagulación (Hunter, et al., 2009). Al mismo tiempo, se habilitó el flujo de agua de enfriamiento al condensador, lo cual permitió condensar los vapores generados producto de la ebullición. La mezcla se mantuvo en ebullición durante 7 [h], llevando a cabo el proceso a reflujo total (i.e., recirculando todos los vapores condensados de vuelta a la zona de reacción).

Una vez completado el tiempo de reacción, la mezcla del matraz fue filtrada a vacío, lavada dos veces con acetona y una última vez con etanol. Después del filtrado y lavado se obtuvieron microesferas de vidrio huecas hidrofobizadas, las cuales fueron almacenadas con 200 [mL] de agua en frascos de vidrio.

4.4. Prueba de concepto de la tecnología

Se realizó un experimento para validar la efectividad de las MVHH en la colección de material fino hidrofóbico a nivel conceptual. Básicamente, se empleó una suspensión de grafito en agua, evaluando el comportamiento de esta suspensión en tres escenarios: (i) Línea base (sin uso de microesferas de vidrio), (ii) uso de microesferas de vidrio huecas sin hidrofobizar y (iii) uso de MVHH. Esto permitió observar las diferencias entre los escenarios estudiados y las interacciones entre microesferas y partículas de grafito.

Materiales y equipos:

Se utilizó grafito, el cual es un material hidrofóbico por naturaleza (Adamson & Gast, 1997; Shin, et al., 2010). El grafito fue molido y clasificado por tamaño de partícula. Sólo se utilizó la fracción -38 [μm] para el experimento. Posteriormente, se determinó que el tamaño promedio era de 13 [μm] mediante un ensayo de decantación (Anexo D.2, Tabla D.2). Por otro lado, se usaron microesferas de vidrio huecas sin hidrofobizar y MVHH. Estas últimas fueron producidas mediante la metodología descrita en la sección 4.3. Las microesferas fueron 3MTM tipo K37. Finalmente, se emplearon tubos de ensayo para disponer las diferentes muestras.

Metodología experimental:

En primer lugar, se preparó una suspensión de grafito en agua, considerando un 2% de sólidos. Posteriormente, se tomaron 6 tubos de ensayo, agregando 12 [mL] de la suspensión previamente preparada a cada uno de ellos. Los tubos de ensayo fueron separados en cantidades iguales según los siguientes tres grupos:

1. Línea base: Sin adición de microesferas.
2. Uso de microesferas de vidrio huecas sin hidrofobizar (normales).
3. Uso de microesferas de vidrio huecas hidrofobizadas.

Cada grupo corresponde a un escenario a evaluar. En el primer caso no se agregaron microesferas. En los otros dos casos, se agregó una pequeña cantidad de las microesferas correspondientes (normales o hidrofobizadas). Finalmente, todos los tubos fueron agitados de forma manual por 2 [min], y se dejaron en reposo por 24 [h].

4.5. Resultados: Efecto de la hidrofobización de las microesferas de vidrio

Una vez transcurrido del tiempo de reposo de 24 [h], los tubos de ensayo con las distintas mezclas fueron inspeccionados visualmente. La Figura 4.6 ilustra los resultados obtenidos para los tres escenarios evaluados. Se observa que el tubo que contenía suspensión de grafito sin

microesferas presentó sedimentación de partículas, las cuales se acumularon en el fondo del tubo (Figura 4.6 (A)). En el caso de las microesferas de vidrio huecas sin hidrofobizar (Figura 4.6 (B)), también se obtuvo una sedimentación de grafito. Además, dado que la densidad de las microesferas es menor a la del agua, estas se acumularon en el tope del tubo de ensayo. Sólo una fracción despreciable de grafito se reportó al tope del tubo, probablemente debido a un efecto de arrastre y atrapamiento entre las microesferas. Por último, en el caso de las MVHH (Figura 4.6 (C)), se puede observar una acumulación de microesferas y partículas de grafito mayoritariamente en el tope del tubo de ensayo. Además, no se presenta una cantidad significativa de material en el fondo del tubo.

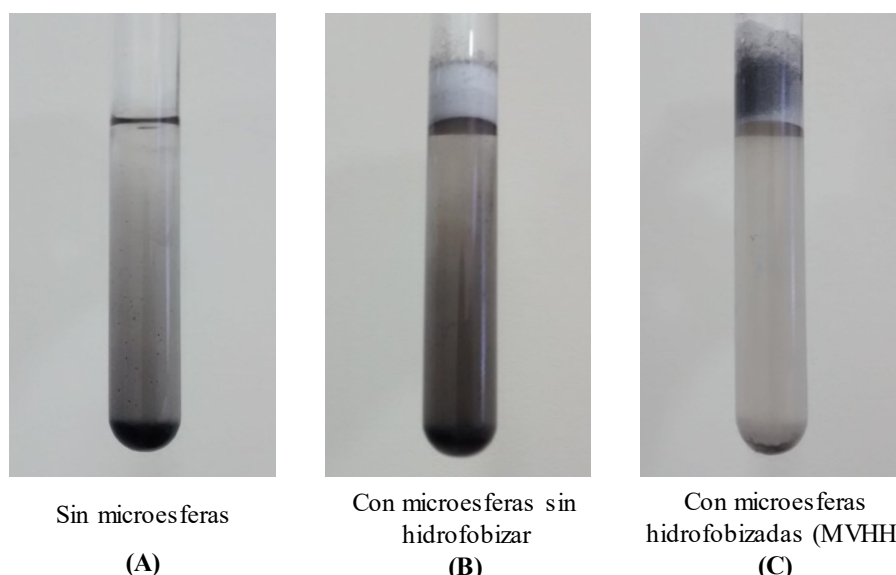


Figura 4.6: Resultados de la prueba de concepto para los escenarios sin microesferas (A), con microesferas sin hidrofobizar (B) y con microesferas hidrofobizadas (C).

Las diferencias entre los escenarios B y C se atribuyen al cambio en las propiedades superficiales de las microesferas producto de la reacción de esterificación. Las microesferas de vidrio huecas están compuestas mayoritariamente de vidrio soda-cal, el cual posee un ángulo de contacto menor a 5° (North, et al., 2010). Es decir, las microesferas son originalmente hidrofílicas, lo que impediría que estas puedan coleccionar partículas de grafito. Esto se explica por la presencia de grupos silanol en la superficie de este tipo de vidrio, los cuales incrementan su carácter hidrofílico (Thomas, et al., 1996) debido a la formación de puentes de hidrógeno con moléculas de agua.

Por otro lado, las microesferas hidrofobizadas con 1-butanol poseen un mayor ángulo de contacto (cercano a 50°) (Hunter, et al., 2009), por lo que su comportamiento superficial es más hidrofóbico. De esta forma, basado en el mecanismo descrito en la sección 4.2, dichas microesferas hidrofobizadas son capaces de coleccionar partículas hidrofóbicas y formar agregados partícula-MVHH. Estos agregados, bajo las condiciones de experimentación, resultaron ser menos densos que el agua, razón por la cual se acumularon en el tope del tubo de ensayo.

Estos resultados permiten validar conceptualmente el uso MVHH para coleccionar de material fino hidrofóbico. Por lo tanto, se ha desarrollado una metodología para la hidrofobización de las microesferas de vidrio huecas y, de esta forma, se ha logrado obtener un medio que cumple con los criterios hidrodinámicos determinados en el Capítulo 3 y con un grado de hidrofobicidad suficiente para la captura y transporte selectivo de partículas finas.

4.6. Conclusiones

Las propiedades superficiales de la sílice pueden ser modificadas mediante reacciones químicas. En específico, la reacción de esterificación con alcoholes (sección 4.1) permite que la superficie de la sílice se vuelva hidrofóbica.

Por otro lado, bajo condiciones fisicoquímicas e hidrodinámicas favorables, las partículas hidrofóbicas forman agregados. El mecanismo de formación de estos agregados se basa en un compromiso entre fuerzas eléctricas, atracciones de Van der Waals y fuerzas hidrodinámicas.

Se desarrolló una metodología para la hidrofobización de microesferas de vidrio huecas, basada en la reacción química de esterificación de la superficie de la sílice con alcoholes.

La metodología requiere un sistema conformado por un recipiente donde ocurra la reacción química y de una columna a reflujo total que recircule los vapores generados por el calentamiento. Como producto, se obtienen microesferas de vidrio huecas recubiertas por una capa orgánica, la cual confiere un carácter hidrofóbico al material.

La metodología se llevó a cabo utilizando 1-butanol, pero es replicable para cualquier alcohol primario que contenga entre 2 a 18 átomos de carbono, lo que permite controlar el nivel de hidrofobización de la microesfera (Iler, 1979).

Se realizó una prueba conceptual para evaluar la efectividad de las MVHH en la colección de material fino hidrofóbico. Los resultados de esta prueba (Figura 4.6) muestran que las MVHH fueron capaces de coleccionar la mayoría de las partículas y de arrastrarlas hasta el tope. Este resultado permite validar experimentalmente el concepto de que las MVHH pueden ser empleadas como medio de transporte de partículas finas hidrofóbicas.

Dados los resultados anteriores, la siguiente tarea corresponde a validar el uso de esta nueva tecnología mediante pruebas cinética de flotación en un ambiente de condiciones controladas.

CAPÍTULO 5: Evaluación experimental de microesferas hidrofobizadas en la flotación de grafito

Después de la prueba conceptual realizada para comprobar la efectividad de las MVHH en la colección de material fino hidrofóbico (sección 4.4), se debe validar el uso de esta tecnología como alternativa de recuperación de partículas finas en un ambiente de condiciones controladas. Por lo tanto, se llevó a cabo una serie de pruebas cinéticas de flotación que apuntaron a evaluar el efecto de esta nueva tecnología sobre la recuperación de partículas finas e hidrofóbicas completamente liberadas. Los experimentos fueron realizados en una columna de flotación de laboratorio, utilizando grafito como material a recuperar y empleando una técnica de medición basada en intensidad de luz y procesamiento de imágenes (Pratt, 2002; Acuña, 2007). La técnica de medición fue implementada en el software Matlab.

Los datos medidos se emplearon para obtener cinéticas de flotación de grafito bajo diferentes combinaciones con microesferas de vidrio, lo que permitió determinar el impacto de las MVHH sobre la flotación de partículas finas.

5.1. Grafito como material de propiedades controladas

Se utilizó grafito como material a recuperar en pruebas cinéticas de flotación. El uso de grafito se justifica principalmente por dos razones: En primer lugar, este material no posee otras especies minerales asociadas. Por esta razón, utilizar una pulpa compuesta por grafito y agua en un proceso de flotación equivaldría a recuperar un material con un 100% de liberación¹. En segundo lugar, el grafito es un material hidrofóbico por naturaleza (Adamson & Gast, 1997; Shin, et al., 2010; Raj, et al., 2013). El ángulo de contacto de este material es del orden de 65°, el cuál varía dependiendo del origen del grafito y del método de exfoliación de superficie utilizado (Kozbial, et al., 2017). Cabe destacar que este último valor se obtuvo mediante al método “*sessile drop*” (Lazghab, et al., 2005; Alghunaim, et al., 2016).

Por lo tanto, como las propiedades del grafito se encuentran definidas, su uso como material a recuperar permite generar un ambiente de condiciones controladas para la validación del uso de microesferas de vidrio huecas hidrofobizadas.

¹ Liberación: Creación de partículas individuales más homogéneas (en composición, volumen, superficie expuesta u otro criterio) que la roca huésped. URL: https://books.google.cl/books?id=uMWcBAAQBAJ&pg=PA1&source=gbs_toc_r&cad=3#v=onepage&q&f=false

5.2. Técnica de medición basada en intensidad de luz y procesamiento de imágenes

La técnica de medición se basa en el concepto de que la concentración de grafito en el interior de la columna se relaciona con la intensidad de luz de la imagen del sistema, capturada en un mismo instante. En consecuencia, la recuperación obtenida en el tiempo i -ésimo (R_i) vendrá dada por la ecuación (5.1):

$$R_i = \frac{C_0 - C_i(I)}{C_0} \quad (5.1)$$

Donde C_0 es la concentración inicial de grafito y $C_i(I)$ corresponde a la concentración en el tiempo i -ésimo, la cual es función de la intensidad de luz de la imagen (I).

La técnica de medición consistió en filmar el contenido de la columna de flotación mediante una cámara de alta resolución. Posteriormente, los videos fueron transformados a una serie de imágenes capturadas y ordenadas cada 1 [s] (Figura 5.1 (A)). Durante los experimentos se utilizó una luz blanca monocromática de fondo para favorecer la generación de una imagen en escala de grises (Acuña, 2007).

Las imágenes obtenidas fueron procesadas mediante la implementación de un programa en el software Matlab, utilizando la *Toolbox* de *Image Processing* que permite convertir la imagen a una estructura de datos (MathWorks, 2016). En este contexto, se debe mencionar que una imagen corresponde a un conjunto de puntos (píxeles) en un arreglo matricial de $m \times n$ elementos. Cada elemento representa la intensidad de luz en ese punto, mediante una escala de grises que va normalmente de 0 a 255, representando los colores negro y blanco respectivamente. La escala de 256 niveles corresponde a una resolución de intensidad de 8 bits, mientras que la dimensión de la matriz ($m \times n$) se relaciona al tamaño de la imagen (Pratt, 2002).

El programa implementado en Matlab (Anexo C.2, Tabla C.4 y Tabla C.5).permite:

1. Tomar la serie de imágenes obtenidas después de una prueba de flotación y cortar el borde, para obtener una muestra representativa.
2. Determinar la intensidad de luz de cada píxel en cada imagen.
3. Realizar un histograma de intensidades de luz de los píxeles presentes en la imagen en una escala de grises de 8 bits (Figura 5.1 (B)).
4. Obtener la intensidad de luz promedio de la imagen en una escala de grises de 8 bit.

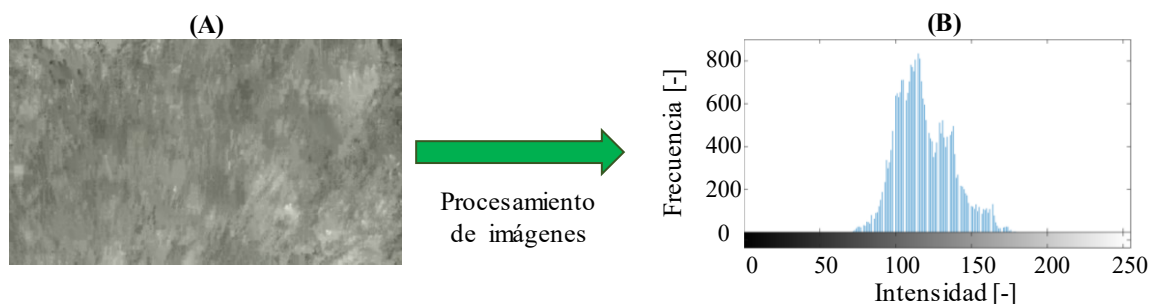


Figura 5.1: Ejemplo de obtención de un histograma de intensidad de color (B) a partir de una imagen (A).

Posteriormente, la intensidad de luz se puede relacionar con la concentración de grafito dentro de la columna mediante una curva de calibración. Esta curva de calibración se obtiene mediante la preparación suspensiones de grafito de concentración conocida, las que luego son filmadas y analizadas mediante el mismo software para obtener la intensidad de luz. De esta forma, la concentración al interior de la columna de flotación y la recuperación del proceso se pueden estimar mediante la intensidad de luz de la suspensión de grafito remanente en el equipo.

5.3. Pruebas cinéticas de flotación en columna

Se llevó a cabo una serie de experimentos para evaluar el efecto de las MVHH sobre la cinética de flotación de un material hidrofóbico completamente liberado (i.e., grafito, sección 5.1). Los experimentos se realizaron en una columna de flotación de laboratorio. Se empleó la técnica de medición basada en análisis de imágenes descrita en la sección 5.2, la cual difiere de la metodología tradicional empleada en pruebas cinéticas de flotación (Capítulo 6).

Se evaluaron 3 escenarios en esta serie de experimentos, que corresponden a los mismos escenarios propuestos en la prueba conceptual de la nueva tecnología (sección 4.4). Además, se realizaron experimentos a distintos J_g (velocidad superficial de gas) para evaluar el efecto de las microesferas hidrofobizadas bajo diferentes condiciones de operación.

Materiales y equipos:

Se utilizó grafito como material a flotar. El grafito fue molido hasta un 100% -400# (38 μm). Posteriormente, se determinó que el tamaño promedio de partícula era de 13 μm mediante un ensayo de decantación (Perry & Green, 1999). La metodología de este ensayo se describe en el Anexo A.6, mientras que los resultados se entregan en la Tabla D.2, Anexo D.2. Por otro lado, se empleó agua de grifo para preparar la pulpa. Como reactivos químicos para la flotación, sólo se usó espumante X-133 de Cytec, que corresponde a una mezcla de poliglicoles. Además, se utilizaron microesferas de vidrio huecas 3MTM tipo K37 facilitadas por la misma compañía (especificaciones técnicas en Anexo C.1, Tabla C.2). También se requirieron MVHH, las cuales se produjeron mediante la metodología descrita y validada en el Capítulo 4.

El sistema utilizado correspondió a una celda columnar de laboratorio de 2.0 [L] y sección rectangular (16 x 3 [cm]), fabricada en acrílico transparente. La inyección de aire se realizó mediante un inyector de tela porosa acoplado a una red de suministro de aire (10 [bar] de presión máxima). El flujo de aire fue medido con un flujómetro másico Aalborg de 5 [lpm] y controlado manualmente mediante una válvula de aguja. Las mediciones del flujómetro fueron validadas mediante el método de bureta invertida (Anexo C.2, Figura C.1). Más información acerca del sistema de flotación columnar se encuentra disponible en la Tabla C.3, Anexo C.2.

Para el sistema de medición basado en imágenes, se empleó una luz blanca monocromática y una cámara de video de alta resolución.

Metodología experimental

Se realizaron pruebas cinéticas de flotación en columna de laboratorio utilizando grafito como material a recuperar. En estas pruebas, se evaluaron 3 escenarios:

1. Línea base de flotación sin microesferas.
2. Flotación asistida por microesferas convencionales (sin hidrofobizar).
3. Flotación asistida por microesferas hidrofobizadas.

La Figura 5.2 ilustra un esquema del sistema de flotación columnar empleado y de la forma en que este se operó durante las pruebas cinéticas de flotación con grafito.

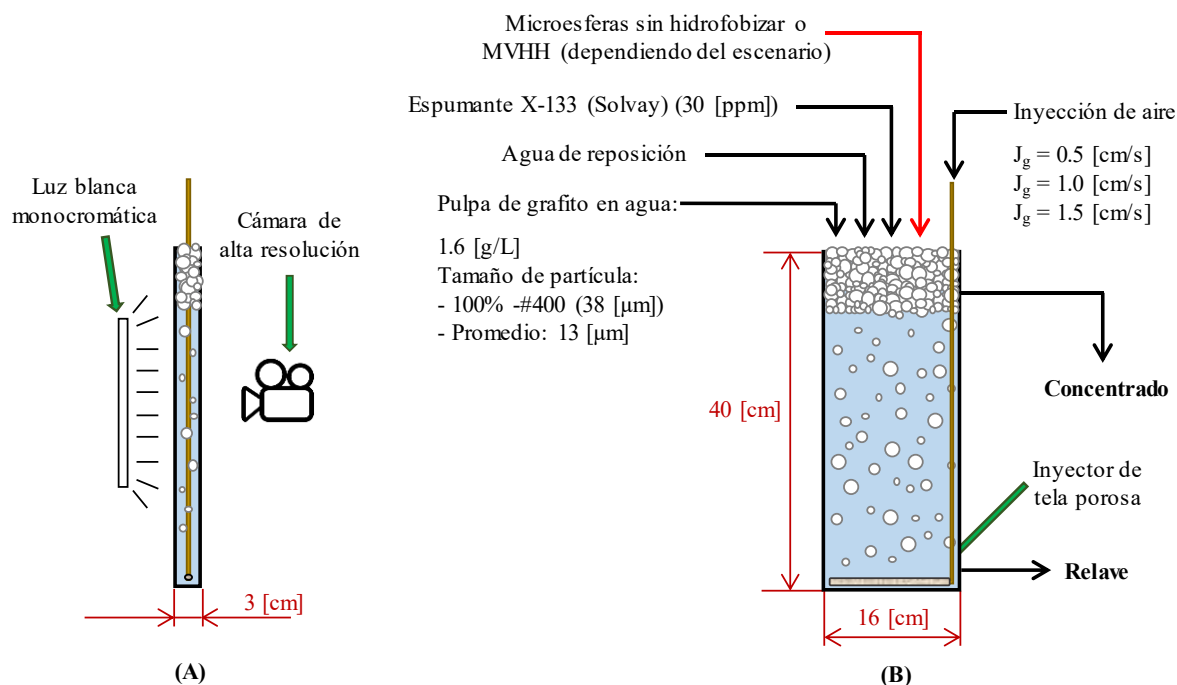


Figura 5.2: Diagrama del sistema de flotación columnar y operación de las pruebas cinéticas de flotación con grafito.

En cada escenario evaluado, se preparó una suspensión de grafito en agua con una concentración de 1.6 [g/L]. Se agregó espumante en una concentración de 30 [ppm] con el fin de superar el límite de coalescencia crítica (Zhang, et al., 2012; Finch & Zhang, 2014). Para los escenarios 2 y 3, se agregaron las microesferas de vidrio sin hidrofobizar e hidrofobizadas, respectivamente; en una concentración equivalente a la de grafito. La suspensión fue mezclada por 5 minutos fuera de la columna de flotación para su acondicionamiento. No se utilizó colector ni se realizó un ajuste de pH para estos experimentos.

Antes de iniciar las pruebas cinéticas, se accionó la luz blanca de fondo y se inició la filmación con la cámara (Figura 5.2 (A)). Posteriormente, se transfirió la suspensión de grafito a la columna de flotación, habilitando la inyección de aire inmediatamente después. Para cada uno de los 3 escenarios evaluados, se emplearon 3 niveles distintos de J_g : 0.5, 1.0 y 1.5 [cm/s] (Figura 5.2 (B)). Los datos de concentración y recuperación de grafito fueron obtenidos mediante la técnica de procesamiento de imágenes descrita en la sección 5.2. Los datos de recuperación fueron graficados en función del tiempo y utilizados para comparar las cinéticas de flotación bajo las diferentes condiciones evaluadas.

A diferencia de las celdas mecánicas, las columnas de flotación (reactores neumáticos) no poseen un sistema de agitación que permita mantener las partículas en suspensión. Por este motivo, las pruebas de flotación batch en columna deberían llevarse a cabo con una recirculación de pulpa (Figura 5.3). Esto evita la sedimentación y permite que todas las partículas tengan las mismas chances de ser recuperadas (M. Vera, comunicación personal, 19 de octubre, 2018). Sin embargo, dado que los experimentos con grafito son preliminares y con el fin de ahorrar tiempo en la implementación del sistema de flotación, la recirculación de pulpa no fue considerada en estas pruebas cinéticas.

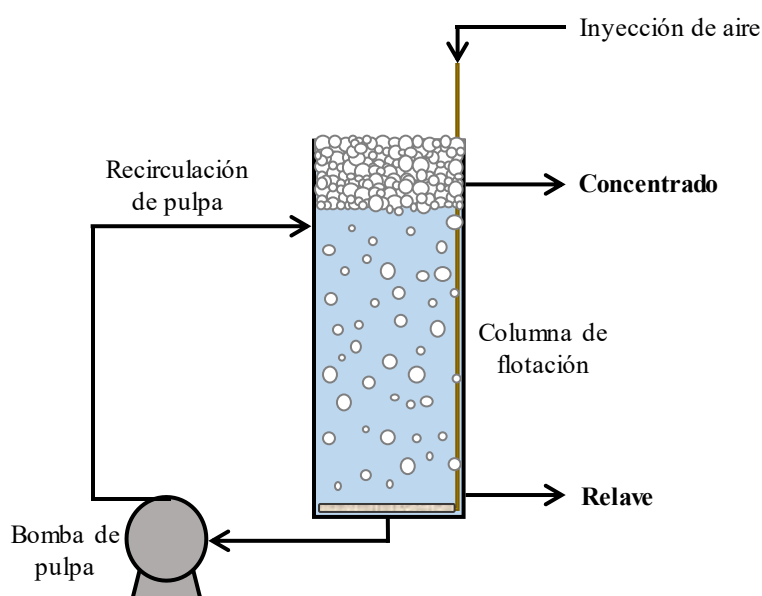


Figura 5.3: Diagrama de una columna de flotación con recirculación de pulpa para pruebas de flotación batch.

5.4. Resultados y modelación cinética del efecto de las microesferas hidrofobizadas como medio de transporte de finos

De la Figura 5.4 a la Figura 5.6 se reportan los resultados de recuperación de grafito en función del tiempo, para los distintos escenarios evaluados a través de los experimentos previamente descritos. En cada caso, los puntos discretos representan las mediciones obtenidas de forma experimental, mientras que las líneas continuas corresponden a un modelo cinético de flotación de primer orden (ecuación (2.6)) (García Zúñiga, 1935) ajustado al set de datos correspondiente.

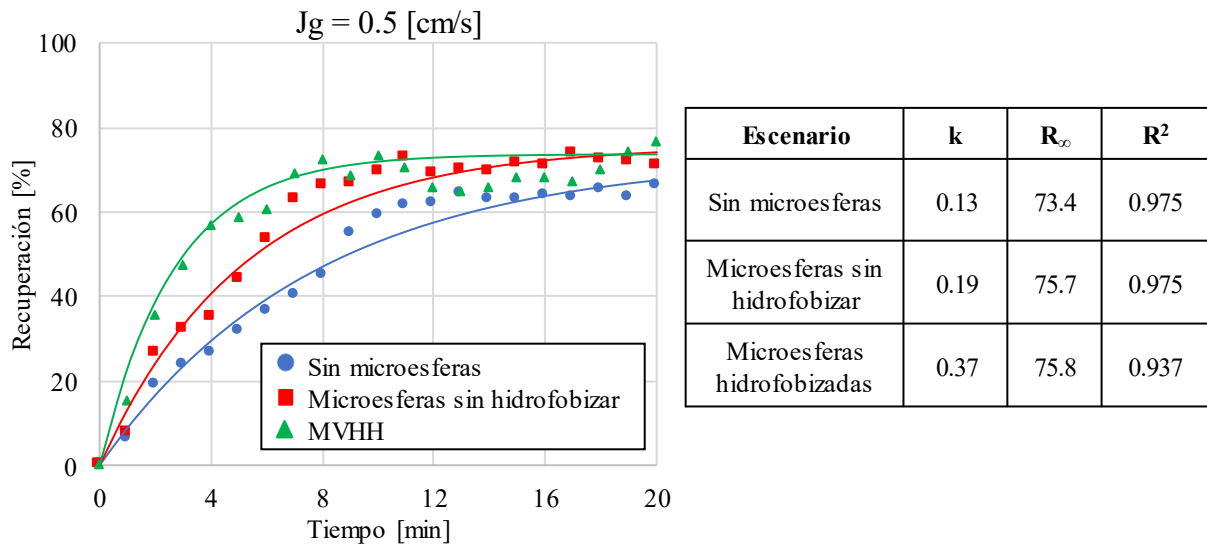


Figura 5.4: Efecto de las microesferas de vidrio huecas (sin hidrofobizar e hidrofobizadas) sobre la cinética de flotación de grafito, para $J_g = 0.5 \text{ [cm/s]}$.

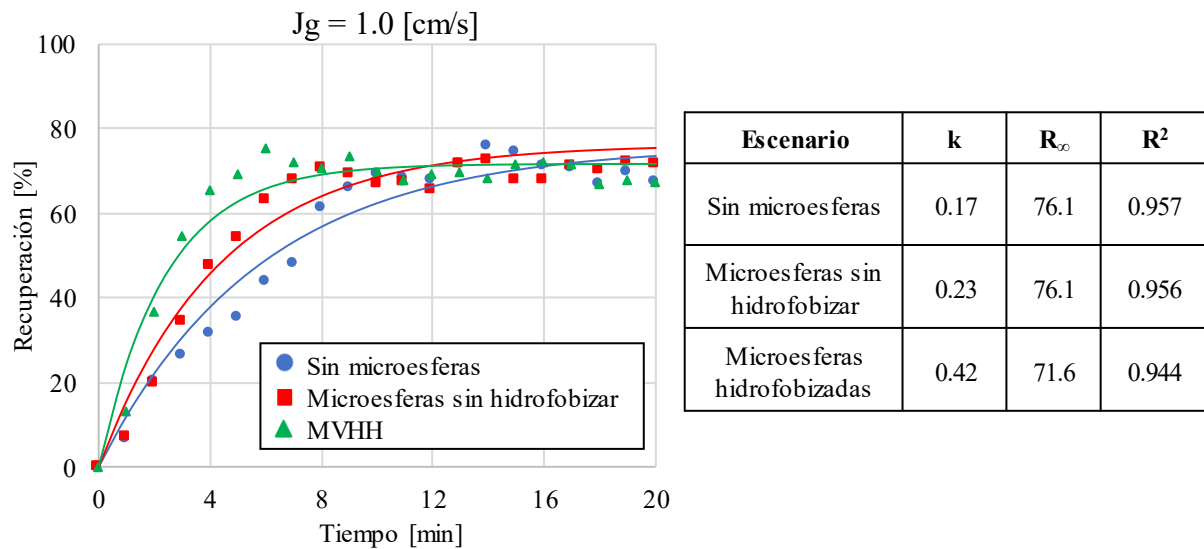


Figura 5.5: Efecto de las microesferas de vidrio huecas (sin hidrofobizar e hidrofobizadas) sobre la cinética de flotación de grafito, para $J_g = 1.0 \text{ [cm/s]}$.

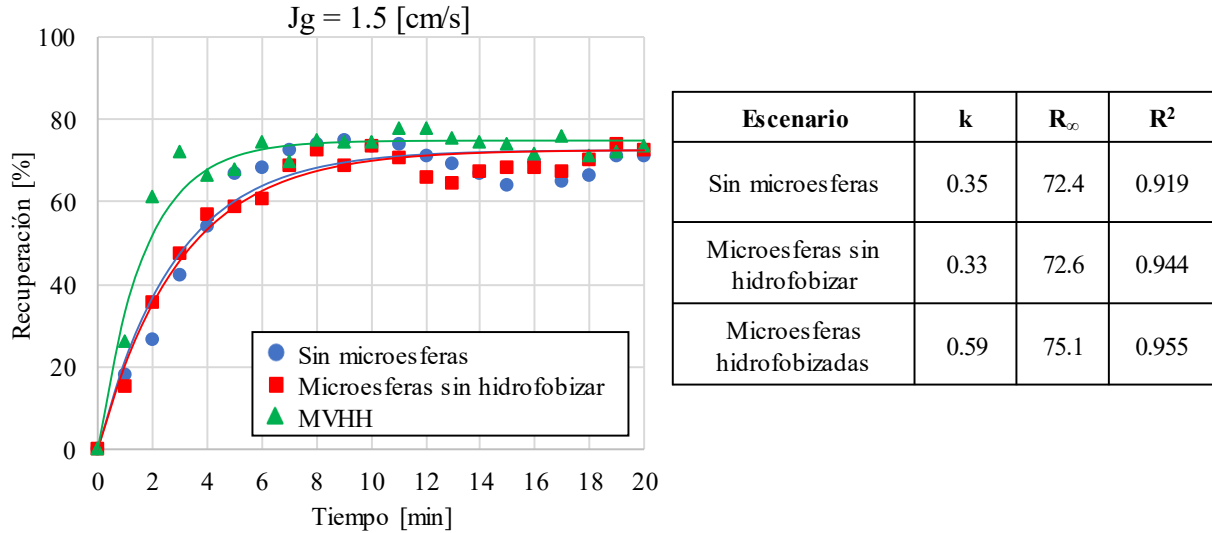


Figura 5.6: Efecto de las microesferas de vidrio huecas (sin hidrofobizar e hidrofobizadas) sobre la cinética de flotación de grafito, para $J_g = 1.5 \text{ [cm/s]}$.

Los resultados presentados de la Figura 5.4 a la Figura 5.6 no muestran diferencias significativas en cuanto a la recuperación máxima (R_∞), la que alcanzó valores del orden del 75% en todos los escenarios evaluados. Esto se atribuye a dos razones:

- Se detectó un error de configuración de la cámara al momento de realizar los experimentos. En específico, la cámara empleada se encontraba en modo “automático”, i.e., la apertura y la velocidad de obturación fueron ajustadas automáticamente por la cámara durante los experimentos. Por tanto, a medida que la intensidad de luz variaba producto de la colección de grafito, la cámara realizaba correcciones automáticas de dicha intensidad. Esto agregó una variabilidad considerable a los resultados, suficientemente alta como para impedir la determinación de diferencias significativas en R_∞ .
- Al no existir una recirculación de pulpa (Figura 5.3), existe una fracción de partículas que pudo haber sedimentado por debajo del inyector de gas. Bajo tal condición, dichas partículas no podrían ser recuperadas, lo que afectaría el valor de R_∞ .

A pesar de lo anterior, los resultados si muestran diferencias en los valores de las constantes cinéticas de flotación (k). La Figura 5.7 muestra la variación relativa de k (Δk_{rel}) en función de J_g , para los escenarios evaluados con microesferas sin hidrofobizar y MVHH. Cabe destacar que Δk_{rel} se calculó mediante la ecuación presentada en la misma Figura 5.7, donde $k_{c/m}$ y $k_{s/m}$ corresponden a los valores de la constante cinética con microesferas y sin microesferas, respectivamente.

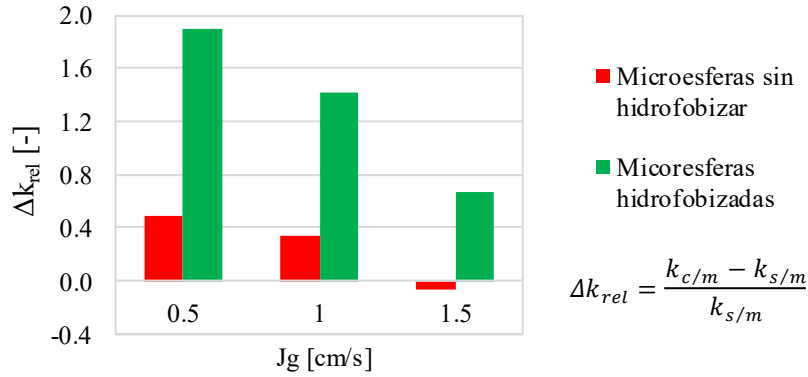


Figura 5.7: Efecto del uso de microesferas (con y sin hidrofobizar) en el valor de la constante cinética de flotación de grafito.

La Figura 5.7 muestra que, en los experimentos realizados con J_g de 0.5 y 1.0 [cm/s], el uso de microesferas sin hidrofobizar produjo un aumento en el valor de k de 0.5 y 0.3 veces respectivamente. Sin embargo, para un J_g de 1.5 [cm/s], la incorporación de microesferas sin hidrofobizar no produjo el mismo efecto, registrándose una disminución de 0.1 veces en el valor de k . Por lo tanto, la información experimental no evidencia un efecto neto del uso de microesferas sin hidrofobizar en la constante cinética de flotación de grafito finamente molido.

No obstante, en todos los escenarios evaluados, es posible determinar que el uso de MVHH produce un incremento el valor de k (respecto de la línea base sin uso de microesferas). Para valores de J_g de 0.5, 1.0 y 1.5 [cm/s], el incremento en k fue de un 1.9, 1.4 y 0.7 veces respectivamente, promediando un incremento de 1.3 veces. De estos resultados, se concluye que el uso de MVHH genera una mejora en la constante cinética de flotación de grafito fino.

En la Figura 5.7 se observa que, en la medida en que el flujo de aire (J_g) aumenta, el incremento en el valor de k (Δk_{rel}) se reduce. En vista de este resultado, se presume que el exceso de aire podría provocar un desprendimiento de partículas producto de la turbulencia. Un aumento en el valor de J_g promueve la formación de burbujas de mayor tamaño (López, et al., 2012), las cuales ascienden con mayor velocidad. Como consecuencia, las burbujas se desplazan con mayor energía, lo que genera un incremento en la turbulencia del sistema. Además, lo anterior provoca que dichas burbujas impacten la interfase pulpa-espuma con mayor energía, desestabilizando la espuma y promoviendo un desprendimiento de partículas (Yianatos, 2005). Esta condición debiese impactar la estabilidad del agregado formado por partículas, MVHH y burbujas; lo que explicaría la tendencia observada en la Figura 5.7.

Resulta interesante realizar un análisis conceptual basado en las observaciones anteriores. Teóricamente, es posible demostrar que la constante cinética de flotación viene dada por la ecuación (5.2) (Gorain, et al., 1997; 1998). Por lo tanto, para un mismo valor de J_g , el aumento en k se debe a un incremento en la probabilidad de colección (P_f) o a una reducción en el tamaño de burbuja (D_{32}). Sin embargo, dado que el espumante se agregó en exceso (30 [ppm]), resulta poco probable que haya existido una disminución en D_{32} producto de la incorporación de

MVHH. En tal caso, se debe considerar que P_f depende de las probabilidades de colisión (P_c), adhesión (P_a) y separación (P_d) partícula-burbuja (ecuación (2.1)). Sin embargo, para partículas finas naturalmente hidrofóbicas (como las utilizadas en estos experimentos), la probabilidad de adhesión tiende a 1, mientras que la de separación tiende a 0 (Yoon & Luttrell, 1989). Por consecuencia, el aumento en el valor de k se relacionaría directamente con el aumento en P_c .

$$k = \left(\frac{1}{4}P_f\right)\left(\frac{6J_g}{D_{32}}\right) = \frac{1}{4} * P_f * S_b \quad (5.2)$$

En conclusión, los resultados de los experimentos evidencian que el uso de MVHH genera un efecto positivo sobre la cinética de flotación de partículas hidrofóbicas completamente liberadas (grafito) de tamaño fino (100% -#400, tamaño de partícula promedio de 13 [μm]). Específicamente, se logró una mejora en el valor de la constante cinética de flotación (k), y no se logró determinar diferencias en la recuperación máxima a tiempo infinito (R_∞).

5.5. Conclusiones

Se realizaron experimentos con el fin de validar el uso de MVHH como tecnología para mejorar la flotación de partículas finas 100% liberadas. La validación se llevó a cabo mediante pruebas cinéticas de flotación en columna de laboratorio, utilizando grafito finamente molido (100% -#400, tamaño de partícula promedio de 13 [μm]).

Se observó que los resultados no evidencian una mejora en la recuperación máxima (R_∞) alcanzada durante las pruebas de flotación columnar. En todos los casos, el valor promedio de R_∞ correspondió a ~75%. Se especula que la corrección automática por intensidad de luz y la ausencia de recirculación de pulpa afectaron los valores de recuperación obtenidos.

No obstante, los resultados muestran un aumento significativo en el valor de la constante cinética de flotación (k) al llevar a cabo los experimentos con MVHH. El aumento promedio de la constante cinética correspondió a 1.3 veces los valores cinéticos sin utilizar microesferas de vidrio.

A pesar de que el uso de MVHH aumentó el valor de k bajo todas las condiciones evaluadas, se observó que dicho incremento tiende a ser menos significativo en la media que el J_g aumenta. Lo anterior se atribuye al desprendimiento de partículas y al incremento en la turbulencia del sistema, ambos efectos como consecuencia de generar burbujas de mayor tamaño producto de elevar el flujo de aire.

Mediante un análisis teórico, se determinó que el incremento en el valor de la constante cinética de flotación se relaciona directamente con un aumento en la probabilidad de colisión partícula-burbuja.

De esta forma, se logró validar experimentalmente que una flotación asistida por MVHH genera un efecto positivo en la cinética de flotación de partículas finas bajo un ambiente de condiciones controladas (hidrofobicidad natural y liberación completa).

Para continuar con la validación de la nueva tecnología, se debe evaluar su impacto en un ambiente de condiciones operativas más cercanas a la realidad, i.e., utilizando un mineral de planta concentradora. Esta evaluación se realiza en el Capítulo 6.

CAPÍTULO 6: Evaluación experimental de microesferas hidrofobizadas en la flotación de un mineral de planta concentradora.

Después de la validación experimental del efecto de las MVHH sobre la flotación de partículas finas en un ambiente de condiciones controladas (Capítulo 5), se debe validar el uso de esta tecnología como alternativa para mejorar la flotación de finos en un entorno relevante, i.e., bajo condiciones más ajustadas a la realidad mediante el uso de un mineral de planta en operación. Para esto, se llevó a cabo una serie de pruebas estándar de flotación batch, con el objetivo de evaluar el impacto de las microesferas sin hidrofobizar e hidrofobizadas en distintos indicadores de eficiencia del proceso.

6.1. Caracterización del mineral a utilizar

Para validar el uso de MVHH en un ambiente de condiciones más ajustadas a la realidad, se utilizó un mineral de cobre proveniente de una planta concentradora. En esta sección se entrega información relacionada a la caracterización del mineral utilizado en los experimentos.

6.1.1. Propiedades generales del mineral

Como material a recuperar en las pruebas cinéticas de flotación, se utilizó mineral proveniente de Minera San Pedro S.A. (Til-Til, Chile), la cual se encuentra actualmente en operación. Minera San Pedro S.A procesa un mineral de cobre que posee bornita como la principal especie mineralógica de valor económico. Adicionalmente, el mineral posee trazas de calcopirita y calcosina, las que son despreciables (V. Hidalgo, comunicación privada, 7 de agosto, 2017). En promedio, la ley de cobre de cabeza es de un 1.1%. Por otro lado, la ganga presente en el mineral corresponde mayoritariamente a silicatos (V. Hidalgo, comunicación privada, 7 de agosto, 2017). La densidad promedio del mineral es de 2500 [kg/m³].

6.1.2. Cinética de molienda

Dado que este trabajo apunta a desarrollar y validar una nueva tecnología para la recuperación de partículas finas en el proceso flotación, el tamaño de partícula del mineral fue una de las principales variables a controlar en los experimentos. Por esta razón, previo a las pruebas de flotación, se realizó una cinética de molienda para determinar las condiciones operativas y el tiempo de molienda que permitían asegurar un P₈₀ de, a lo menos, 20 [μm].

En primer lugar, el mineral fue chancado en un chancador de mandíbula, hasta alcanzar un tamaño de partícula 100% -#10 (2 [mm]). Después, el mineral fue homogeneizado y dividido en muestras de 840 [g] aproximadamente. Se obtuvo la distribución de tamaño de partícula

(DTP) del mineral chancado mediante tamizado en seco, la cual es presentada en la Figura 6.2. Adicionalmente, se ajustó un modelo de Rosin-Rammler (Napier-Munn & Wills, 2006) a los datos experimentales, el cual correlaciona el pasante acumulado (P) en función del tamaño de partícula (D_p). Usando los resultados del ajuste, se determinó que el F_{80} del mineral alimentado a molienda fue de 1640 [μm] (Figura 6.2).

Posteriormente, se molieron 4 muestras de mineral chancado a diferentes tiempos de molienda, utilizando un molino de bolas de laboratorio de 17.4 x 22.7 [cm] (5.4 [L]). Los tiempos de molienda fueron de 5, 15, 40 y 70 [min]. En todos los casos, la molienda se realizó considerando un 60% de sólidos en la pulpa y una velocidad de giro de 78 [rpm] (75% de la velocidad crítica²). Se utilizaron 4.5 [kg] y 3.0 [kg] de bolas de acero de 3/8 [in] y 1.0 [in], respectivamente.

Después de cada molienda, se realizó un tamizado del mineral molido para determinar la DTP y el P_{80} correspondiente al tiempo de molienda empleado (Anexo D.3, Tabla D.4 a Tabla D.7). La Figura 6.1 muestra los resultados de P_{80} del mineral para cada tiempo de molienda evaluado. Adicionalmente, se ajustó un modelo cinético de primer orden, con el objetivo de describir la dependencia del P_{80} con el tiempo de molienda. Este modelo se presenta en la ecuación (6.1) con el valor de los parámetros obtenidos mediante el ajuste.

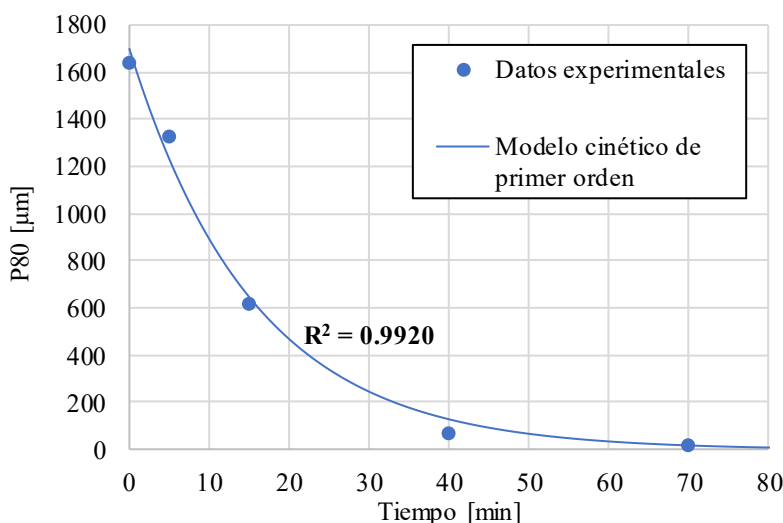


Figura 6.1: Cinética de molienda para el acondicionamiento del tamaño de partícula del mineral a usar en las pruebas de flotación batch.

$$P_{80} = 1695 \cdot \exp(-0.064t) \quad (6.1)$$

Basado en los resultados anteriores, se definió un tiempo de molienda de 75 [min] para el material a utilizar en las pruebas cinéticas de flotación. De acuerdo con el modelo cinético de la

² Velocidad crítica: Velocidad de giro del molino a la cual las fuerzas centrífugas se igualan a las fuerzas gravitacionales, por lo que las bolas (o barras) no caen, sino que se mantienen en una posición fija respecto de la coraza del molino. URL: <https://www.911metallurgist.com/blog/ball-mill-critical-speed>

ecuación (6.1), dicho tiempo de molienda debería producir un mineral con un P_{80} de 14 $[\mu\text{m}]$, lo cual es suficientemente pequeño para evaluar el efecto de las microesferas hidrofobizadas sobre la cinética de flotación de partículas finas. Para corroborar lo anterior, se obtuvo la DTP del mineral después de 75 [min] de molienda, utilizando un analizador de tamaño de partículas CILAS 1190³, la cual es presentada en la Figura 6.2.

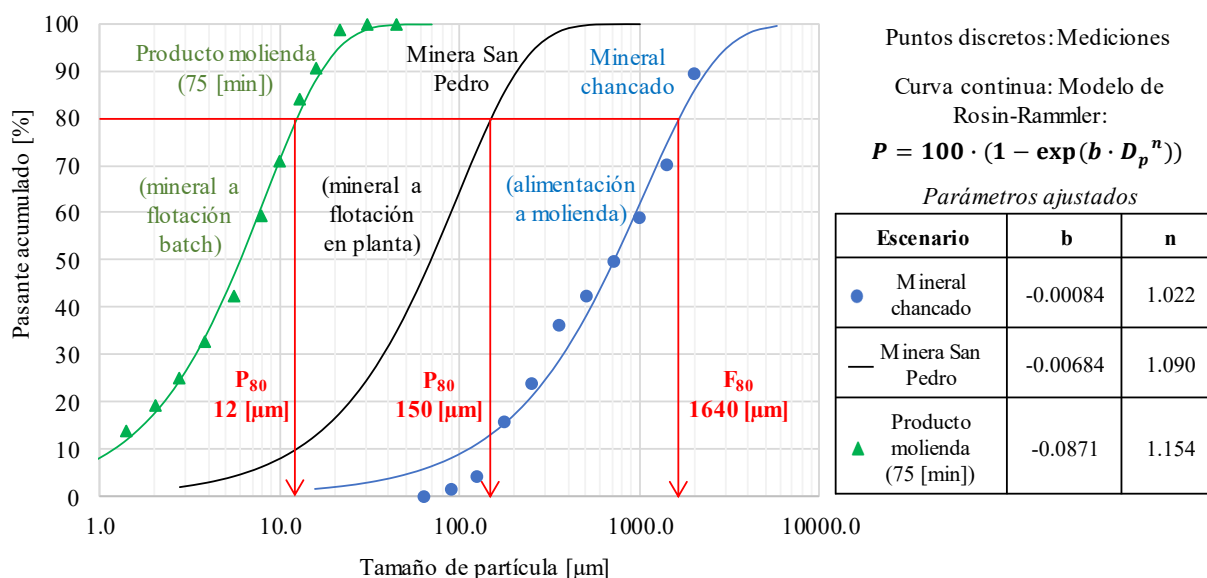


Figura 6.2: Distribuciones de tamaño de partícula de diferentes muestras de mineral de cobre.

Se ajustó un modelo de Rosin-Rammler a los datos experimentales anteriores para determinar el P_{80} del mineral luego de 75 [min] de molienda (los resultados del ajuste se reportan en la Figura 6.2). De esta forma, se obtuvo un P_{80} de 12 $[\mu\text{m}]$, lo cual es consistente con la predicción realizada mediante la ecuación (6.1).

Cabe mencionar que el instrumento empleado para la medición anterior (CILAS 1190) estima los valores de pasante acumulado en base volumétrica, a diferencia del tamizado donde el pasante acumulado se calcula en base a la masa de mineral. No obstante, la distribución de tamaño de partícula obtenida después de 75 [min] de molienda, ya sea en volumen o en masa, es lo suficientemente fina para los alcances de estos experimentos.

Para ser consistente con los valores reportados en la cinética de molienda (Figura 6.1, obtenidos en base a la masa de mineral), este análisis considerará que la molienda de 75 [min] genera un mineral con un P_{80} de 14 $[\mu\text{m}]$.

Con el fin contrastar estos resultados con la operación de Minera San Pedro (MSP), se ha incluido una tercera curva en la Figura 6.2, la que representaría la DTP del mineral alimentado

³ URL: http://www.particle-size.com/cilas_1180_particle.htm

a la planta de flotación de la minera. Para esto, se consideró el P_{80} de la planta de flotación de MSP, el que corresponde a 150 [μm] (J. Meza, comunicación privada, 24 de octubre, 2018). Además, notando que las distribuciones de tamaño del mineral chancado y del producto de molienda son aproximadamente paralelas, se supuso que la curva de DTP del mineral de Minera San Pedro (correspondiente a la alimentación a flotación) también era paralela a las otras dos curvas.

Basado en los resultados de la Figura 6.2, se observa que la magnitud del parámetro b (modelo de Rosin-Rammler) aumenta en la medida en que la DTP se vuelve más fina. Por lo tanto, este parámetro define la posición de la curva de distribución de tamaño, e indica que tan fina es esta última. Por otro lado, el parámetro n es una medida de la pendiente de la distribución (Napier-Munn & Wills, 2006). Para los resultados de la Figura 6.2, n es similar en todos los casos, razón por la cual las curvas son aproximadamente paralelas.

Vale la pena analizar la reducción de tamaño y su impacto en el consumo de energía. Los resultados muestran que la molienda de 75 [min] produce una reducción de tamaño desde un F_{80} de 1640 [μm] hasta un P_{80} de 14 [μm] (~ 120 veces). Por otra parte, una molienda para alcanzar el P_{80} de MSP (150 [μm]) requeriría una reducción de tamaño de ~ 11 veces. Esta diferencia en la reducción de tamaño debiese implicar un aumento significativo en el requerimiento de energía para alcanzar una DTP tan fina como la representada en la Figura 6.2 después de 75 [min] de molienda. Esto se puede estimar mediante la ecuación (6.2) (Napier-Munn & Wills, 2006):

$$W = 10 \cdot W_i \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{P_{80}}} - \frac{1}{\sqrt{F_{80}}} \right) \quad (6.2)$$

Donde W es la energía específica requerida para reducir el tamaño del mineral desde F_{80} a P_{80} , y W_i corresponde al índice de trabajo del mineral (*work index*). Considerando que el W_i del mineral de MSP es 18 [kWh/ton] (J. Meza, comunicación privada, 24 de octubre, 2018), se requerirían 10.3 [kWh/ton] para reducir el tamaño de dicho mineral desde un F_{80} de 1640 [μm] a un P_{80} de 150 [μm]. Sin embargo, para lograr un P_{80} de 14 [μm], la energía requerida aumentaría a 43.7 [kWh/ton]. Por lo tanto, esta condición extrema de moler hasta una DTP tan fina provoca un impacto significativo en términos de consumo de energía.

Finalmente, la molienda fina tendría un impacto en el grado de liberación del material valioso (Napier-Munn & Wills, 2006). Si un P_{80} de 150 [μm] produce un grado de liberación razonable para la flotación de MSP, entonces un P_{80} de 14 [μm] generaría uno más que suficiente para el proceso. En tal caso, la flotación no estaría limitada por el grado de liberación, sino por condiciones hidrodinámicas asociadas a la recuperación de material particulado fino (Capítulo 2). Mediante los experimentos descritos en la siguiente sección, se busca validar el uso de MVHH como alternativa para mejorar la flotación de dicho material fino.

6.2. Pruebas estándar de flotación batch

Se llevó a cabo una serie de experimentos para evaluar el efecto de las MVHH la flotación de un mineral de planta concentradora. Los experimentos consistieron en pruebas de flotación batch, realizadas en una celda de flotación mecánica de laboratorio. Se empleó la metodología estándar para pruebas de cinética de flotación batch descrita en la literatura (Napier-Munn & Wills, 2006; Runge, 2010).

Se evaluaron 3 casos en esta serie de experimentos, que corresponden a los mismos casos propuestos en la prueba conceptual de la nueva tecnología (sección 4.4). Esto permitió determinar el efecto del uso de MVHH sobre la cinética de flotación de un mineral representativo de un proceso de flotación industrial.

Materiales y equipos:

Como ya fue mencionado, se utilizó mineral de cobre (bornita, con ley promedio de 1.1% de Cu), el cual fue molido hasta alcanzar un P_{80} de 14 $[\mu\text{m}]$. En la sección 6.1.2 se describe la metodología experimental empleada para alcanzar dicho tamaño de partícula. Por otro lado, se empleó agua de grifo para preparar la pulpa. En cuanto a los reactivos químicos para la flotación, se utilizó:

- Colector: Isobutil xantato de sodio.
- Espumante: F-549 de Cytec (Solvay), que corresponde a una mezcla de poliglicoles.
- Modificador de pH: Cal.

Además, se utilizaron microesferas de vidrio huecas 3MTM tipo K37⁴ facilitadas por la misma compañía. Estas poseen un P_{80} y densidad de 70 $[\mu\text{m}]$ y 370 $[\text{kg}/\text{m}^3]$ respectivamente (mayor detalle de especificaciones técnicas en Anexo C.1, Tabla C.2). También se requirieron MVHH, las cuales se produjeron mediante la metodología descrita y validada en el Capítulo 4.

Para las pruebas de flotación se utilizó una celda estándar de flotación EDEMET⁵, de tipo mecánica con un volumen de 2.7 [L] (mayor detalle de las especificaciones se entrega en la Tabla C.6, Anexo C.3). Se requirieron bandejas de aluminio para la recolección de concentrados y relaves, una pesa para la medición de masa y una estufa para secar las muestras después de los experimentos.

⁴ Microesferas de vidrio 3M K37. URL: https://www.3m.com/3M/en_US/company-us/all-3m-products/~3M-Glass-Bubbles-K37/?N=5002385+3292670827&rt=rud

⁵ Celda de flotación de laboratorio EDEMET. URL: <http://eng.edemet.cl/index.php?pag=productos&o=c&id=85>

Metodología experimental:

Se realizaron pruebas de flotación batch en una celda mecánica estándar de laboratorio (descrita anteriormente). En estas pruebas se evaluaron 3 escenarios, en donde cada escenario se llevó a cabo en triplicado:

1. Línea base de flotación sin microesferas (escenario A).
2. Flotación asistida por microesferas sin hidrofobizar (escenario B).
3. Flotación asistida por MVHH (escenario C).

La Figura 6.3 ilustra un esquema del sistema de flotación empleado y de la forma en que este se operó durante los experimentos con mineral de cobre. En cada caso, el mineral fue molido hasta alcanzar un P_{80} de 14 $[\mu\text{m}]$ (sección 6.1.2). Una vez terminada la molienda, la pulpa fue transferida a la celda de flotación y se ajustó el porcentaje de sólidos hasta un 30%. Luego, se agregaron los reactivos químicos requeridos para la flotación. El colector y el espumante fueron añadidos en dosis de 25 $[\text{g/ton de mineral}]$ y 10 $[\text{ppm}]$, respectivamente. También se agregó cal hasta alcanzar un pH de 10.5. Para los escenarios 2 y 3, se agregaron las microesferas de vidrio correspondientes (sin hidrofobizar e hidrofobizadas, respectivamente), ambas en una concentración de 1.4 $[\text{g/kg de mineral}]$. Vale la pena mencionar que las pruebas realizadas con MVHH no requirieron adición de espumante (sección 6.3). La pulpa se acondicionó por 7 $[\text{min}]$ a una velocidad de 600 $[\text{rpm}]$.

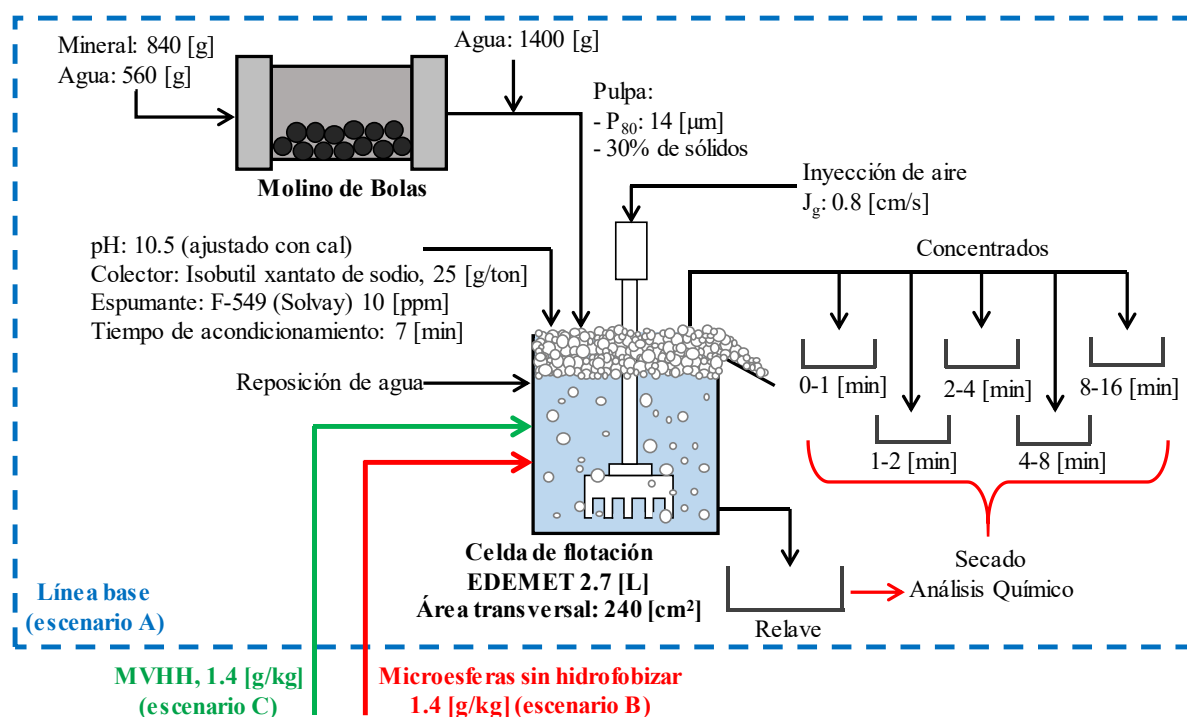


Figura 6.3: Diagrama del sistema de flotación en celda mecánica y operación de las pruebas de flotación batch con mineral de cobre.

Después del acondicionamiento, se dio inicio a la flotación batch. Todas las pruebas se llevaron a cabo con un J_g de 0.8 [cm/s], profundidad de espuma de 1.5 [in] y velocidad de agitación de 850 [rpm]. La espuma de la celda fue barrida cada 10 [s] manualmente usando una paleta. Los concentrados fueron recolectados en bandejas según los siguientes intervalos de tiempo: 0-1, 1-2, 2-4, 4-8 y 8-16 [min]. El relave final de cada prueba también fue recolectado en bandejas.

Luego de la flotación, los concentrados y relaves fueron pesados, secados y pesados nuevamente para obtener la masa recuperada. Posteriormente, se tomó una muestra de cada concentrado y relave para análisis químico, el cual fue realizado por la empresa 3M mediante la metodología de digestión ácida y absorción atómica (Strasham & Steele, 1978). Esto último permitió obtener la ley de cobre y hierro de cada muestra.

Los datos obtenidos se emplearon para calcular las recuperaciones y leyes acumuladas, con las cuales se obtuvieron los parámetros cinéticos de flotación, la curva ley recuperación, entre otros. Cabe destacar que se aplicó una reconciliación de datos (Morrison, 2010) para obtener un set consistente de resultados.

6.3. Resultados: Efecto de las microesferas de vidrio huecas hidrofobizadas en el requerimiento de espumante

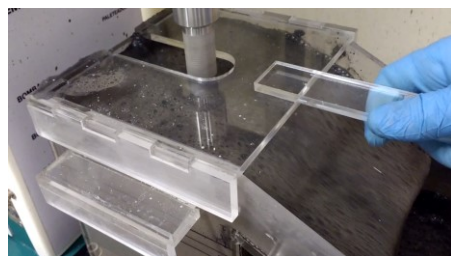
Se observó un incremento significativo en el colchón de espuma en las pruebas de flotación batch asistidas por MVHH. Este efecto se mantuvo sostenidamente en el tiempo, provocando que la operación del proceso no fuese posible. La Figura 6.4 muestra imágenes de una prueba de flotación batch realizada con MVHH y espumante, ordenadas secuencialmente.



Tiempo de flotación: 5[s] (A)



Tiempo de flotación: 30[s] (B)



Tiempo de flotación: 60[s] (C)



Tiempo de flotación: 120[s] (D)

Figura 6.4: Evolución de la espuma en prueba de flotación con MVHH y espumante.

En los primeros instantes del experimento (Figura 6.4 (A)) se observa el incremento en el colchón de espuma recién mencionado. Esta espuma desbordó fuera de la celda de manera descontrolada, efecto que se mantuvo incluso 2 [min] después de iniciada la prueba de flotación (Figura 6.4 (D)).

Dados estos resultados, se presume que las MVHH podrían producir un efecto comparable al que genera un espumante. Lo anterior se basa en la estructura química de las MVHH, las que poseen grupos butilo ($-(CH_2)_3-CH_3$) en su superficie. Este grupo corresponde a una cadena apolar típica de un surfactante, el que conferiría efectos propios de un espumante a las MVHH.

No obstante, la observación anterior debe ser estudiada en mayor detalle, cuantificando el efecto de MVHH sobre el colchón de espuma mediante parámetros como el *dynamic foamability index* (Cho & Laskowski, 2002; Laskowski, 2003), la concentración de coalescencia crítica (Zhang, et al., 2012; Finch & Zhang, 2014), entre otros. Esto podría abrir una nueva línea de investigación, enfocada a evaluar la factibilidad técnica y económica de emplear MVHH como un surfactante de fase sólida.

Dado que el uso simultáneo de espumante y MVHH produjo un colchón de espuma inestable, se optó por no adicionar espumante en las pruebas de flotación con MVHH. Como consecuencia, se consiguió un colchón de espuma apropiado para la operación del proceso, el que no desbordó descontroladamente de la celda. Este resultado se ilustra en la Figura 6.5.

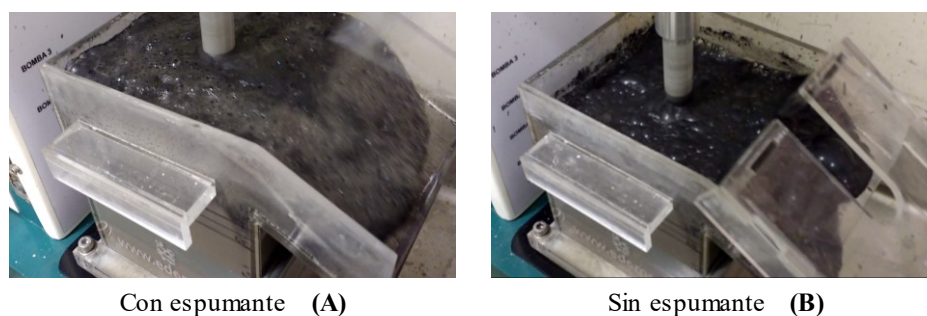


Figura 6.5: Comparación de espuma en pruebas de flotación con MVHH a 10 [s] de iniciado el experimento, con espumante (A) y sin espumante (B).

Considerando que el concentrado de bornita debiese presentar un color negro característico, se observa que el escenario con MVHH y espumante (Figura 6.5 (A)) presentó una fracción considerable de ganga arrastrada al concentrado (*entrainment*), evidenciado por un color más claro de la espuma en comparación al escenario sin espumante (Figura 6.5 (B)). En este último caso, la espuma mostró un color negro de mayor intensidad, lo que se asocia a un concentrado con mayor ley de bornita (y, por tanto, con menor presencia de ganga).

Por otra parte, la Figura 6.6 muestra dos secuencias de imágenes de espuma. La primera (Figura 6.6 (A)) corresponde a pruebas de flotación asistidas por microesferas sin hidrofobizar (con

espumante), mientras que la segunda (Figura 6.6 (B)) corresponde a pruebas de flotación asistida por MVHH en ausencia de espumante. Se observa que la adición de MVHH, además de permitir un ahorro de espumante, generó un colchón de espuma más estable y con una mayor cantidad de mineral adherido a burbujas que aquel obtenido en las pruebas de flotación asistidas por microesferas sin hidrofobizar. Adicionalmente, la espuma obtenida en la flotación con MVHH mostró un color negro más intenso que la espuma generada con adición de microesferas sin hidrofobizar. Como ya fue mencionado, esto último corresponde a un indicio visual de que la flotación asistida por MVHH permitió obtener un concentrado con mayor ley de bornita.

(A) Flotación asistida por microesferas sin hidrofobizar (con espumante)



(B) Flotación asistida por MVHH (sin espumante)



Figura 6.6: Comparación de espumas generadas al emplear microesferas de vidrio sin hidrofobizar y espumante (A) y al emplear sólo MVHH en ausencia de espumante (B).

A partir de las observaciones y análisis presentado en esta sección, se concluye que una flotación asistida por MVHH no requiere de la adición de espumante.

6.4. Resultados: Efecto de las microesferas de vidrio huecas hidrofobizadas en la cinética de flotación

Los datos de masas y leyes de alimentación, concentrado y relaves (Anexo D.4, Tabla D.8) fueron empleados para obtener las curvas cinéticas de cada escenario evaluado. Estos resultados son presentados en la Figura 6.7. En cada caso, se han incluido los resultados de las tres réplicas medidas. Adicionalmente, se ajustó un modelo cinético de flotación de primer orden (ecuación (2.6)) (García Zúñiga, 1935) a los datos cinéticos de cada escenario, donde se consideraron todas las réplicas realizadas. Los valores de la constante cinética de flotación (k), recuperación máxima (R_{∞}) y coeficiente de determinación (R^2) de cada ajuste se presentan en la Tabla 6.1. En el caso de k y R_{∞} , se han incluido los intervalos de confianza del 95%.

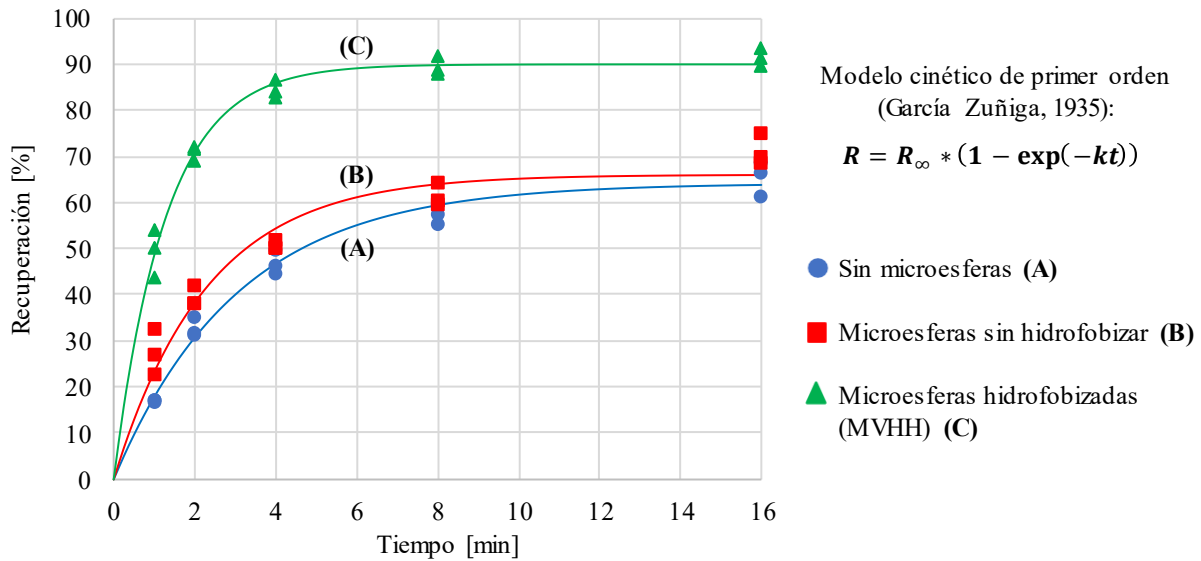


Figura 6.7: Curvas cinéticas de flotación obtenidas para los tres escenarios evaluados: Sin microesferas (A), con microesferas sin hidrofobizar (B), y con microesferas hidrofobizadas (C).

Tabla 6.1: Valor de parámetros de modelo cinético de primer orden ajustado a los resultados de recuperación, para los tres escenarios evaluados.

Parámetro	Sin microesferas (A)	Microesferas sin hidrofobizar (B)	Microesferas hidrofobizadas (C)
k [min ⁻¹]	0.32 ± 0.04	0.43 ± 0.09	0.77 ± 0.06
R _∞ [%]	64.3 ± 3.0	66.9 ± 4.7	90.0 ± 3.8
R ² [-] (Coef. de Pearson) *	0.9895	0.9646	0.9874

*Índice que mide la covariación de dos variables correlacionadas linealmente. Este coeficiente se utiliza para evaluar la bondad de ajuste de una regresión.

La Figura 6.7 permite observar que la adición de microesferas sin hidrofobizar (escenario B) produjo un leve desplazamiento de la curva cinética respecto de la línea base (i.e., sin uso de microesferas, escenario A). No bastante, al comparar los resultados presentados en la Tabla 6.1, se observa que el uso de microesferas sin hidrofobizar no generó diferencias estadísticamente significativas en los valores k y R_∞. De esta forma, se puede concluir que la adición de microesferas sin hidrofobizar no tiene un efecto significativo en la cinética de flotación de partículas finas.

Sin embargo, la Figura 6.7 ilustra que la cinética de flotación asistida por MVHH (escenario C) presenta un mayor rendimiento, donde se pueden determinar claras diferencias en comparación a los otros dos escenarios. En primer lugar, el efecto de las MVHH provocó que k aumentase hasta 0.77 [min⁻¹]. En comparación con el escenario A, lo anterior representa un incremento 1.4 veces en el valor de la constante cinética, aproximadamente. En segundo lugar, la recuperación máxima aumentó de un 64% a un 90% (también respecto de la línea base sin asistencia de microesferas). Este último resultado indica que se produjo un incremento en la proporción de

mineral flotable (Runge, 2010) debido a la adición de MVHH. De la misma manera, se pueden derivar diferencias estadísticamente significativas al comparar los resultados del escenario C con los del escenario B.

Los resultados cinéticos obtenidos se pueden emplear para estimar el tamaño del agregado partícula-medio de transporte (entendiéndose que, en este caso, el medio de transporte corresponde a MVHH). De esta forma, se podría evaluar la validez del supuesto relacionado a la formación de una monocapa de partículas sobre la superficie del medio de transporte (sección 3.4) desde un punto de vista teórico.

La estimación anterior consiste en establecer una relación entre los valores de k y las variables que determinan dicho parámetro. Esta relación viene dada por la ecuación (6.3) (cuya obtención es explicada detalladamente en el Anexo A.7), donde los subíndices “A”, “p” y “b” hacen referencia a “agregado partícula-MVHH”, “partícula” y “burbuja”, respectivamente. Por tanto, si se tienen resultados experimentales de k (con y sin MVHH), es posible estimar parámetros como el tamaño del agregado partícula-MVHH (D_A).

$$\frac{k_A}{k_p} = \left(\frac{\rho_A}{\rho_p}\right) \cdot \left(\frac{D_A}{D_p}\right)^2 \cdot \frac{\sin^2 \left(2 \arctan \left[\exp \left\{ \frac{-(45 + 8Re_b^{0.72})u_{t0,b}t_{i,A}}{15D_A \left(\frac{D_A}{D_b} + 1 \right)} \right\} \right] \right)}{\sin^2 \left(2 \arctan \left[\exp \left\{ \frac{-(45 + 8Re_b^{0.72})u_{t0,b}t_{i,p}}{15D_p \left(\frac{D_p}{D_b} + 1 \right)} \right\} \right] \right)} \quad (6.3)$$

Empleando la ecuación (6.3) (junto con las relaciones y supuestos detallados en los Anexos A.6 y D.5) y los resultados cinéticos de esta sección (Tabla 6.1), se determinó que el aumento en el valor de k desde 0.33 a 0.77 [min^{-1}] es equivalente a que las burbujas pasen de coleccionar partículas de bornita con un P_{80} de 14 [μm] a coleccionar agregados partícula-MVHH con un P_{80} de 100 [μm]. A su vez, tal como se ilustra en la Figura 6.8, este agregado equivale aproximadamente a una microesfera (P_{80} de 70 [μm], Anexo C.1, Tabla C.2) cubierta por una monocapa de partículas de bornita de 14 [μm].

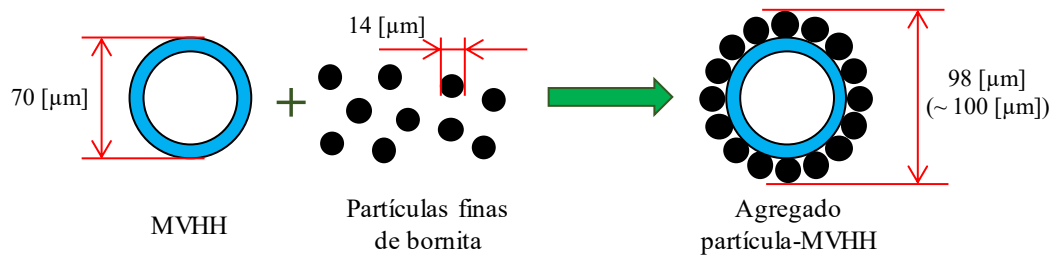


Figura 6.8: Incremento en el tamaño aparente producto de la formación de una monocapa de partículas sobre la superficie de la MVHH en pruebas de flotación batch con mineral de cobre.

Por lo tanto, el supuesto de la formación de una monocapa de partículas sobre la superficie de las MVHH es consistente con los resultados experimentales de cinética de flotación, lo que permite validarlo para efectos de estimaciones y modelación. Por lo tanto, se concluye que el incremento en la cinética de flotación se atribuye a un incremento en el tamaño aparente de partícula (*particle size enlargement*). No obstante, es recomendable llevar a cabo una validación experimental de este supuesto, mediante mediciones de distribución de tamaño de partícula de concentrados obtenidos a partir de flotaciones asistidas por MVHH, observaciones al microscopio de dichos concentrados, entre otras.

Por otra parte, la Figura 6.9 muestra las leyes acumuladas de concentrado y las leyes remanentes de relaves en función del tiempo, obtenidas en los experimentos de flotación batch con mineral de cobre. Se han incluido los resultados de las tres réplicas de cada escenario. Además, se ha sobresaltado el área bajo la curva de las leyes acumuladas de concentrado en función del tiempo, lo cual es una medida de la recuperación de material valioso (M. Vera, comunicación privada, 18 de octubre, 2018).

La Figura 6.9 muestra que la adición de microesferas sin hidrofobizar (escenario B) provocó una leve reducción general de las leyes acumuladas de concentrado en comparación a la línea base (escenario A). De esta reducción en las leyes, se podría inferir que el uso de microesferas sin hidrofobizar induce un cierto incremento en la fracción de ganga arrastrada hacia el concentrado (*entrainment*). No obstante, dada la dispersión de los datos, la diferencia en los resultados no es suficiente como para confirmar la observación anterior.

Adicionalmente, en la Figura 6.9 se observa que el uso de microesferas sin hidrofobizar (escenario B) produjo una reducción general de las leyes remanentes en el relave comparado con el escenario sin microesferas (A). Sin embargo, esta diferencia no es significativa, pudiendo ser atribuida al error experimental.

Por otro lado, los resultados de Figura 6.9 evidencian un claro aumento en la ley acumulada de concentrado en los primeros minutos de operación al añadir MVHH (escenario C). Se observa que, en los otros dos escenarios (sin microesferas y con microesferas sin hidrofobizar), la ley incrementa hasta ~35% luego de 1 [min] de flotación, mientras que el uso de MVHH permite incrementar el valor anterior hasta ~45%. Este incremento se asocia a la recuperación de partículas finas que poseen un alto grado de liberación y, por consecuencia, presentan una mayor ley. En el caso de la línea base (i.e., sin microesferas), dichas partículas no serían recuperadas.

Las leyes acumuladas de los concentrados correspondientes al escenario C superaron los valores de los otros escenarios hasta el minuto 6 aproximadamente, momento en el cual la cinética de flotación con MVHH alcanzó el máximo valor de recuperación (Figura 6.7). Después del minuto 6, no es posible determinar diferencias en las leyes acumuladas de concentrado de los diferentes escenarios evaluados.

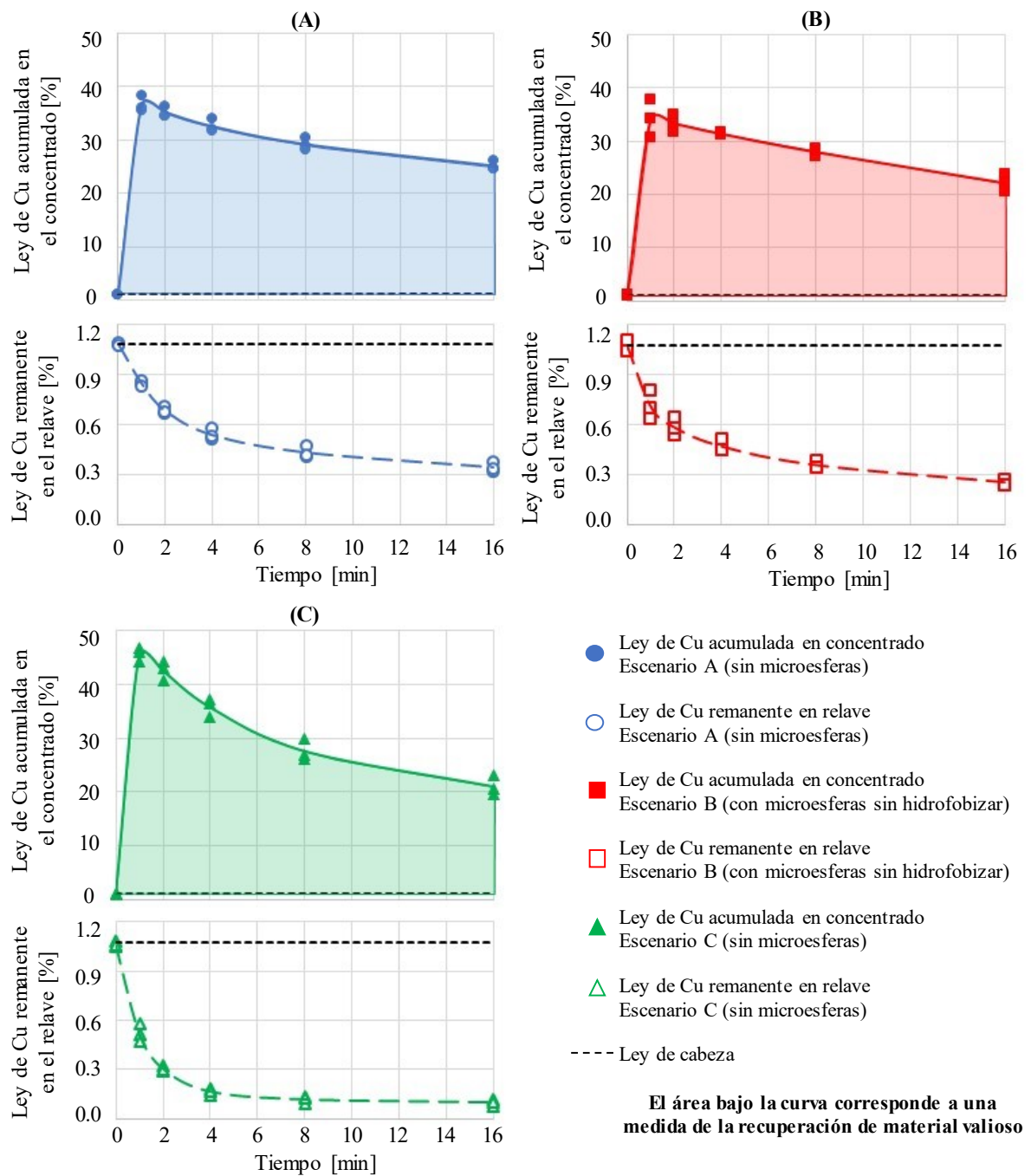


Figura 6.9: Leyes acumuladas de concentrado y leyes remanentes de relave en función del tiempo, obtenidas para los tres escenarios evaluados: Sin microesferas (A), con microesferas sin hidrofobizar (B), y con microesferas hidrofobizadas (C).

En cuanto a las leyes remanentes en relaves, los valores de las pruebas con MVHH son significativamente más bajos que aquellos obtenidos para las otras dos condiciones. Lo anterior implica que la adición de MVHH hace que la recuperación de partículas sea más eficiente, agotando la cantidad de material valioso remanente en la celda de forma más rápida que una

flotación convencional (i.e., sin microesferas) o que una flotación asistida por microesferas sin hidrofobizar.

Finalmente, el área bajo de curva en la Figura 6.9 (C) (i.e., flotación con MVHH) es significativamente mayor que la de los otros dos escenarios (Figura 6.9 (A) y Figura 6.9 (B)), especialmente hasta el minuto 6 de flotación. Esto implica que la adición de MVHH permitió alcanzar una recuperación de Cu mayor que la obtenida en los escenarios A y B, lo cual es consistente con los resultados reportados en la Figura 6.7.

En resumen, la evidencia experimental previa sugiere que la flotación asistida por MVHH genera un impacto positivo en la cinética de flotación de partículas finas, incrementando significativamente el valor de la constante cinética de flotación, la recuperación máxima y la calidad del concentrado producido.

6.5. Resultados: Efecto de las microesferas de vidrio huecas hidrofobizadas en la curva Ley - Recuperación

La Figura 6.10 entrega los resultados obtenidos en las pruebas de flotación batch en forma de curvas de ley-recuperación. En cada escenario, se han incluido los resultados de las tres réplicas realizadas. Se debe destacar que la curva ley-recuperación corresponde a una herramienta para representar el desempeño metalúrgico de un proceso de flotación, y son usualmente utilizadas para comparar el desempeño del proceso bajo diferentes condiciones operativas (Neethling & Cilliers, 2008; 2012).

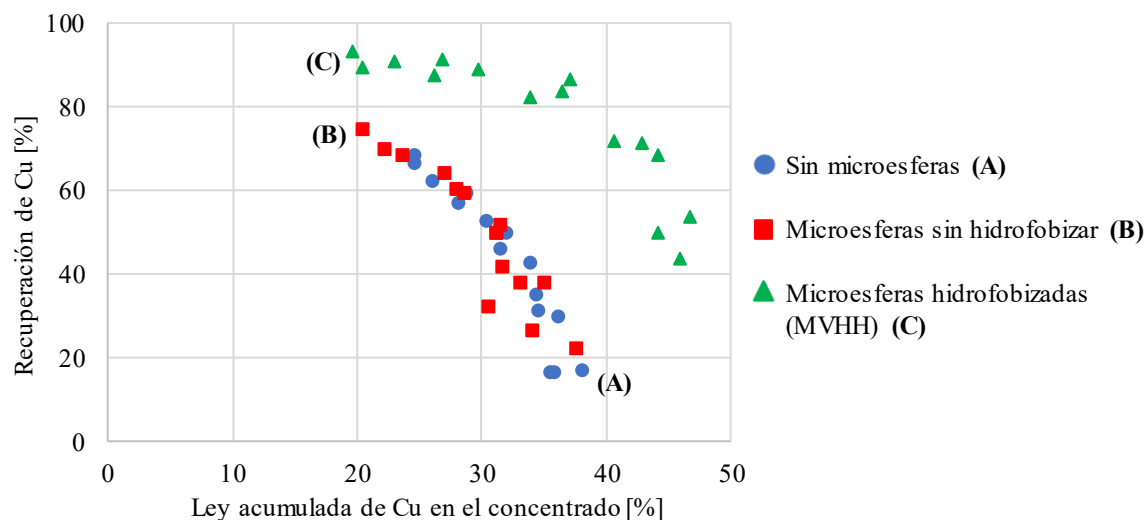


Figura 6.10: Curvas ley-recuperación para los tres escenarios evaluados: Sin microesferas (A), con microesferas sin hidrofobizar (B), y con microesferas hidrofobizadas (C).

Los resultados reportados en la Figura 6.10 muestran que la flotación asistida por microesferas sin hidrofobizar (escenario B) no generó un cambio apreciable en la curva ley-recuperación respecto de la línea base (escenario A). Por lo tanto, a pesar de que la adición de microesferas sin hidrofobizar produjo un cierto incremento en la constante cinética de flotación respecto de la línea base de flotación sin microesferas (Tabla 6.1), estas no produjeron un cambio en el desempeño metalúrgico del proceso. Sin embargo, la flotación asistida por MVHH (escenario C) provocó un claro efecto en la curva ley-recuperación, la cual se desplazó notoriamente hacia arriba y hacia la derecha en comparación a los otros dos escenarios. Este desplazamiento indica una mejora en el desempeño metalúrgico de la operación (Neethling & Cilliers, 2012).

La información anterior puede ser analizada en términos de la razón de enriquecimiento, la que se define como el cociente entre la ley del concentrado (acumulada) y la ley de alimentación al proceso (ecuación (A.7), Anexo A.1). En tal caso, se puede establecer una relación entre la recuperación acumulada de un elemento o especie mineralógica (R) y la razón de enriquecimiento de este (γ), la que viene dada por el modelo de la ecuación (6.4) (Vera, et al., 2000).

$$R = R^* \cdot \left[1 - \frac{\sinh(b \cdot (\gamma - 1))}{\sinh(b \cdot (\gamma' - 1))} \right] \quad (6.4)$$

Donde R^* , b y γ' son parámetros que se obtienen mediante ajuste. Estos parámetros representan la recuperación máxima, pendiente de la curva y máxima razón de enriquecimiento, respectivamente. Considerando lo anterior, la Figura 6.11 muestra las curvas de recuperación en función de γ , donde se ha ajustado el modelo de la ecuación (6.4) a cada uno de los escenarios evaluados. Para el ajuste, se consideró un R^* de valor fijo e igual a 100%, debido a que esta condición permite obtener posteriormente las curvas de separación (Perry & Green, 1999).

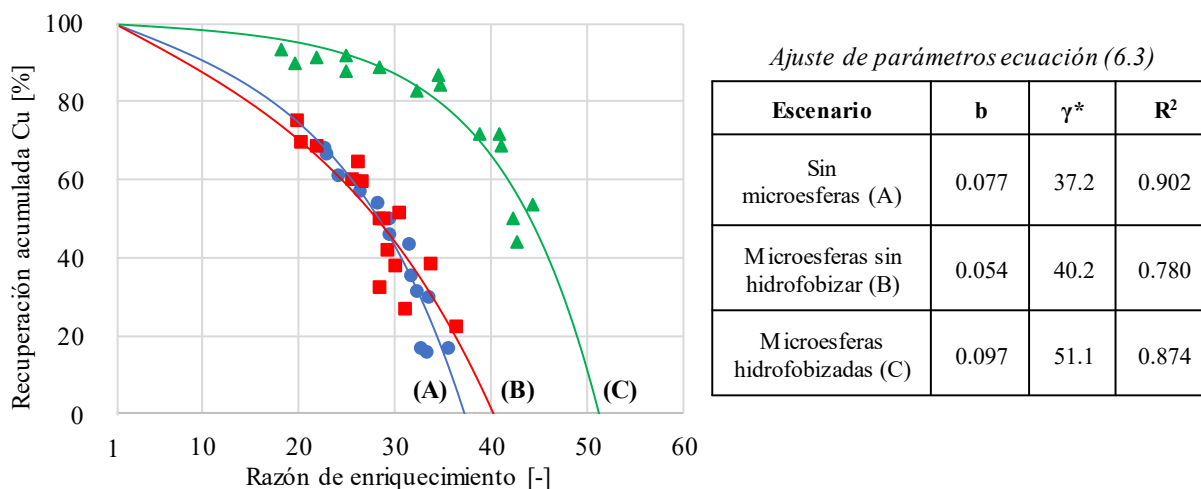


Figura 6.11: Curvas de recuperación en función de la razón de enriquecimiento para los tres escenarios evaluados: Sin microesferas (A), con microesferas sin hidrofobizar (B), y con microesferas hidrofobizadas (C).

En primer lugar, se debe comentar que los valores de R^2 reportados en la Figura 6.11 son bajos, lo que indica que el ajuste del modelo presenta deficiencias, presuntamente atribuidas a la dispersión de los datos. Además, al fijar el valor de R^* se reducen los grados de libertad del modelo, lo que impactaría en el ajuste de este a los datos experimentales. No obstante, es posible obtener algunas conclusiones relevantes a partir de la información presentada en la Figura 6.11.

Respecto de la línea base (escenario A, i.e., sin uso de microesferas), se observa que la adición de microesferas sin hidrofobizar (escenario B) produjo un leve incremento en γ' y una reducción en el parámetro b , los que variaron de 37.2 a 40.2 y de 0.077 a 0.054, respectivamente. Como resultado, no es posible identificar diferencias significativas en las curvas correspondientes a los escenarios sin microesferas (A) y con microesferas sin hidrofobizar (B).

No obstante, la flotación asistida por MVHH (escenario C) provocó un evidente desplazamiento de la curva y un aumento en ambos parámetros de ajuste (γ' y b). Respecto de la línea base (escenario A), el valor de γ' incrementó de 37.2 a 51.1 (i.e., un 37%), mientras que el valor de b aumentó de 0.077 a 0.097 (i.e., un 26%).

En particular, el incremento en γ' es un resultado de relevancia: Este parámetro es un indicador de la ley máxima de las partículas directamente adheridas a las burbujas (i.e., partículas recuperadas por *true flotation*). Al adicionar MVHH y observar un incremento en γ' , se presume que este aumento está asociado a la recuperación de partículas muy finas que poseen un alto grado de liberación y, por consecuencia, una ley mayor (Panire, 2015). En una flotación convencional (escenario A), estas partículas no serían recuperadas producto de la baja eficiencia de colisión (Capítulo 3), lo que explicaría las diferencias en los valores de γ' .

Otro aspecto por analizar corresponde al *trade-off*, i.e., la combinación de recuperación de material valioso y ley obtenida después un proceso de flotación. Desde un punto de vista teórico, el *trade-off* óptimo corresponde al punto de máxima curvatura de la curva ley-recuperación (o recuperación versus γ) (M. Vera, comunicación privada, 18 de octubre, 2018).

Dado que los escenarios A y B en la Figura 6.11 no presentan diferencias significativas, estos han sido combinados en una curva única de recuperación versus γ , la que representa el escenario de flotación sin MVHH. También se ajustó el modelo de la ecuación (6.4) a este nuevo escenario. La Figura 6.12 muestra las curvas recuperación versus γ para las flotaciones con y sin MVHH, y permite comparar el *trade-off* óptimo de cada escenario. Además, se ha incluido el *trade-off* actual de MSP (J. Meza, comunicación privada, 24 de octubre, 2018).

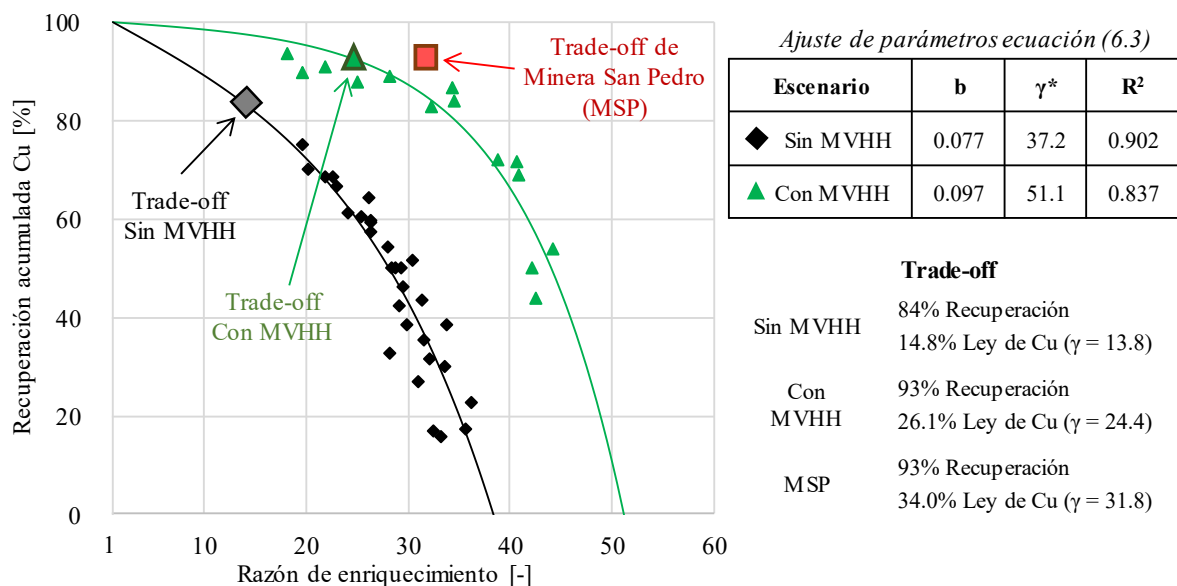


Figura 6.12: Curvas de recuperación en función de la razón de enriquecimiento y análisis trade-off, para flotaciones con y sin MVHH.

Se observa que la flotación asistida por MVHH generó una mejora significativa en el *trade-off* del proceso respecto del escenario sin MVHH, el que incrementó de 84% a 93% en recuperación y de 14.8% a 26.1% en ley de Cu. Este resultado es un indicador de que el uso de MVHH promovió un mayor desempeño metalúrgico en la flotación de partículas finas de bornita.

Por otra parte, la Figura 6.11 muestra que el *trade-off* de MSP supera al obtenido en las pruebas de flotación con MVHH en términos de ley. Este resultado se atribuye a las diferencias entre los dos escenarios: (i) la planta de flotación de MSP opera en continuo, a diferencia de los experimentos que fueron llevado a cabo en batch; (ii) MSP considera varias etapas de flotación (*rougher*, *scavenger* y *cleaner*), mientras que los experimentos involucraron una celda única; (iii) las pruebas de flotación batch se realizaron bajo una condición extrema de tamaño de partícula ($P_{80} = 14$ [μm]), mientras que la operación en MSP se realiza con un tamaño más adecuado para el proceso ($P_{80} = 150$ [μm]) y (iv) los parámetros operativos (J_g , altura de espuma, porcentaje de sólidos, entre otros) no son necesariamente los mismos en ambos escenarios. A pesar de estas diferencias, se debe destacar que la flotación asistida por MVHH alcanzó un *trade-off* con la misma recuperación que MSP obtiene actualmente (93%). Este resultado no se observa para una flotación sin MVHH, cuyo *trade-off* es significativamente menor al de MSP tanto en recuperación como en ley acumulada de Cu en el concentrado.

Los resultados presentados en esta sección entregan evidencia experimental de que el uso de MVHH produce un impacto positivo en el desempeño metalúrgico de un proceso de flotación de partículas finas.

6.6. Resultados: Efecto de las microesferas de vidrio huecas hidrofobizadas en la curva de separación.

Las curvas de separación muestran la recuperación de un material valioso (elemento o especie mineralógica) en función de la recuperación másica del proceso (Perry & Green, 1999; Yianatos, 2005)

Basado en el modelo de recuperación - razón de enriquecimiento (ecuación (6.4)) y en los resultados presentados en la sección 6.5, es posible determinar las curvas de separación de los experimentos de flotación batch realizados con mineral de cobre. Para esto, se debe considerar la relación planteada en la ecuación (6.5):

$$R = \gamma \cdot Y \quad (6.5)$$

Donde R es la recuperación metalúrgica (de un elemento o especie mineralógica), γ es la razón de enriquecimiento e Y corresponde a la recuperación másica.

La Figura 6.13 ilustra las curvas de separación de cobre obtenidas en las pruebas de flotación batch para los tres escenarios evaluados. En cada escenario, se han incluido los resultados de las tres réplicas medidas. Los puntos discretos de la Figura 6.13 representan los valores experimentales, mientras que la curva continua corresponde a la relación entre recuperación metalúrgica y recuperación másica que se obtiene al combinar las ecuaciones (6.4) y (6.5).

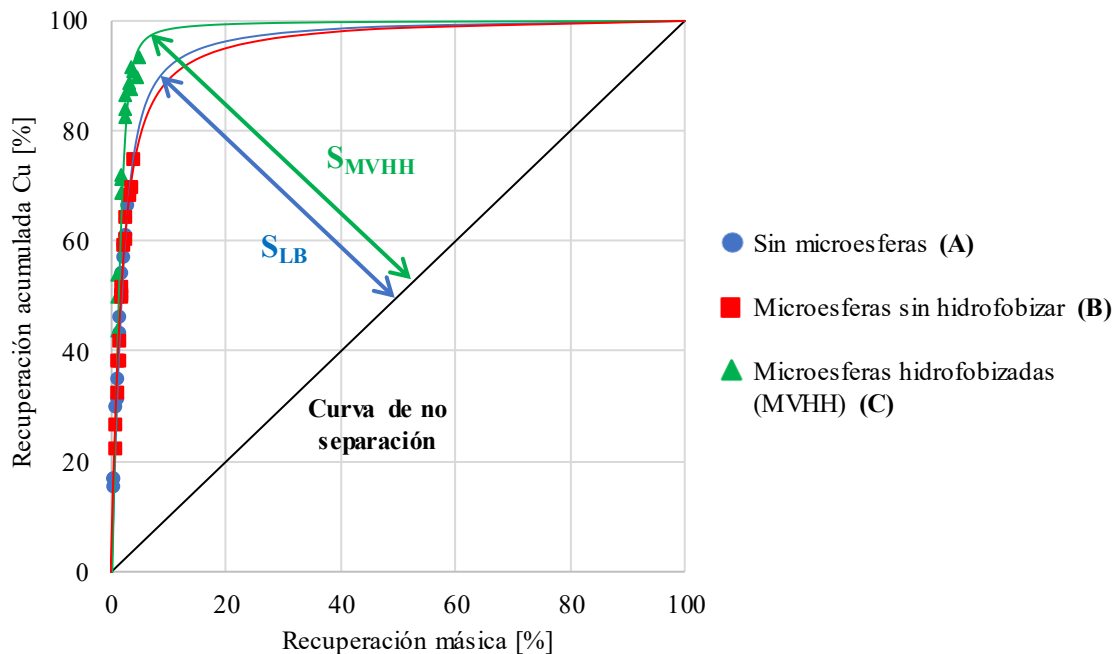


Figura 6.13: Curvas de separación de Cu enriquecimiento para los tres escenarios evaluados: Sin microesferas (A), con microesferas sin hidrofobizar (B), y con microesferas hidrofobizadas (C).

Basado en los resultados de la Figura 6.13, la adición de microesferas sin hidrofobizar (escenario B) desplazó la curva de separación levemente hacia abajo respecto de la línea base (escenario A, i.e., sin uso de microesferas). Sin embargo, las diferencias entre las curvas son pequeñas, por lo que no se puede determinar un efecto significativo del uso de microesferas sin hidrofobizar sobre este indicador.

No obstante, la curva de separación correspondiente a la flotación asistida por MVHH (escenario C) mostró un desplazamiento más notorio respecto de la línea base (escenario A) que el resultado obtenido con adición de microesferas sin hidrofobizar (escenario B). Se observa que el uso de MVHH permite desplazar la curva hacia arriba, lo que es un indicio de que el proceso de separación se vuelve más eficiente (Yianatos, 2005).

Los resultados de la Figura 6.13 muestran que, para un mismo valor de recuperación másica, la adición de MVHH permite alcanzar mayores recuperaciones de material valioso. A modo de ejemplo, considerando una recuperación másica de un 5%, las flotaciones sin microesferas (escenario A) y con microesferas sin hidrofobizar (escenario B) alcanzarían recuperaciones de un 82% y 79% respectivamente, mientras que la flotación asistida por MVHH (escenario C) lograría una recuperación de Cu de 96%. Lo anterior implica que, manteniendo constante la masa total recuperada, utilizar MVHH permite modificar la proporción de material valioso y ganga recuperados, favoreciendo la recuperación del primero.

Dadas las propiedades geométricas de la curva de separación, se puede estimar un índice de selectividad mediante la ecuación (6.6) (M. Vera, comunicación privada, 18 de octubre, 2018):

$$SI = \frac{S_{MVHH}}{S_{LB}} \quad (6.6)$$

Donde SI corresponde al índice de selectividad y S_j corresponde a la longitud del trazo perpendicular a la curva de 45° y que intercepta a la curva de separación en el punto de máxima curvatura. Los subíndices “LB” y “MVHH” hacen referencia a las curvas de la línea base (sin microesferas, escenario A) y con microesferas hidrofobizadas (escenario C), respectivamente.

Basado en lo anterior, se estimó el índice de selectividad, obteniendo un valor de 1.15. Por lo tanto, la adición de MVHH promueve una flotación un 15% más selectiva según el cálculo anterior. Este resultado posee un impacto económico significativo por lo que significa recuperar un concentrado con una mayor proporción de material valioso.

Por lo tanto, de los resultados presentados en la Figura 6.13, se concluye que el uso de MVHH provoca una mejora en la selectividad del proceso de separación (sección 1.3).

6.7. Resultados: Efecto de las microesferas de vidrio huecas hidrofobizadas en la curva de selectividad de minerales.

Las curvas de selectividad de minerales se basan en el concepto de que la flotación es un proceso de separación y, por consecuencia, el mineral valioso no sólo debe ser recuperado, sino que debe ser recuperado en mayor medida que la ganga (Runge, 2010).

La Figura 6.14 muestra las curvas de selectividad de minerales de los tres escenarios evaluados en las pruebas de flotación batch. Dado que la principal especie mineralógica valiosa presente en la alimentación era bornita (la que posee un 63.3% de Cu) (Cornelis & Cornelius, 2001), los resultados se obtuvieron bajo el supuesto de que todo el cobre recuperado se encontraba como bornita y que el resto del concentrado correspondía a ganga. De esta forma, los puntos discretos representan los resultados experimentales, mientras que las curvas continuas se obtienen a partir del modelo de recuperación versus γ (sección 6.5) mediante un balance de masa.

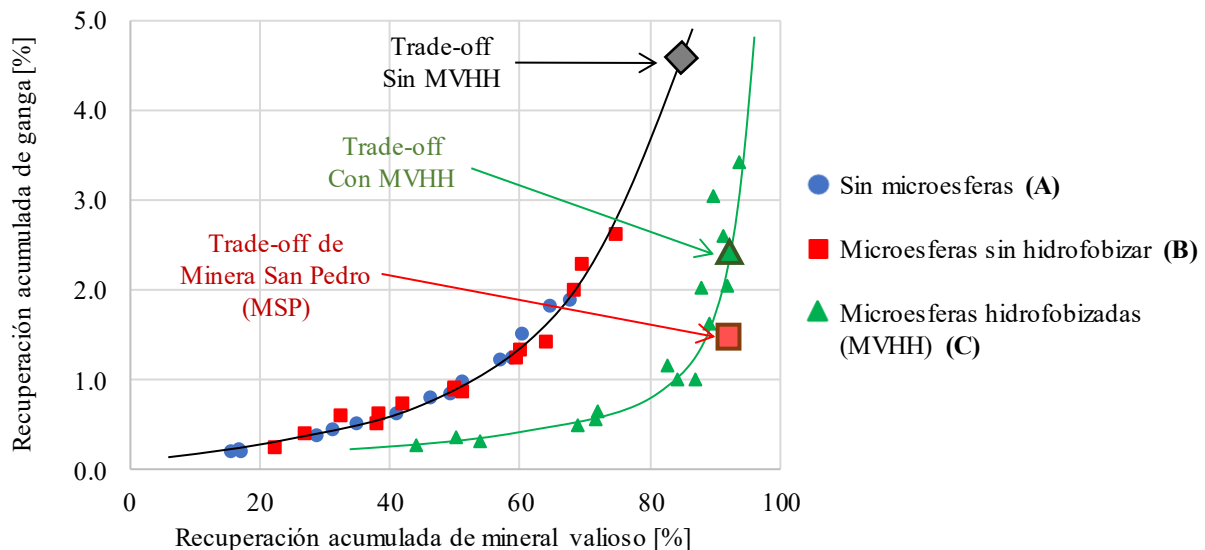


Figura 6.14: Curvas de selectividad de minerales para los tres escenarios evaluados: Sin microesferas (A), con microesferas sin hidrofobizar (B), y con microesferas hidrofobizadas (C).

Los resultados de Figura 6.14 muestran que el uso de microesferas sin hidrofobizar (escenario B) no generó un cambio en la selectividad de la separación, en comparación al escenario de la línea base (escenario A). Sin embargo, se puede observar claramente que la curva de selectividad se desplazó hacia la derecha al emplear MVHH en las pruebas de flotación batch (escenario C), lo que implica una mayor selectividad en la separación del proceso (Runge, 2010).

En la Figura 6.14 también se han incluido los puntos correspondientes a los *trade-off* óptimos de los escenarios sin y con MVHH (Figura 6.11). En el caso de la flotación sin MVHH (escenarios A y B), el *trade-off* considera una recuperación de valioso de un 84%, la que se alcanza para 4.7% de recuperación de ganga. Por otro lado, la recuperación de valioso para el

trade-off de la flotación con MVHH corresponde a un 93%, la que implica un 2.3% de recuperación de ganga. Por lo tanto, la flotación asistida por MVHH permite incrementar la recuperación óptima de material valioso y, a la vez, reducir la recuperación de ganga.

De la misma manera, en la Figura 6.14 se ha representado el punto correspondiente al *trade-off* actual de Minera San Pedro (MSP), el cual consiste en un 93% de recuperación de valioso y un 1.5% de recuperación de ganga (J. Meza, comunicación privada, 24 de octubre, 2018). Se observa que el uso de MVHH permite desplazar el *trade-off* de la flotación batch de finos, aproximándolo al resultado obtenido en MSP. Considerando que la flotación batch de laboratorio sólo contempló una etapa de separación y una distribución de tamaño 10 veces más fina que la empleada en MSP, el efecto de las MVHH sobre la selectividad del proceso resulta evidente y significativo.

Por lo tanto, los resultados reportados en esta sección permiten corroborar que el uso de MVHH promueve una recuperación más selectiva de material particulado fino.

6.8. Conclusiones

Se realizó un estudio comparativo para determinar el impacto del uso de MVHH sobre la cinética de flotación, desempeño metalúrgico y selectividad de separación de un mineral de cobre proveniente de una planta concentradora. Este estudio se llevó a cabo mediante pruebas estándar de flotación batch en celda mecánica, moliendo el mineral hasta un P_{80} de 14 $[\mu\text{m}]$. Las principales conclusiones son:

- En general, el uso de microesferas de vidrio huecas sin hidrofobizar no provoca un efecto significativo en los indicadores de eficiencia del proceso de flotación, i.e., cinética de flotación, curva ley-recuperación, curva de separación, entre otros.
- No se requiere uso de espumante cuando se lleva a cabo una flotación asistida por MVHH. Experimentalmente, se evidenció que el uso simultáneo de ambos componentes provocó una desestabilización del colchón de espuma. Debido a esto, se realizaron pruebas de flotación batch con MVHH y sin adición de espumante, obteniendo así una espuma más estable y con menos arrastre de ganga.
- La flotación de finos asistida por MVHH provocó un incremento de 1.4 veces en el valor de la constante cinética de flotación, mientras que la recuperación máxima aumentó de 65% a 90%; ambos resultados comparados con la línea base. Por lo tanto, el uso de MVHH genera un impacto significativo en la velocidad de recuperación de partículas finas y en el aumento de la fracción de mineral flotable.

- La adición de MVHH incrementó la ley acumulada del concentrado, especialmente en los primeros minutos de flotación. Este resultado se asocia a la recuperación de partículas finas, las que poseen un alto grado de liberación y, por consecuencia, una ley mayor que los gruesos.
- Los resultados de flotación con MVHH mostraron que la ley remanente en el relave ($\sim 0.1\%$ de Cu) es significativamente menor a la obtenida sin MVHH ($\sim 0.3\%$ de Cu). Se concluye que la adición de MVHH promueve un incremento en la recuperación selectiva de finos, agotando la cantidad de valioso remanente en la pulpa con mayor eficiencia.
- La flotación de finos asistida por MVHH provocó un desplazamiento de la curva ley-recuperación hacia zonas de mayor desempeño metalúrgico, respecto de la línea base de flotación sin microesferas. Este resultado permite concluir que el uso de microesferas hidrofobizadas produce un efecto positivo en términos de la selectividad general del proceso y eficiencia de recuperación de partículas finas.
- El uso de MVHH provocó una mejora en el *trade-off* óptimo del proceso, tanto en recuperación como en ley acumulada de Cu en el concentrado. Dicho *trade-off* igualó la recuperación de planta que Minera San Pedro obtiene actualmente (93%).
- La adición de MVHH desplazó la curva de separación hacia zonas de mayor eficiencia. A partir de los resultados de esta curva, se obtuvo un índice de selectividad de 1.15; lo que evidencia que el uso de MVHH promueve una flotación de finos más selectiva.
- La flotación asistida por MVHH generó un desplazamiento de la curva de selectividad respecto de la línea base de flotación sin microesferas, concluyendo que su uso permite mejorar significativamente la proporción de mineral valioso recuperado respecto de la recuperación de ganga.

Los antecedentes entregados a lo largo de este trabajo muestran cómo se realizó el desarrollo de una innovación tecnológica denominada “microesfera de vidrio hueca hidrofobizada” (MVHH), desde la conceptualización de los fundamentos asociados a la pérdida de finos en flotación hasta la validación experimental del uso de MVHH como alternativa para mejorar la flotación de dichos finos. Actualmente, este desarrollo se encuentra en un nivel de avance tecnológico (TRL⁶) 5 y con una solicitud de patente ingresa al Instituto Nacional de Protección Industrial de Chile (INAPI).

⁶ *Technological Readiness Level (TRL)*: Escala empleada para evaluar el nivel de desarrollo de una tecnología.
URL: https://www.nasa.gov/directorates/heo/scan/engineering/technology/txt_accordion1.html

La Figura 6.15 muestra un esquema que resume los aspectos esenciales asociados a esta tesis, destacando el impacto que tendría el uso de MVHH en la recuperación de partículas finas. En resumen, la revisión de la literatura dejó en claro que la recuperación de finos posee importantes limitaciones, las que se asocian a una baja probabilidad de colisión (P_c). Al utilizar MVHH, se formaría un agregado partícula-MVHH de mayor tamaño, el que promovería una recuperación más eficiente de finos en procesos de flotación estándar.

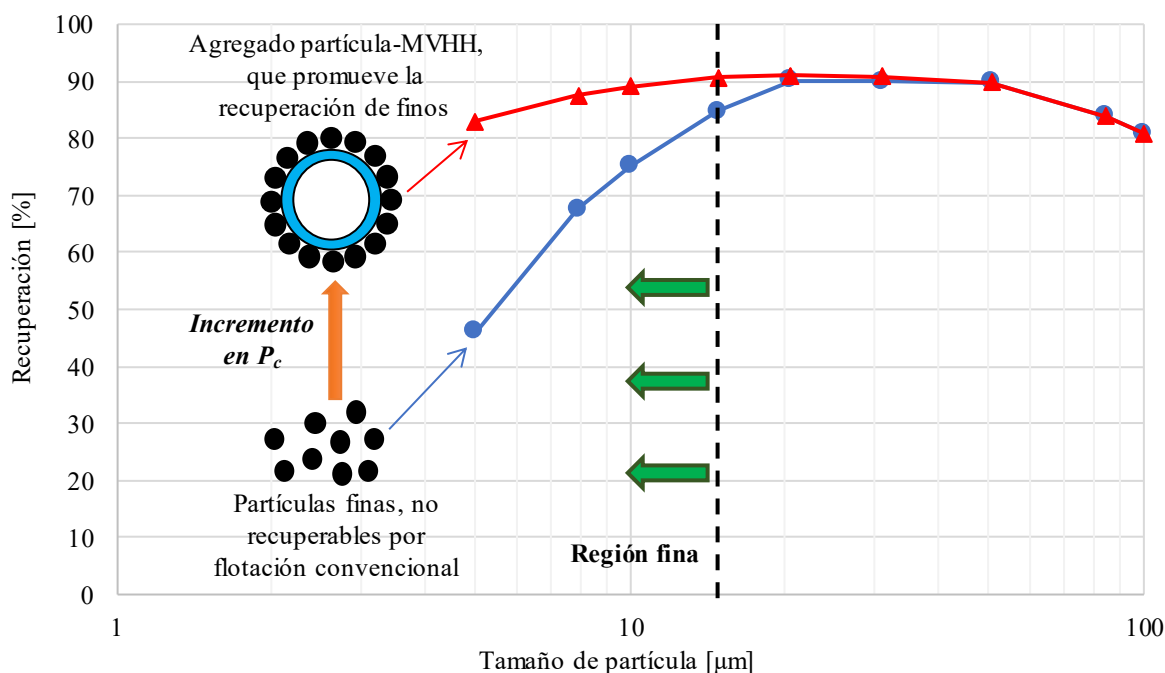


Figura 6.15: Efecto del uso de MVHH en la recuperación de material fino (valores sólo ilustrativos).

Los resultados obtenidos en este trabajo permiten evaluar la hipótesis planteada inicialmente, la cual es corroborada. En otras palabras, las MVHH pueden ser utilizadas efectivamente como un medio de transporte de partículas finas ($< 20 \mu\text{m}$), lo que permite mejorar la cinética de flotación y selectividad de recuperación de dichas partículas.

El resultado de la presente investigación podría motivar el estudio y aplicación de la tecnología de MVHH en procesos de flotación industrial. A modo de ejemplo y de manera especulativa, si se considera una ley de cabeza de 0.6% de Cu (constante para todas las clases de tamaño), un 3% de la masa mineral valioso perdido como material particulado fino ($< 20 \mu\text{m}$) y un aumento del 40% en la recuperación de finos al emplear MVHH (Figura 6.15), la recuperación global de planta incrementaría en $\sim 1.2\%$. Este último aumento resultaría significativo en vista de los elevados volúmenes de mineral tratados en las plantas de flotación industriales.

CAPÍTULO 7: Conclusiones, contribuciones y recomendaciones

7.1. Conclusiones

Con el fin de evaluar la hipótesis de la investigación, el presente trabajo ha abordado el desarrollo y validación experimental de una nueva tecnología para la recuperación de partículas finas, basada en la flotación asistida por MVHH.

Siguiendo la estructura de la tesis, las principales conclusiones son:

Capítulo 1:

- La eficiencia del proceso de flotación depende en gran medida del tamaño de partícula, donde partículas finas (menores a 20 [μm]) y gruesas (mayores a 150 [μm]) presentan limitaciones en su recuperación. En particular, a pesar de que el caso de partículas finas ha sido extensamente estudiado, su recuperación sigue siendo un problema no resuelto en la actualidad, provocando que las plantas de flotación presenten pérdidas de material valioso descartado irreversiblemente en los relaves.
- La nueva tecnología desarrollada en este trabajo proporciona una alternativa para mejorar la cinética de flotación de partículas finas. Esta tecnología corresponde al uso de MVHH como medio de transporte selectivo de partículas finas hidrofóbicas.

Capítulo 2:

- La baja probabilidad de colisión partícula-burbuja ha sido identificada como la principal causa que explica las limitaciones en la flotación de partículas finas. Lo anterior se debe a una condición hidrodinámica, dado que los finos, al poseer una baja fuerza inercial, son deflactados por la turbulencia generada por el enjambre de burbujas ascendentes.
- Se han propuesto diversas alternativas como solución al problema anterior, las que apuntan generalmente a modificar las condiciones hidrodinámicas del proceso para promover una mayor eficiencia de colisión partícula-burbuja. Sin embargo, hasta la fecha, dichas alternativas no han demostrado diferencias significativas en la recuperación de partículas finas.
- Existe una razón óptima entre el tamaño de partícula y el tamaño de burbuja (D_p/D_b), la que genera una tasa de colisión apropiada y, por tanto, promueve una flotación eficiente. Esta razón depende del ambiente hidrodinámico del sistema de flotación.

- En el caso de partícula finas, la razón D_p/D_b se puede mejorar mediante el uso de un medio de transporte, i.e., un material capaz de coleccionar partículas hidrofóbicas en forma selectiva y, de esta manera, formar agregados de mayor tamaño que puedan ser recuperados eficientemente mediante burbujas de tamaño convencional.

Capítulo 3:

- Los modelos de probabilidad de colisión partícula-burbuja revisados en esta tesis no consideran la inercia de las partículas. Como consecuencia, estos modelos presentan desviaciones de hasta un 95% respecto de valores probabilidad de colisión que si consideran la inercia de partículas.
- Se desarrolló un nuevo modelo de probabilidad de colisión partícula-burbuja, el cual incorpora los efectos inerciales al considerar el número de Stokes en su estructura. El modelo fue validado con información experimental presente en la literatura.
- Utilizando el nuevo modelo, se determinó que el medio de transporte de partículas finas debe poseer un tamaño y densidad del orden de 40 [μm] y 400 [kg/m^3], respectivamente.
- De esta forma, las microesferas de vidrio huecas hidrofobizadas fueron identificadas como una tecnología que cumple con las condiciones anteriores y, por lo tanto, es una alternativa factible de utilizar cuando el desafío de separación conlleva material particulado fino.

Capítulo 4:

- Se desarrolló una metodología a escala de laboratorio para hidrofobizar la microesfera de vidrio hueca, basada en la reacción química de esterificación con alcoholes en la superficie de la sílice. Esto permite producir un nuevo producto denominado “microesfera de vidrio hueca hidrofobizada” (MVHH).
- Se realizó una prueba de concepto cuyos resultados mostraron que las MVHH son capaces de coleccionar partículas finas hidrofóbicas y, por consecuencia, formar un agregado partícula-MVHH de mayor tamaño. Por lo tanto, esta nueva tecnología puede ser utilizada como medio de transporte de partícula finas en flotación.

Capítulo 5:

- Los resultados de las pruebas de flotación batch con grafito fino generaron evidencia experimental de que la flotación asistida por MVHH incrementa el valor de la constante

cinética de flotación en 1.3 veces aproximadamente, respecto de la línea base (flotación sin microesferas).

- Se determinó que el incremento en la constante cinética de flotación se relaciona directamente a un aumento en la probabilidad de colisión del proceso. Este resultado corrobora el hecho de que la flotación asistida MVHH soluciona la causa que origina las limitaciones en la flotación de partículas finas mediante la formación de un agregado partícula-MVHH de mayor tamaño.
- Los resultados permiten validar el uso de MVHH como tecnología para mejorar la cinética de flotación de partículas finas hidrofóbicas completamente liberadas (grafito).

Capítulo 6:

- La flotación asistida por microesferas sin hidrofobizar no produce un efecto significativo en la flotación de partículas finas.
- No se requiere del uso de espumante cuando se lleva a cabo una flotación asistida por MVHH, dado que estas últimas producen un efecto similar al de dicho reactivo.
- La flotación de partículas finas asistida por MVHH provoca un aumento en la constante cinética de flotación de partículas finas. Como evidencia experimental, los resultados de flotación batch con mineral de cobre mostraron que el valor de la constante cinética incrementó en ~1.4 veces al utilizar microesferas hidrofobizadas, respecto de la línea base de flotación sin microesferas.
- El uso de MVHH genera un aumento en la recuperación máxima de partículas finas y, por tanto, un incremento en la fracción de mineral flotable. Los resultados de flotación batch con mineral de cobre mostraron que dicho parámetro aumentó desde un ~65% hasta ~90% al utilizar MVHH, respecto de la línea base de flotación sin microesferas.
- Se determinó que el aumento en el valor de la constante cinética de flotación equivale a que las burbujas pasen de coleccionar partículas finas a coleccionar agregados de MVHH cubiertos por una monocapa de partículas, i.e., el incremento en la cinética de flotación se atribuye a un incremento en el tamaño aparente de partícula (*particle size enlargement*).
- La flotación de partículas finas asistida por MVHH provoca un desplazamiento de la curva ley-recuperación hacia zonas de mayor desempeño metalúrgico. Lo anterior

implica que la nueva tecnología produce una mejora en el rendimiento general del proceso de flotación de finos.

- La flotación de finos asistida por MVHH permite mejorar el *trade-off* óptimo del proceso, incrementando simultáneamente la recuperación y ley de concentrado respecto de una flotación sin MVHH.
- La adición de MVHH desplaza la curva de separación hacia zonas de mayor eficiencia, obteniendo mayores índices de selectividad del proceso. Como consecuencia, el uso de MVHH promueve una recuperación de partículas finas más selectiva.
- La mejora anterior también se evidenció mediante el esquema clásico empleado para evaluar el grado de selectividad entre el material valioso y la ganga (recuperación de ganga versus recuperación de valioso). Se observa que el uso de MVHH desplaza la curva de selectividad de minerales hacia zonas de mayor eficiencia de separación.
- Se validó el uso de MVHH como tecnología para mejorar la cinética de flotación de partículas finas de un mineral de planta concentradora.

En resumen, la flotación de finos presenta limitaciones atribuidas a la baja probabilidad de colisión (P_c) con burbujas de tamaño estándar. Mediante la modelación de P_c , se determinó que la flotación de finos se puede mejorar mediante el uso de un medio de transporte, i.e., un material capaz de colectar partículas hidrofóbicas de forma selectiva y, así, formar agregados de mayor tamaño. Las propiedades de dicho medio fueron estudiadas, identificando que las MVHH correspondían a una alternativa factible. Posteriormente, se desarrolló una metodología para hidrofobizar la superficie de la microesfera de vidrio hueca convencional, y se demostró que la MVHH era capaz de colectar partículas hidrofóbicas. Finalmente, se validó el uso de MVHH como tecnología que promueve una recuperación de finos más eficiente mediante pruebas cinéticas de flotación en un ambiente de condiciones controladas (grafito) y en entorno relevante (mineral de planta concentradora).

Los resultados obtenidos a través de este trabajo permiten evaluar la hipótesis planteada. El análisis del proceso de evaluación reveló que la hipótesis debe ser CORROBORADA. Por lo tanto, el uso microesferas de vidrio huecas hidrofobizadas permite mejorar el proceso de flotación de partículas finas ($< 20 \text{ } \mu\text{m}$), tanto en términos cinéticos como en selectividad.

En base a lo anterior, la contribución de este trabajo fue desarrollar y validar una tecnología que permite mejorar la flotación de partículas finas. Esta mejora se logra mediante la formación de un agregado de partículas (mineral más MVHH), lo que promueve un incremento en el tamaño del cuerpo que interacciona finalmente con la burbuja de aire. De esta forma, se logra alcanzar una razón de tamaños partícula/burbuja más apropiada para el proceso de flotación.

7.2. Contribuciones al conocimiento

- Desarrollo y validación experimental de una nueva tecnología para mejorar la flotación de partículas finas, basada en el uso de microesferas de vidrio huecas hidrofobizadas como medio de transporte de dichas partículas finas.
- Desarrollo y validación experimental de una metodología a escala de laboratorio para la hidrofobización de las microesferas de vidrio huecas, basada en la reacción de esterificación de la sílice con alcoholes.
- Demostración experimental las MVHH pueden coleccionar partículas finas hidrofóbicas, provocando un incremento en el tamaño aparente de partícula (*particle size enlargement*) mediante la formación de un agregado partícula-MVHH, lo cual mejora la cinética de flotación de partículas finas hidrofóbicas.
- Nuevo modelo de probabilidad de colisión partícula-burbuja, el cual considera efectivamente los efectos inerciales de las partículas.
- Evidencia experimental que muestra un aumento en la constante cinética de flotación y en la recuperación máxima de partículas finas al utilizar MVHH, además de un desplazamiento de la curva ley-recuperación hacia zonas de mayor desempeño metalúrgico.
- Evidencia experimental de que el uso de MVHH en la flotación de partículas finas produce una mejora en la selectividad de la separación.
- Evidencia experimental de que la flotación asistida por MVHH produce un ahorro de espumante.

7.3. Recomendaciones y trabajo futuro.

- Generar información experimental de probabilidad de colisión partícula-burbuja bajo diferentes combinaciones de tamaño de partícula, tamaño de burbuja y densidad de partícula, y contrastar dicha información con los valores predichos por el modelo desarrollado en el presente trabajo.
- Replicar la metodología de hidrofobización de microesferas con diferentes alcoholes, con el objetivo de estudiar la relación entre la estructura molecular del alcohol utilizado y el grado de hidrofobicidad obtenido en la superficie de la microesfera hidrofobizada.
- Evaluar el impacto de microesferas hidrofobizadas con diferentes alcoholes en los indicadores de eficiencia y desempeño del proceso de flotación, tales como cinética de flotación (k y R_{∞}), curva ley recuperación, curva de selectividad, entre otros.
- Realizar experimentos de flotación batch mediante la técnica de medición basada en intensidad de luz (sección 5.2), con las precauciones de ajustar la cámara en modo manual y de fijar la apertura y velocidad de obturación de esta. Así, se podría reducir la variabilidad de las mediciones y se podría validar la técnica de medición.
- Repetir las pruebas cinéticas de flotación columnar incluyendo una recirculación de pulpa, con el fin de que todas las partículas tengan chances de ser recuperadas.
- Comparar resultados de pruebas de flotación de un mineral asistidas por MVHH en celda mecánica y en columna.
- Medir la distribución de tamaño de partícula de concentrados obtenidos mediante flotación asistida por MVHH, con los objetivos de corroborar el supuesto de la formación de una monocapa de partículas sobre la superficie de la microesfera y determinar el efecto de las MVHH en el tamaño aparente de partícula.
- Realizar una evaluación experimental de la flotación asistida por MVHH en un sistema continuo a escala de laboratorio.
- Realizar una evaluación experimental de la flotación asistida por MVHH en la recuperación de partículas finas a escala piloto.
- Evaluar el efecto del utilizar MVHH en la recuperación de materiales hidrofóbicos de tamaño fino diferentes de minerales, e.g., polvos de fundición, microgotas de compuestos orgánicos, solventes, plásticos, etc.

- Realizar una caracterización de las MVHH como un surfactante en fase sólida, determinando y cuantificando el efecto de distintas variables (e.g., tamaño de partícula, ángulo de contacto, concentración de MVHH, alcohol utilizado en la hidrofobización, entre otras) sobre parámetros como el D_{32} de burbujas, concentración de aire (*gas hold-up*), *dynamic foamability index*, concentración crítica de coalescencia (CCC) y otros.
- Reconociendo que las corrientes poseen una concentración de espumante en un circuito de flotación a escala industrial, se recomienda realizar un test de ciclo de flotación para evaluar la factibilidad técnica de utilizar MVHH en pulpa previamente acondicionada con espumante.

REFERENCIAS

- 3M, 2017. *3M: Products for Consumers*. [En línea]
Available at: https://www.3m.com/3M/en_US/company-us/all-3m-products/~/All-3M-Products/Advanced-Materials/Glass-Bubbles/?N=5002385+8710783+8711017+8745513+3294857497&rt=r3
- Acuña, C., 2007. *Measurement Techniques to Characterize Bubble Motion in Swarms*, PhD Thesis., Montreal, Canada: Department of Mining, Metals and Materials Engineering, McGill University.
- Adamson, A. & Gast, A., 1997. *The Solid–Liquid Interface-Contact Angle: Experimental Methods and Measurements of Contact Angle*. 6th ed. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Ahmadi, R., Khodadadi, D., Abdollahy, M. & Fan, M., 2014. Nano-microbubble flotation of fine and ultrafine chalcopyrite particles. *International Journal of Mining Science and Technology*, 24(4), pp. 559-566.
- Ahmed, N. & Jameson, G., 1985. The effect of bubble size on the rate of flotation of fine particles. *International Journal of Mineral Processing*, 14(3), pp. 195-215.
- Ahmed, N. & Jameson, G., 1989. Flotation Kinetics. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal*, 5(1-4), pp. 77-99.
- Alcalde, J., Kelm, U. & Vergara, D., 2018. Historical assessment of metal recovery potential from old mine tailings: A study case for porphyry copper tailings, Chile. *Minerals Engineering*, Volumen 127, pp. 334-338.
- Alghunaim, A., Kirdponpattara, S. & Newby, B., 2016. Techniques for determining contact angle and wettability of powders. *Powder Technology*, Volumen 287, pp. 201-215.
- Amos, S. & Yalchin, B., 2015. *Hollow Glass Microspheres for Plastic, Elastomers and Adhesives Compounds*. 1st ed. Oxford: Elsevier.
- Anfruns, J. & Kitchener, J., 1977. Rate of capture of small particles in flotation. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, Volumen 86, pp. 9-15.
- Antakli, C. & Serpinet, J., 1987. Determination of the Concentration of Silanol Groups by a Chemical Reaction with Methylithium and GC Measurements of Evolved Methane. *Cromatographia*, 23(10), pp. 767-769.
- Anthony, R., Kelsall, D. & Trahar, W., 1975. The effect of particle size on the activation and flotation of sphalerite. *Proceedings of the Australasian Institute of Mining and Metallurgy*, Volumen 254, pp. 47-58.
- Atkinson, B., Conway, C. & Jameson, G., 1993. *Fundamentals of Jameson Cell operation including size-yield response*, Mackay: 6th Australian Coal Preparation Society Conference.
- Attia, Y., 1977. Synthesis of PAMG chelating polymers for the selective flocculation of copper minerals. *International Journal of Mineral Processing*, 4(3), pp. 191-208.
- Ballard, C. C., Broge, E. C., Iler, R. K., St. John, D. S., McWhorter, J. R., 1961. Esterification of the surface of amorphous silica. *The Journal of Physical Chemistry*, 65(1), pp. 20-25.

- Battino, R., Rettich, T. & Tominaga, T., 1984. The solubility of nitrogen and air in liquids. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 13(2), pp. 563-600.
- Baum, W., 2013. Ore characterization, process mineralogy and lab automation a roadmap for future mining. *Minerals Engineering*, Volumen 60, pp. 69-73.
- Bird, R., Stewart, W. & Lightfoot, E., 2002. *Transport Phenomena*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Bradshaw, D., 2014. *The role of "Process Mineralogy" in improving the process performance of complex sulphide ores*. Santiago, s.n.
- Bratby, J., 2006. *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment*. 2nd ed. London: IWA Publishing.
- Broge, E., 1952. *Process of methoxylating the surface of a siliceous material, and the resulting product*. U.S., Patente n° 2,736,668 .
- Cameron, A., Kelsall, D., Restarick, C. & Stewart, P., 1971. A detailed assessment of concentrator performance at Broken Hill South Limited. *Proceedings of the Australasian Institute of Mining and Metallurgy*, Volumen 240, pp. 43-67.
- CenoTechnologies, 2017. *Products*. [En línea]
Available at: <http://cenotechnologies.com/microspheres.php>
- Chipfunhu, D., Zanin, M. & Grano, S., 2011. The dependency of the critical contact angle for flotation on particle size – Modelling the limits of fine particle flotation. *Minerals Engineering*, 24(1), pp. 50-57.
- Cho, Y. & Laskowski, J., 2002. Effect of flotation frothers on bubble size and foam stability. *International Journal of Mineral Processing*, 64(2), pp. 69-80.
- Cliff, R., Grace, J. & Weber, M., 1978. *Bubbles, Drops and Particles*. New York: Academic Press.
- Cornelis, K. & Cornelius, H., 2001. *Manual of Mineral Science*. 22nd ed. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Cowburn, J., Harbort, G., Malanpig, E. & Pokrajcic, Z., 2006. Improving the recovery of coarse coal particles in a Jameson cell. *Minerals Engineering*, 19(6-8), pp. 609-618.
- Crawford, R. & Ralston, J., 1988. The influence of particle size and contact angle in mineral flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 23(1-2), pp. 1-24.
- Dai, Z., Dukhin, S., Fornasiero, D. & Ralston, J., 1998. The Inertial Hydrodynamic Interaction of Particles and Rising Bubbles with Mobile Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 197(2), pp. 275-292.
- Dai, Z., Fornasiero, D. & Ralston, J., 1999. Particle–bubble attachment in mineral. *Journal of Colloid and Interface Science*, 217(1), pp. 70-76.
- Dai, Z., Fornasieron, D. & Ralston, J., 2000. Particle–bubble collision models — a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 85(2-3), pp. 231-256.
- Davenport, W., King, M., Schlesinger, M. & Biswas, A., 2002. *Extractive Metallurgy of Copper*. 4th ed. Oxford: Elsevier.
- Davies, J., 1961. *Interfacial Phenomena*. 1st ed. New York: Academic Press.

Davis, E., Hansen, J. & Sullivan, G., 1980. Attrition Microgrinding. En: P. Somasundaran, ed. *Fine Particles Processing*. New York: AIME, p. 74.

De Paula, M., 2013. *Um filete d'água e o número de Reynolds*. [En línea]
Available at: <http://estudosexpressos.blogspot.com/2013/08/um-filete-dagua-e-o-numero-de-reynolds.html>
[Último acceso: 30 7 2018].

Deglon, D., Egya-Mensah, D. & Franzidis, J., 2000. Review of hydrodynamics and gas dispersion in flotation cells on South African platinum concentrators. *Minerals Engineering*, 13(3), pp. 235-244.

Derjaguin, B. & Dukhin, S., 1961. Theory of flotation of small and medium-size particles. *Bulletin – Institution of Mining and Metallurgy* 651, 43(1-4), pp. 21-246.

Dobby, G. S. & Finch, J. A., 1987. Particle size dependence in flotation derived from a fundamental model of the capture process. *International Journal of Mineral Processing*, 21(3-4), pp. 241-260.

Duan, J., Fornasiero, D. & Ralston, 2003. Calculation of the flotation rate constant of chalcopyrite in an ore. *International Journal of Mineral Processing*, 72(1-4), pp. 227-237.

Engelbrecht, J. & Woodburn, E., 1975. The effects of froth height, aeration rate and gas precipitation. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, Volumen 76, pp. 125-132.

Engineering ToolBox, 2009. *Densities of Solids*. [En línea]
Available at: https://www.engineeringtoolbox.com/density-solids-d_1265.html
[Último acceso: 25 9 2018].

Espinosa, R., Finch, J. & Johnson, N., 1988. Column flotation of very fine particles. *Minerals Engineering*, 1(1), pp. 3-18.

Evans, G., Atkinson, B. & Jameson, G., 1995. The Jameson cell. En: K. Matis, ed. *Flotation Science and Engineering*. New York: Marcel Dekker, Inc, p. 331–363..

Farrokhpay, S. & Fornasiero, D., 2017. Flotation of coarse composite particles: Effect of mineral liberation and phase distribution. *Advanced Powder Technology*, 28(8), pp. 1849-1854.

Feng, D. & Aldrich, C., 1999. Effect of particle size on flotation performance of complex sulphide ores. *Minerals Engineering*, 12(7), pp. 721-731.

Finch, J. & Dobby, G., 1990. *Column Flotation*. 1st ed. Oxford: Pergamon Press.

Finch, J. & Zhang, W., 2014. Frother function–structure relationship: Dependence of CCC95 on HLB and the H-ratio. *Minerals Engineering*, Volumen 61, pp. 1-8.

Flint, L. R. & Howart, W., 1971. The collision efficiency of small particles with spherical air bubbles. *Chemical Engineering Science*, 26(8), pp. 1155-1168.

Fosu, S., Pring, A., Skinner, W. & Zanin, M., 2015. Characterisation of coarse composite sphalerite particles with respect to flotation. *Minerals Engineering*, Volumen 71, pp. 105-112.

Fuerstenau, D., 1980. Fine Particle Flotation. En: P. Somasundaran, ed. *Fine Particle Processing*. New York: AIME, p. 669.

Fuerstenau, D., Li, C. & Hanson, J., 1988. *Shear flocculation and carrier flotation of fine hematite*. Montreal, Metallurgical Society of Canadian Institute of Mining and Metallurgy.

- Fuerstenau, M., Jameson, G. & Yoon, R., 2007. *Froth Flotation: A Century of Innovation*. 1st ed. Littleton: SME.
- García Zúñiga, H., 1935. *The efficiency obtained by flotation is an exponential function of time*, Santiago, Chile: Boletín Minero, Soc. Nac. Minera, 47, pp. 83-86.
- Gaudin, A., 1957. *Flotation*. 2nd ed. New York: McGraw-Hill.
- Gaudin, A., Groh, J. & Henderson, H., 1931. Effect of particle size on flotation. *AIME, Tech. Publ.*, Volumen 414, pp. 3-23.
- Gaudin, A., Schuhmann, R. J. & Schlecten, A., 1942. Flotation kinetics, II. The effect of size on the behaviour of galena particles. *Physical Chemistry*, 46(8), pp. 902-910.
- Ghiaasiaan, S., 2011. *Convective Heat and Mass Transfer*. 1st ed. New York: Cambridge University Press.
- Glembotskii, V., Mamakov, A., Romanov, A. & Nenno, V., 1975. *Selective separation of fine mineral slimes using the method of electric flotation*. Cagliari, Istituto di arte mineraria, pp. 561-582.
- Gontijo, C., Fornasiero, D. & Ralston, J., 2007. The limits of fine and coarse particle flotation. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 85(5), pp. 739-747.
- Gorain, B., Franzidis, J. & Manlapig, E., 1997. Studies on impeller type, impeller speed and air flow rate in an industrial scale flotation cell. Part 4: Effect of bubble surface area flux on flotation performance. *Minerals Engineering*, 10(4), pp. 367-379.
- Gorain, B., Franzidis, J. & Manlapig, E., 1999. The empirical prediction of bubble surface area flux in mechanical flotation cells from cell design and operating data. *Minerals Engineering*, 12(3), pp. 309-322.
- Gorain, B., Napier-Munn, T., Franzidis, J. & Manlapig, E., 1998. Studies on impeller type, impeller speed and air flow rate in an industrial scale flotation cell. Part 5: validation of k-Sb relationship and effect of froth depth. *Minerals Engineering*, 11(7), pp. 615-626.
- Gregory, J. & O'Melia, C., 1989. Fundamentals of flocculation. *Critical Reviews in Environmental Control*, 19(3), pp. 185-230.
- Gupta, A., Banerjee, P., Mishra, A., Satish, P., Pradip, 2007. Effect of alcohol and polyglycol ether frothers on foam stability, bubble size and coal flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 82(3), pp. 126-137.
- Hahn, Y. & Sohn, H., 1990. Mathematical modeling of sulfide flash smelting process: Part I. Model development and verification with laboratory and pilot plant measurements for chalcopyrite concentrate smelting. *Metallurgical Transactions B*, 21(6), pp. 945-958.
- Han, M., Kim, T. & Kim, J., 2007. Effects of flock and bubble size on the efficiency of the dissolved air flotation (DAF) process. *Water Science Technology*, 56(10), pp. 109-115.
- Han, O., Kim, M., Kim, B., Subasinghe, N., Park, C., 2014. Fine coal beneficiation by column flotation. *Fuel Processing Technology*, Volumen 126, p. 49-59.
- Harbort, G., Bono, S., Carr, D. & Lawson, V., 2003. Jameson Cell fundamentals—a revised perspective. *Minerals Engineering*, 16(11), pp. 1091-1101.
- Harris, C., 1976. Flotation Machines. En: M. Fuerstenau, ed. *Flotation: A.M.Gaudin Memorial Volume*. New York: AIME, pp. 753-815.

- Henderson, R., Parsons, S. & Jefferson, B., 2010. The impact of differing cell and algogenic organic matter (AOM) characteristics on the coagulation and flotation of algae. *Water Research*, 44(12), pp. 3617-3624.
- Hewitt, D., Fornasiero, D. & Ralston, J., 1995. Bubble-particle attachment. *Chemical Society, Faraday Transactions*, 91(13), pp. 1997-2001.
- Hohmuench, J., Mankosa, M., Thanasekaran, H. & Hobert, A., 2018. Improving coarse particle flotation using the HydroFloat™ (raising the trunk of the elephant curve). *Minerals Engineering*, Volumen 121, pp. 137-145.
- Honaker, R. Q., Saracoglu, M. & Huang, Q., 2016. Application of hydrophobic and magnetic plastic particles for enhanced flotation recovery. *Minerals Engineering*, Volumen 98, pp. 223-231.
- Honaker, R. & Tao, D., 2009. *Enhanced flotation performance through column froth enrichment*, Washington: Crosscutting Technology Development at the Center for Advanced Separation Technologies, U.S. Department of Energy.
- Hunter, T., Wanless, E. & Jameson, G., 2009. Effect of esterically bonded agents on the monolayer structure and foamability of nano-silica. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 334(1-3), pp. 181-190.
- Iler, R., 1952. *Method of esterifying the surface of a silica substrate having a reactive silanol surface and product thereof*. U.S., Patente n° 2,657,149.
- Iler, R., 1979. *The Chemistry of Silica*. 1st ed. New York: Wiley.
- Jameson, G., 1999. Hydrophobicity and floc density in induced-air flotation for water treatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 151(1-2), p. 269-281.
- Jameson, G., 2010. Advances in Fine and Coarse Particle Flotation. *The Canadian Journal of Metallurgy and Materials Science*, 49(4), pp. 325-33.
- Jameson, G. J., 2012. The effect of surface liberation and particle size on flotation rate constants. *Minerals Engineering*, Volumen 36-38, pp. 132-137.
- Jameson, G., Nam, S. & Moo Young, M., 1977. Physical factors affecting recovery. *Minerals Science and Engineering*, 9(3), pp. 103-118.
- Johnson, N., McKee, D. & Lynch, A., 1974. Flotation rates of nonsulfide minerals in chalcopyrite flotation processes. *Bookmark*, Volumen 256, pp. 204-209.
- Jowett, A., 1980. Formation and Disruption of Particle-Bubble Aggregates in Flotation. En: P. Somasundaran, ed. *Fine Particles Processing*. New York: AIME, pp. 720-754.
- Kiselev, A., 1959. *Surface Chemical Compounds and Their Role in Adsorption Phenomena*. 1st ed. Moscow: Moscow State University Press.
- Klimpel, R. & Isherwood, S., 1991. Some industrial implications of changing frother chemical structure. *International Journal of Mineral Processing*, 33(1-4), pp. 369-381.
- Koh, P. & Schwarz, M., 2003. CFD modelling of bubble-particle collision rates and efficiencies in a flotation cell. *Minerals Engineering*, 16(11), pp. 1055-1059.
- Koh, P. & Smith, L., 2011. The effect of stirring speed and induction time on flotation. *Minerals Engineering*, 24(5), pp. 442-448.

- Koh, P. & Warren, L., 1979. *Flotation of an ultrafine scheelite ore and the effect of shear flocculation*. Warsaw, Elsevier, pp. 263-293.
- Kozbial, A., Trouba, C., Liu, H. & Li, L., 2017. Characterization of the intrinsic water wettability of graphite using contact angle measurements: Effect of defects on static and dynamic contact angles. *Langmuir*, 33(4), pp. 959-967.
- Kratch, W., Orozco, Y. & Acuña, C., 2016. Effect of surfactant type on the entrainment factor and selectivity of flotation at laboratory scale. *Minerals Engineering*, Volumen 92, pp. 216-220.
- Laplante, A., Kaya, M. & Smith, H., 1989. The effect of froth on flotation kinetics - A mass transfer approach. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 5(1-4), pp. 147-168.
- Laskowski, J., 2003. *Fundamental properties of flotation frothers*. Cape Town, South African Institute of Mining & Metallurgy, pp. 788-797.
- Lazghab, M. Saleh, K., Pezron, I., Guigon, P., Komunjer, L., 2005. Wettability assessment of finely divided solids. *Powder Technology*, 157(1-3), pp. 79-91.
- Leistner, T., Embrechts, M., Leißner, T., Chehreh Chelgani, S., Osbahr, I., Möckel, R., Peuker, U.A., Rudolph, M., 2016. A study of the reprocessing of fine and ultrafine cassiterite from gravity tailing residues by using various flotation techniques. *Minerals Engineering*, Volumen 96-97, pp. 94-98.
- Leistner, T., Peuker, U. A. & Rudolph, M., 2017. How gangue particle size can affect the recovery of ultrafine and fine particles during froth flotation. *Minerals Engineering*, Volumen 109, pp. 1-9.
- Levenspiel, O., 1999. *Chemical Reaction Engineering*. 3rd ed. New York: Wiley.
- Lin, J. L., Hua, L., Hung, S. & Huang, C., 2018. Algal removal from cyanobacteria-rich waters by preoxidation-assisted coagulation–flotation: Effect of algogenic organic matter release on algal removal and trihalomethane formation. *Journal of Environmental Sciences*, Volumen 63, pp. 147-155.
- Liu, Q. & Wannas, D., 2004. *The role of polymeric-depressant-induced flocculation in fine particle flotation*. Hamilton, McGill, pp. 179-193.
- López, F., Uribe, A., Pérez, R. & Magallanes, L., 2012. Gas dispersion in column flotation and its effect on recovery and grade. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 51(2), pp. 111-117.
- Lynch, A., Johnson, N., Manlapig, E. & Thorne, C., 1981. *Mineral and Coal Flotation Circuits – Their Simulation and Control, Developments in Mineral Processing Series*. 3rd ed. New York: Elsevier.
- Mankosa, M., Kohmuench, J., Christodoulou, L. & Luttrell, G., 2016. *Recovery of Values from a Porphyry Copper Tailings Stream*. Québec, Québec City Convention Center, pp. 11-15.
- MathWorks, 2016. *Image Processing Toolbox™ User's Guide, Version 9.5*, Natick: MathWorks Inc..
- Matis, K., 1995. *Flotation Science and Engineering*. 1st ed. New York: CRC Press.
- Matis, K. & Backhurst, J., 1984. Laboratory studies of electrolytic flotation as a separation technique. En: J. Gregory, ed. *Solid-Liquid Separation*. Chichester: E. Horwood, pp. 29-40.
- Matis, K. & Gallios, G., 1986. Dissolved air and electrolytic flotation. En: B. R. Wills B., ed. *Mineral Processing at a Crossroads. NATO ASI Series (Series E: Applied Sciences), vol 117*. Dordrecht: Springer, pp. 37-69.
- Matis, K., Gallios, G. & Kydros, K., 1993. Separation of fines by flotation techniques. *Separation Technology*, 3(2), pp. 76-90.

- McFadzean, B., Marozva, T. & Weise, J., 2016. Flotation frother mixtures: decoupling the sub-processes of froth stability, froth recovery and entrainment. *Minerals Engineering*, Volumen 85, pp. 72-79.
- Melo, F. & Laskowski, J., 2007. Effect of frothers and solid particles on the rate of water transfer to froth. *International Journal of Mineral Processing*, 84(1-4), pp. 33-40.
- Merck, 2016. 101990 | 1-Butanol. [En línea]
Available at:
https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/281549?lang=es®ion=CL&gclid=EAIaIQobChMIjcmt9Jjt3AIVA4CRCh0doA9IEAAYASAAEgIAVfD_BwE
[Último acceso: 11 10 2016].
- Metcalf & Eddy, Inc, 1995. *Ingeniería de Aguas Residuales: Tratamiento, vertido y reutilización*. 3rd ed. Madrid: McGraw-Hill.
- Miettinen, T., Ralston, R. & Fornasiero, D., 2010. The limits of fine particle flotation. *Minerals Engineering*, 23(5), pp. 420-437.
- Mohanty, M. & Honakeri, R., 1999. Performance optimization of Jameson flotation technology for fine coal cleaning. *Minerals Engineering*, 12(4), pp. 367-381.
- Morrison, R., 2010. Mass Balancing Flotation Data. En: C. Greet, ed. *Flotation Plant Optimisation - A Metallurgical Guide to Identifying and Solving Problems in Flotation Plants*. Carlton: The Australian Institute of Mining and Metallurgy, pp. 65-81.
- Morris, T., 1952. Measurement and evaluation of the rate of flotation as a function of particle size. *Mining Engineering*, Volumen 193, pp. 794-798.
- Moyo, P., Gomez, C. & Finch, J., 2007. Characterizing frothers using water carrying rate. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 46(3), pp. 215-220.
- Muganda, S., Zanin, M. & Grano, S., 2011. Benchmarking flotation performance: Single minerals. *International Journal of Mineral Processing*, 98(3), pp. 182-194.
- Napier-Munn, T. & Wills, B., 2006. *Wills' Mineral Processing Technology*. 7th ed. Saint Lucia: Elsevier Science & Technology Books.
- Neethling, S. & Cilliers, J., 2008. Predicting and correcting grade-recovery curves: Theoretical aspects. *International Journal of Mineral Processing*, 89(1-4), pp. 17-22.
- Neethling, S. & Cilliers, J., 2012. Grade-recovery curves: A new approach for analysis of and predicting from plant data. *Minerals Engineering*, Volumen 36-38, pp. 105-110.
- Nesset, J., 2006. *Plant Comparison of 2 Sparger Types, Chair Sponsors Meeting*, Montreal: McGill University.
- Nesset, J., Z. W. & Finch, J., 2012. *A benchmarking tool for assessing flotation cell performance*. Ottawa, CIM, pp. 183-209.
- Nguyen, A. & Evans, G., 2004. Attachment interaction between air bubbles and particles in froth flotation. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 28(5), pp. 381-385.
- Nguyen, A., George, P. & Jameson, G., 2006. Demonstration of a minimum in the recovery of nanoparticles by flotation: Theory and experiment. *Chemical Engineering Science*, 61(8), pp. 2494-2509.

- Nguyen, A. & Kmet, S., 1992. Collision efficiency for fine mineral particles with single bubble in a countercurrent flow regime. *International Journal of Mineral Processing*, 35(3-4), pp. 205-223.
- Nguyen, A., Ralston, J. & Schulze, H., 1998. On modeling of bubble-particle attachment probability in flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 53(4), pp. 225-249.
- Norori, A., Brito, P., Hadler, K., Cole, K., Cilliers, J., 2017. The effect of particle size distribution on froth stability in flotation. *Separation and Purification Technology*, Volumen 184, pp. 240-247.
- North, S., Lock, E., King, T., Franek, J., Walton, S., Taitt, C., 2010. Effect of physicochemical anomalies of soda-lime silicate slides on biomolecule immobilization. *Analytical Chemistry*, 82(1), pp. 406-412.
- Ntlhabane, S, Becker, M., Charikinya, E., Voigt, M., Schowstra, R., Bradshaw, D., 2018. Towards the development of an integrated modelling framework underpinned by mineralogy. *Minerals Engineering*, Volumen 116, pp. 123-131.
- Osborne, D. & Euston, J., 2015. *Value of the Jameson Cell to the Australian Economy 1990-2014*, Wellington: Manford PTY Ltd.
- Ossenkamp, G., Kemmitt, T. & Johnston, J., 2001. New approaches to surface-alkoxylated silica with increased hydrolytic stability. *Chemistry of Materials*, 13(11), pp. 3975-3980.
- Ossenkamp, G., Kemmitt, T. & Johnston, J., 2002. Toward functionalized surfaces through surface esterification of silica. *Langmuir*, 18(15), pp. 5749-5754.
- Panire, I., 2015. *Caracterización de Cinética de Colección y Evaluación de Variables Operacionales en Celdas de Flotación*, Tesis de Magister, Valparaíso: Universidad Técnica Federico Santa María..
- Pease, J., Curry, D. & Young, M., 2006. Designing flotation circuits for high fines recovery. *Minerals Engineering*, 19(6-8), pp. 831-840.
- Pérez, R., Ramírez, N., Bouchard, J. & Rubio, J., 2014. Froth flotation of sphalerite: Collector concentration, gas dispersion and particle size effects. *Minerals Engineering*, Volumen 2014, pp. 72-78.
- Perry, R. & Green, D., 1999. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 7th ed. New York: McGraw-Hill.
- Pratt, W., 2002. *Digital Image Processing: PIKS Inside*. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, Inc..
- Pugh, R., 2000. Non-ionic polyethylene oxide frothers in graphite flotation. *Minerals Engineering*, 12(2), pp. 151-162.
- Pugh, R., 2007. The physics and chemistry of frothers. En: M. Fuerstenau, G. Jameson & R. Yoon, edits. *Froth Flotation: A Century of Innovation*. Littleton: SME, pp. 259-281.
- Pyke, B., Fornasiero, D. & Ralston, J., 2003. Bubble particle heterocoagulation under turbulent conditions. *Journal of Colloid Interface Science*, 265(1), pp. 141-151.
- Raj, R., Maroo, S. & Wang, E., 2013. Wettability of Graphene. *Nano Letters*, Volumen 13, pp. 1509-1515.
- Raju, N. & Meiburg, E., 1995. The accumulation and dispersion of heavy particles in forced two-dimensional mixing layers. Part 2: The effect of gravity. *Physics of Fluids*, 7(6), pp. 1241-1264.
- Ralston, J. & Dukhin, S., 1999. The interaction between particles and bubbles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 151(1-2), pp. 3-14.
- Rao, S. & Leja, J., 2004. *Surface Chemistry of Froth Flotation*. 1st ed. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers.

- Reay, D. & Ratcliff, G., 1973. Removal of fine particles from water by dispersed air flotation: Effects of bubble size and particle size on collection efficiency. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 51(2), pp. 178-185.
- Reay, D. & Ratcliff, G., 1975. Experimental testing of the hydrodynamic collision model of fine particle flotation. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 53(5), pp. 481-486.
- Richardson, J. & Zaki, W., 1954. Sedimentation and fluidisation: Part I. *Transactions of the American Institute of Chemical Engineers*, Volumen 32, pp. 35-53.
- Rodrigues, R. & Rubio, J., 2003. New basis for measuring the size distribution of bubbles. *Minerals Engineering*, 16(8), pp. 757-765.
- Rodrigues, R. & Rubio, J., 2007. DAF–dissolved air flotation: Potential applications in the mining and mineral processing industry. *International Journal of Mineral Processing*, 82(1), pp. 1-13.
- Romanov, A., 1998. Electroflotation in wastewater treatment: results and perspectives . En: G. Gallios & K. Matis, edits. *Mineral Processing and the Environment*. Varna: Springer , pp. 335-360.
- Ross, V., 1990. Flotation and entrainment of particles during batch flotation tests. *Minerals Engineering*, 3(3-4), pp. 245-256.
- Rubio, J., Capponi, F., Matiolo, E. & Nunes, G., 2003. *Advances in flotation of mineral fines*. Cape Town, South African Institute of Mining & Metallurgy, p. 1014–1022..
- Rubio, J., Souza, M. & Smith, R., 2002. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Engineering*, 15(3), pp. 139-155.
- Runge, K., 2010. Laboratory Testing Flotation - An Essential Tool for Ore Characterization. En: C. Greet, ed. *Flotation Plant Optimisation - A Metallurgical Guide to Identifying and Solving Problems in Flotation Plants*. Carlton: The Australian Institute of Mining and Metallurgy, pp. 155-159.
- Runge, K., Tabosa, E. & Jankovic, A., 2013. *Particle Size Distribution Effects that Should be Considered when Performing Flotation Geometallurgical Testing*. Brisbane, AusIMM, pp. 335-344.
- Savassi, O., Alexander, D., Franzidis, J. & Manlapig, E., 1998. An empirical model for entrainment in industrial flotation plants. *Minerals Engineering*, 11(3), pp. 243-256.
- Schubert, H., 2008. On the optimization of hydrodynamics in fine particle flotation. *Minerals Engineering*, 21(12-14), pp. 930-936.
- Schubert, H. & Bischofberger, C., 1979. *On the Optimization of Hydrodynamics in Flotation Processes*. Warszawa, Elsevier, p. 1261–1287.
- Schulze, H., 1989. Hydrodynamics of bubble-mineral particle collisions. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* , 5(1-4), pp. 43-76.
- Schwarz, S. & Grano, S., 2005. Effect of particle hydrophobicity on particle and water transport across a flotation froth. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* , 256(2-3), pp. 157-165.
- Segovia, C., 2013. *Evaluación Técnica Económica de la Incorporación de un Espumante Alternativo para Optimizar la Flotación Primaria, Memoria de Pregrado*, Antofagasta: Universidad Católica del Norte.
- Shelby, J., Hall, M. & Raszewski, F., 2007. *A Radically New Method of Hydrogen Storage in Hollow Glass Microspheres*, New York: Inamori School of Engineering, New York State College of Ceramics.

Shin, Y., Wang, Y., Huang, H., Kalon, G., Wee, A., Shen, Z., Bhatia, C., Yang, H., 2010. Surface-energy engineering of graphene. *Langmuir*, 26(6), pp. 3798-3802.

Shouci, L. & Zongfu, D., 1988. *Separation of ultrafine mineral particles by hydrophobic aggregation methods*. Montreal, Metallurgical Society of Canadian Institute of Mining and Metallurgy, pp. 317-327.

Sivamohan, R., 1990. The problem of recovering very fine particles in mineral processing - a review. *International Journal of Mineral Processing*, 28(3-4), pp. 247-288.

Smith, P. & Warren, L., 1989. Entrainment of particles into flotation froths. *Minerals Engineering*, 5(1-4), pp. 123-145.

Sohby, A. & Tao, D., 2013. High-Efficiency Nanobubble Coal Flotation. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 33(5), pp. 242-256.

Song, S., Lopez-Valdivieso, A., Reyes-Bahena, J. & Lara-Valenzuela, C., 2001. Floc flotation of galena and sphalerite fines. *Minerals Engineering*, 14(1), pp. 87-98.

Strasham, A. & Steele, T., 1978. *Analytical Chemistry in the Exploration, Mining and Processing of Materials*. 1st ed. Oxford: Pergamon Press.

Subrahmanyam, T. & Forssberg, K., 1990. Fine particles processing: shear-flocculation and carrier flotation — a review. *International Journal of Mineral Processing*, 30(3-4), pp. 265-286.

Sutherland, D., 1989. Batch flotation behaviour of composite particles. *Minerals Engineering*, 2(3), pp. 351-367.

Sutherland, K., 1948. Physical chemistry of flotation XI. Kinetics of the flotation process. *Physical and Colloid Chemistry*, 52(2), pp. 394-425.

Thomas, R., Kaufman, F., Kirleis, J. & Belsky, R., 1996. Wettability of polished silicon oxide surfaces. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(2), pp. 643-648.

Trahar, W., 1981. A rational interpretation of the role of particle size in flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 8(4), pp. 289-327.

Trahar, W. & Warren, L., 1976. The floatability of very fine particles - A review. *International Journal of Mineral Processing*, 3(2), pp. 103-131.

Ukrainian Biofuel Suppliers, 2015. *Physical properties of charcoal*. [En línea]
Available at: <http://ukrfuel.com/news-physical-properties-of-charcoal-22.html>
[Último acceso: 25 9 2018].

Utsugi, H., Horikoshi, H. & Matsuzawa, T., 1975. Mechanism of esterification of alcohols with surface silanols and hydrolysis of surface esters on silica gels. *Journal of Colloid Interface Science*, 50(1), pp. 154-161.

Valderrama, L. & Rubio, J., 1998. High intensity conditioning and the carrier flotation of gold fine particles. *International Journal of Mineral Processing*, 52(4), pp. 273-285.

Vansant, E., Van Der Voort, P. & Vrancken, K., 1995. *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*. 1st ed. Amsterdam: Elsevier.

Vera, M., 1999. The JKMRC high bubble surface area flux flotation cell. *Minerals Engineering*, 12(5), pp. 477-484.

- Vera, M., Franzidis, J. & Manlapig, E., 2000. *The Locus of Flotation Performance*. Rome, Italy, Elsevier, pp. A3.74 - A3.82.
- Vinnett, L., Contreras, F. & Yianatos, J., 2012. Gas dispersion pattern in mechanical flotation cells. *Minerals Engineering*, Volumen 26, pp. 80-85.
- Wang, L., 2016. *Entrainment of Fine Particles in Froth Flotation, PhD Thesis.*, Brisbane, Australia: Univerisity of Queensland.
- Wang, L., Peng, Y., Runge, K. & Bradshaw, D., 2015. A review of entrainment: Mechanisms, contributing factors and modelling in flotation. *Minerals Engineering.*, Volumen 70, pp. 77-91.
- Warren, L., 1975. Slime coating and shear-flocculation in the scheelite-sodium oleate system. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy*, 84(823), pp. C99-104.
- Weber, M. & Paddock, D., 1983. Interception al and gravitational collision efficiencies for single collectors at intermediate Reynolds numbers. *Journal of Colloid Interface Science*, 94(2), pp. 328-335.
- Welsby, S., Vianna, S. & Franzidis, J., 2010. Assigning physical significance to floatability components. *International Journal of Mineral Processing*, 97(1-4), pp. 59-67.
- Xie, K., 2015. *Structure and Reactivity of Coal*. 1st ed. Amsterdam: Springer.
- Yianatos, J., 2005. *Flotación de Minerales*, Valparaíso: Universidad Técnica Federico Santa María.
- Yianatos, J., Contreras, F., Díaz, F. & Villanueva, A., 2009. Direct measurement of entrainment in large flotation cells. *Powder Technology*, 189(1), pp. 42-47.
- Yoon, R., 1993. Microbubble flotation. *Minerals Engineering*, 6(6), pp. 619-630.
- Yoon, R., 2000. The role of hydrodynamic and surface forces in bubble-particle interaction. *Minerals Engineering*, 58(1-4), pp. 129-143.
- Yoon, R. & Luttrell, G., 1986. The effect of bubble size on fine coal flotation. *Coal Preparation* 2, 2(3), pp. 179-192.
- Yoon, R. & Luttrell, G., 1989. The effect of bubble size on fine particle flotation. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 5(1-4), pp. 101-122.
- Yoon, R., Luttrell, G. & Mankosa, M., 1989. Recent Advances in Fine Coal Flotation.. En: S. Chander & R. Klimpel, edits. *Advances in Coal and Mineral Processing Using Flotation*. Florida: Society For Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc..
- Zhang, W., Nasset, J., Rao, R. & Finch, J., 2012. Characterizing frothers through critical coalescence concentration (CCC)95-hydrophile-lipophile balance (HLB) relationship. *Minerals*, 2(3), pp. 208-227.

ANEXO A: Tablas, gráficos, figuras y ecuaciones para cálculos.

Anexo A.1 : Criterios para la evaluación de resultados de pruebas cinéticas de flotación.

De una prueba cinética de flotación se obtiene una serie de concentrados, recolectados a diferentes tiempos de flotación. Estos concentrados deben ser pesados y analizados químicamente para obtener su masa en seco (m_i) y su ley (c_i , ya sea de un elemento o especie mineralógica). Las mismas mediciones se deben realizar también para la alimentación y para el relave final del proceso. Lo anterior es ilustrado en la Figura A.1. Con estos datos, es posible obtener los parámetros detallados de la ecuación (A.1) a la (A.7):

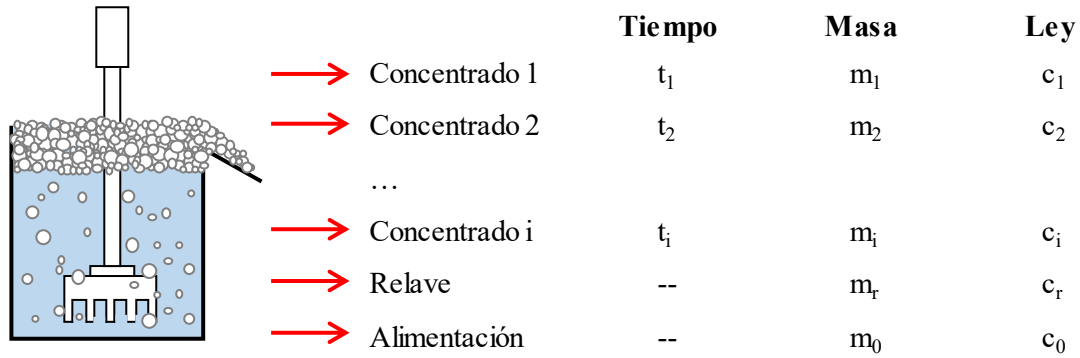


Figura A.1: Representación de muestras y mediciones realizadas en una prueba cinética de flotación batch.

- Recuperación (de un elemento o especie de interés) para el instante i (R_i):

$$R_i = \frac{m_i * c_i}{m_0 * c_0} * 100\% \quad (A.1)$$

- Recuperación másica (o rendimiento) para el instante i (Y_i):

$$Y_i = \frac{m_i}{m_0} * 100\% \quad (A.2)$$

- Recuperación acumulada (de un elemento o especie de interés) hasta el instante i (Rac_i):

$$Rac_i = \sum_{n=1}^i R_n \quad (A.3)$$

- Recuperación másica (o rendimiento) acumulada hasta el instante i (Y_{ac_i}):

$$Y_{ac_i} = \sum_{n=1}^i Y_n \quad (A.4)$$

- Ley acumulada (de un elemento o especie de interés) hasta el instante i (c_{ac_i}):

$$c_{ac_i} = \frac{\sum_{n=1}^i (Y_n * c_n)}{\sum_{n=1}^i Y_n} \quad (A.5)$$

- Razón de enriquecimiento (de un elemento o especie de interés) hasta el instante i (γ_i):

$$\gamma_i = \frac{c_{ac_i}}{c_0} \quad (A.6)$$

Utilizando los parámetros anteriores, es posible calcular y determinar los indicadores y curvas propuestos en esta tesis como criterios de evaluación de un proceso de flotación (sección 1.3):

1. Curva ley-recuperación: Esta curva ha sido definida como criterio para evaluar el desempeño metalúrgico del proceso de flotación. La curva ley-recuperación se obtiene graficando la ley acumulada de material valioso en función de la recuperación acumulada del mismo material. Un desplazamiento de esta curva hacia la derecha y/o hacia arriba implica que el proceso puede alcanzar un mejor desempeño metalúrgico (Figura A.2).

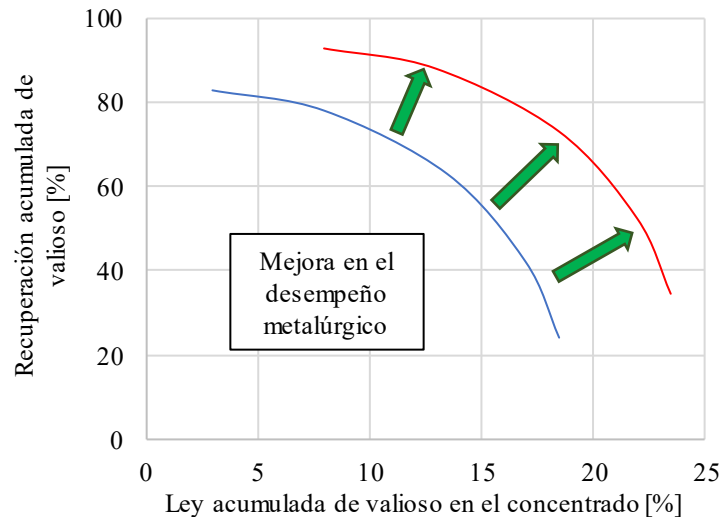


Figura A.2: Ejemplo de curva ley-recuperación y de incremento en el desempeño metalúrgico del proceso.

Alternativamente, se puede graficar la razón de enriquecimiento en vez de la ley acumulada.

2. Curva de separación: Esta curva ha sido definida como un criterio para evaluar la selectividad del proceso de flotación. La curva de separación se obtiene graficando la recuperación acumulada de valioso en función de la recuperación másica. Un desplazamiento de esta curva hacia arriba implica la separación por flotación alcanza una mayor selectividad.

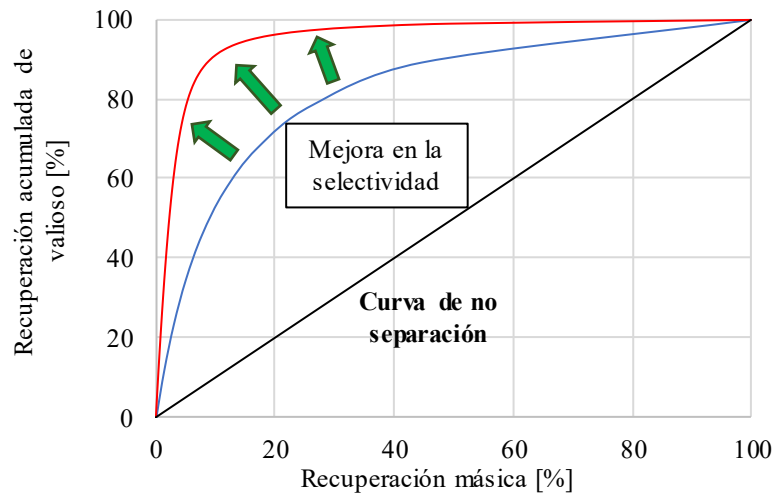


Figura A.3: Ejemplo de curva de separación y de incremento en la selectividad del proceso.

3. Curva de selectividad de minerales: Esta curva ha sido definida como un criterio para evaluar la selectividad del proceso de flotación. La curva de selectividad de minerales se obtiene graficando la recuperación acumulada de valioso en el eje de las abscisas y la recuperación acumulada de ganga en el eje de las ordenadas. Un desplazamiento de esta curva hacia la derecha y/o hacia abajo implica la separación por flotación alcanza una mayor selectividad.

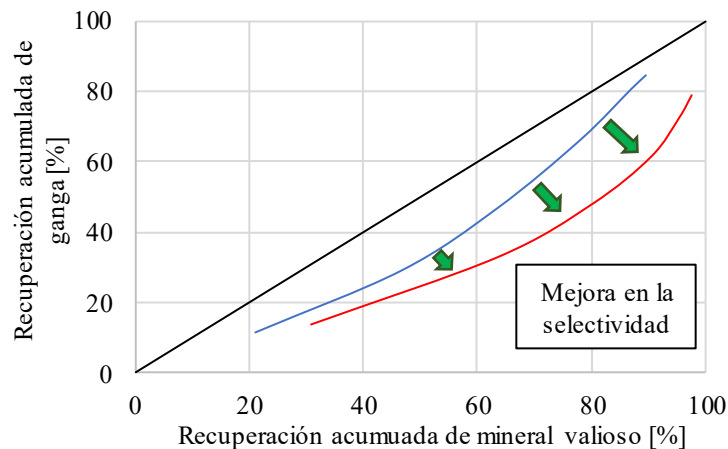


Figura A.4: Ejemplo de curva de selectividad de minerales y de incremento en la selectividad del proceso (adaptado de Runge, 2010).

4. Curva cinética de flotación: La curva cinética de flotación permite evaluar la velocidad con que se recupera material valioso mediante un proceso de flotación. Esta curva se obtiene graficando la recuperación acumulada de material valioso en función del tiempo.

En general, se pueden ajustar modelos cinéticos a los datos experimentales de cinética de flotación, lo que permite obtener parámetros que caracterizan la eficiencia del proceso. Para efectos de esta tesis, se empleó un modelo cinético de primer orden (ecuación (2.6)) (García Zúñiga, 1935). Este modelo queda definido por una constante cinética de flotación (k) y una recuperación máxima (R_{∞}). Un aumento en k implica que el material valioso es recuperado con mayor rapidez (Figura A.5 (A)), mientras que un aumento en R_{∞} implica un incremento en la fracción de material recuperable (Figura A.5 (B)).

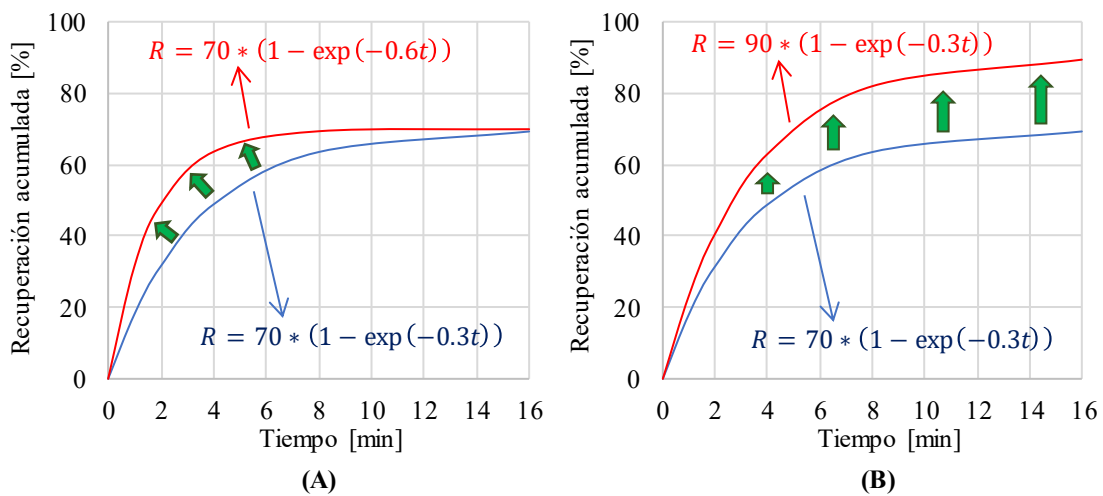


Figura A.5: Cambios en la curva cinética de flotación producto de incrementos en la constante cinética de flotación (A) y en la recuperación máxima (B).

Anexo A.2 : Modelación de la probabilidad de colisión partícula-burbuja.

La modelación de la probabilidad de colisión consiste en resolver simultáneamente las ecuaciones de Navier-Stokes (Bird, et al., 2002) y la ecuación de trayectoria de una partícula en un fluido (Hahn & Sohn, 1990), las que vienen dadas por las ecuaciones (A.7) y (A.8) respectivamente. El modelo se debe resolver para las condiciones descritas en la sección 3.1.

$$\rho_l \left(\frac{\partial \vec{v}_l}{\partial t} + \vec{v}_l \nabla \vec{v}_l \right) = -\nabla P + \mu \nabla^2 \vec{v}_l + \rho_l \vec{g} \quad (A.7)$$

$$m_p * \frac{d\vec{v}_p}{dt} = \frac{1}{2} C_D * \rho_l * A_p * |\vec{v}_l - \vec{v}_p| (\vec{v}_l - \vec{v}_p) + \frac{\pi}{6} * D_p^3 * (\rho_p - \rho_l) * \vec{g} \quad (A.8)$$

Donde:

- A_p : Área proyectada de partícula.
- C_D : Coeficiente de arrastre.
- D_p : Diámetro de partícula.
- $\vec{g}$: Vector de aceleración de gravedad.
- m_p : Masa de partícula
- P : Presión del líquido.
- t : Tiempo.
- $\vec{v}_l$: Vector de velocidad del líquido
- $\vec{v}_p$: Vector de velocidad de la partícula
- ρ_l : Densidad del líquido.
- ρ_p : Densidad de la partícula.
- μ : Viscosidad del líquido.

Para la resolución del sistema de ecuaciones, se asume que el flujo se encuentra en estado estacionario. Además, la modelación considera las condiciones de borde y condiciones iniciales enunciadas en las ecuaciones (A.9), (A.10) y (A.11):

$$\vec{v}_l(z \rightarrow \infty) = (0, 0, -u_{t0,b}) \quad (A.9)$$

$$\vec{v}_l(\text{superficie de burbuja}) = \vec{0} \quad (A.10)$$

$$\vec{v}_p(t = 0) = (0, 0, -(u_{t0,b} + u_{t0,p})) \quad (A.11)$$

Donde $u_{t0,i}$ corresponde a la velocidad terminal de i (partícula o burbuja, i.e., subíndices p o b respectivamente), la que viene dada por la ecuación (A.12). En esta ecuación, ρ_i corresponde a la densidad de i (partícula o burbuja) y C_D corresponde al coeficiente de arrastre. Este último se puede estimar mediante las expresiones entregadas en la Tabla A.1.

$$u_{t0,i} = \sqrt{\frac{4gD_p|\rho_i - \rho_l|}{3\rho_l C_D}} \quad (A.12)$$

Tabla A.1: Expresiones para el cálculo del coeficiente de arrastre en esferas (adaptado de Bird, et al., 2002).

Condición	Número de Reynolds	Expresión
Régimen de Stokes	$Re < 0.1$	$C_D = 24/Re$
Régimen Intermedio	$0.1 < Re < 500$	$C_D = (\sqrt{24/Re} + 0.5407)^2$
Régimen de Newton	$500 < Re < 10000$	$C_D = 0.44$

Por conveniencia matemática, se considera que la burbuja se encuentra quieta en el origen del sistema de coordenadas, mientras que el fluido se mueve hacia ella (Yoon & Luttrell, 1989). Además, tanto burbuja como partícula son modeladas como esferas, lo cual es razonable para burbujas menores a 1.2 [mm] en agua pura (Cliff, et al., 1978) y para partículas finamente molidas (Davis, et al., 1980).

Anexo A.3 : Estudio de las propiedades físicas del medio de transporte en la densidad del agregado, área superficial específica y probabilidad de colisión.

Este estudio considera los siguientes supuestos:

- El medio de transporte de finos posee una geometría esférica.
- El medio de transporte de finos posee un grado de hidrofobicidad suficientemente alto como para permitir la adhesión de partículas finas hidrofóbicas en su superficie.
- El medio de transporte se recubre por una monocapa de partículas.

De esta forma, el diámetro del nuevo agregado “partícula-medio de transporte” (D_A) quedará expresado por la ecuación (A.13). Por otro lado, el número de partículas adheridas a la superficie del medio de transporte ($N^{\circ}_{p(particulas)}$) se puede estimar como la razón entre el área superficial del medio de transporte y el área proyectada de una partícula (ecuación (A.14)). En adición, la densidad del agregado (ρ_A) se calcula mediante la ecuación (A.15). Finalmente, la probabilidad de colisión se calcula mediante la ecuación (3.6), utilizando el tamaño y densidad del agregado partícula-medio de transporte. Por otro lado, el área superficial específica de medio de transporte por unidad de masa ($A_{e,m}$) se estima mediante la ecuación (A.16).

$$D_A = D_m + 2D_p \quad (A.13)$$

$$N^{\circ}_{p(monocapa)} = \frac{\pi D_m^2}{\frac{4}{3} D_p^2} \quad (A.14)$$

$$\rho_A = \frac{\frac{4}{3} \pi \left(\frac{D_m}{2}\right)^3 * \rho_m - N^{\circ}_{p(monocapa)} * \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D_m}{2}\right)^3 * \rho_p}{\frac{4}{3} \pi \left(\frac{D_m}{2}\right)^3 - N^{\circ}_{p(monocapa)} * \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D_m}{2}\right)^3} \quad (A.15)$$

$$A_{e,m} = \frac{\pi D_m^2}{\frac{4}{3} \pi \left(\frac{D_m}{2}\right)^3 * \rho_m} = \frac{6}{D_m * \rho_m} \quad (A.16)$$

Anexo A.4 : Grado de esterificación a diferentes condiciones de reacción

El grado de esterificación de la sílice se obtiene mediante la ecuación (A.17) (Ballard, et al., 1961):

$$\text{Grado de esterificación} = \frac{6.02 * 10^3 * \%C}{12 * n * S_n} \quad (A.17)$$

Donde %C corresponde al porcentaje de carbono en peso, n es el número de átomos de carbono en la molécula de alcohol empleada y S_n es la superficie específica obtenida por adsorción de nitrógeno. La Tabla A.2 ilustra el grado de esterificación de la sílice hidrofobizada con 1-butanol bajo diferentes condiciones de reacción. Los resultados fueron obtenidos por Ballard, et al. (1961).

Tabla A.2: Grados de esterificación de la superficie de la sílice con 1-butanol para diferentes condiciones de reacción (adaptado de Ballard, et al., 1961).

Temperatura [°C]	Tiempo [h]	% H ₂ O después de la reacción	Superficie específica total [m ² /g]	Superficie específica hidroxilada [m ² /g]	%SiO ₂	%C	%H	Grado de esterificación	% Área no esterificada
110	0.1	< 0.5	356	245	86.6	2.39	1.07	0.84	31.3
118	3	---	317	113	88.8	4.37	1.32	1.72	35.6
118	8	---	304	61	90.0	4.70	1.45	1.94	20.0
225	2	---	269	0	88.2	6.32	1.55	2.95	0
250	2	---	277	4	88.1	6.62	1.42	3.0	1.5
300	2	---	262	0	85.3	8.80	1.86	4.2	0
200	1	0.4	268	22	88.2	5.41	1.34	2.53	8.2
200	1	1.8	270	40	89.8	5.02	1.34	2.33	14.9
200	1	3.2	---	56	90.5	4.21	1.13	1.86	19.7
200	1	4.7	279	---	91.2	2.86	0.90	1.28	---

Anexo A.5 : Cálculo del balance lipofílico-hidrofílico (HLB) para establecer nivel de hidrofobicidad a partir de la estructura molecular del surfactante

El número HLB se calcula mediante el método de Davies (1961), empleando la ecuación (A.18):

$$HLB = 7 + \sum \text{números de grupo hidrofílicos} - \sum \text{números de grupo lipofílicos} \quad (A.18)$$

Algunos números de grupos de relevancia se entregan en la Tabla A.3.

Tabla A.3: Valores para el cálculo del número HLB de distintos grupos funcionales, empleados en el método de Davies (adaptado de Davies, 1961).

Tipo de grupo	Grupo	Número de grupo
Grupo hidrofílicos	– COO ⁻ K ⁺	21.1
	– COO ⁻ Na ⁺	19.1
	– SO ₃ ⁻	11
	– CO ₂ -	2.4
	– COOH	2.1
	– OH	1.9
	– O –	1.3
Grupos lipofílicos (o hidrofóbicos)	– CH ₂ –	-0.475
	– CH ₃	-0.475
	= CH –	-0.475
	≡ CH	-0.475

Anexo A.6 : Estimación de tamaño de partícula mediante ensayo de sedimentación

El ensayo consiste en preparar una suspensión del material (cuyo tamaño de partícula desea ser estimado) en agua a una concentración volumétrica conocida (c), y después medir la velocidad de sedimentación del material. Posteriormente, se debe obtener el tamaño de partícula promedio de dicho material que produce la misma velocidad de sedimentación a la misma concentración en volumen (c).

En esta estimación, se debe considerar que la velocidad de sedimentación de las partículas disminuye cuando la concentración de estas incrementa, lo cual se atribuye a las interacciones hidrodinámicas entre las partículas y el líquido desplazado hacia arriba (Perry & Green, 1999). Para considerar este efecto, la velocidad terminal (u_t) se puede calcular mediante el modelo de Richardson & Zaki (1954) (ecuación (A.19)), donde u_{t0} corresponde a la velocidad terminal de una partícula única en el medio (ecuación (A.12)) y el coeficiente n se estima mediante la curva representada en la Figura A.6.

$$u_{t,p} = u_{t0,p} * (1 - c)^n \quad (A.19)$$

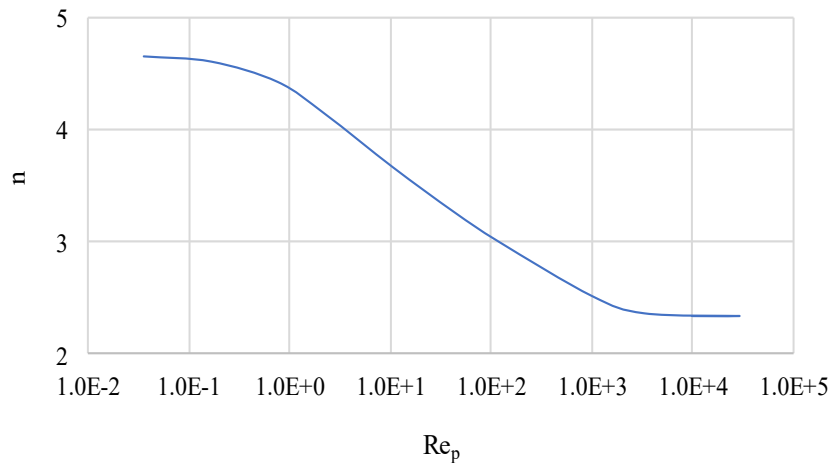


Figura A.6: Valor del coeficiente de corrección de velocidad terminal empleado en el modelo de Richardson & Zaki (1954).

Anexo A.7 : Estimación del tamaño del agregado partícula-medio de transporte (MVHH) a partir de datos experimentales de cinética de flotación.

Se puede realizar una estimación del tamaño agregado partícula-medio de transporte (entendiendo que dicho medio de transporte correspondería a MVHH) a partir de datos experimentales de cinética de flotación. Esta estimación requiere los resultados de dos pruebas cinéticas, una de ellas realizada sin microesferas y la otra con MVHH, manteniendo el resto de las variables constantes. Considerando que la constante cinética de flotación (k) puede ser modelada por la ecuación (2.4) (Gorain, et al., 1998), se puede establecer una razón de valores de constantes cinéticas, lo cual viene dado por la ecuación (A.20).

$$\frac{k_A}{k_p} = \frac{P_{f,A} \cdot S_{b,A} \cdot R_{f,A}}{P_{f,p} \cdot S_{b,p} \cdot R_{f,p}} \quad (A.20)$$

Donde los subíndices A y p hacen referencia a “agregado partícula-MVHH” y “partícula”; i.e., se relacionan a las pruebas con MVHH y sin microesferas, respectivamente. En esta estimación, se hacen los siguientes supuestos:

- Como las pruebas de flotación se realizan bajo las mismas condiciones (excepto por la adición de MVHH en una de ellas), los parámetros S_b y R_f son aproximadamente iguales en ambos experimentos.
- P_f viene dada por la ecuación (A.21) (Yoon, 2000).
- P_c se estima mediante el nuevo modelo desarrollado en este trabajo (ecuación (A.22)).
- P_a se estima mediante la ecuación (A.23) (Yoon, et al., 1989).
- Se asume que la probabilidad de separación P_d es despreciable, i.e., P_d tiende a 0.

$$P_f = P_c \cdot P_a \cdot (1 - P_d) \quad (A.21)$$

$$P_c = \frac{(3.83 + 6.30 * Re_b^{0.34})}{Re_b^{0.75}} \cdot St^{0.75} \cdot \left(\frac{D_p}{D_b}\right)^{0.50} \quad (A.22)$$

$$P_a = \sin^2 \left(2 \arctan \left[\exp \left\{ \frac{-(45 + 8Re_b^{0.72})u_{t0,b}t_i}{15D_p \left(\frac{D_p}{D_b} + 1\right)} \right\} \right] \right) \quad (A.23)$$

Donde t_i corresponde al tiempo de inducción, el que se puede estimar a partir de la ecuación (A.24) (Koh & Smith, 2011). En este caso, θ es el ángulo de contacto de la partícula (en $^\circ$) y D_p es el tamaño de partícula (en [m]).

$$t_i = \frac{75}{\theta} * D_p^{0.6} \quad (A.24)$$

Bajo las consideraciones y supuestos anteriores, y luego de una simplificación algebraica, la ecuación (A.20) se traduce en la ecuación (A.25):

$$\frac{k_A}{k_p} = \left(\frac{\rho_A}{\rho_p}\right) \cdot \left(\frac{D_A}{D_p}\right)^2 \cdot \frac{\sin^2 \left(2 \arctan \left[\exp \left\{ \frac{-(45 + 8Re_b^{0.72})u_{t0,b}t_{i,A}}{15D_A \left(\frac{D_A}{D_b} + 1 \right)} \right\} \right] \right)}{\sin^2 \left(2 \arctan \left[\exp \left\{ \frac{-(45 + 8Re_b^{0.72})u_{t0,b}t_{i,p}}{15D_p \left(\frac{D_p}{D_b} + 1 \right)} \right\} \right] \right)} \quad (A.25)$$

En este cálculo, se requiere estimar el tamaño (D_A) y densidad (ρ_A) del agregado partícula-MVHH. Si las partículas formasen una monocapa sobre la superficie de las microesferas, D_A podría estimarse mediante la ecuación (A.13) (Anexo A.3). Reconociendo que el supuesto de la anterior no necesariamente es correcto, se asumirá que el incremento en el tamaño de partícula corresponde a una fracción del que se obtendría si se formase una monocapa de partículas, el que depende del número de partículas adheridas a la superficie (N_p°). De esta forma, D_A y densidad ρ_A se obtienen mediante las ecuaciones (A.26) y (A.27), respectivamente.

$$D_A = D_m + \left(\frac{N_p^\circ}{N_{p \text{ (monocapa)}}^\circ} \right) * 2D_p \quad (A.26)$$

$$\rho_A = \frac{\frac{4}{3}\pi \left(\frac{D_m}{2}\right)^3 * \rho_m - N_p^\circ * \frac{4}{3}\pi \left(\frac{D_m}{2}\right)^3 * \rho_p}{\frac{4}{3}\pi \left(\frac{D_m}{2}\right)^3 - N_p^\circ * \frac{4}{3}\pi \left(\frac{D_m}{2}\right)^3} \quad (A.27)$$

Donde D_m es el tamaño de la microesfera, ρ_m es la densidad de la microesfera y $N_{p \text{ (monocapa)}}^\circ$ es el número de partículas que se podrían adherir a la superficie de la microesfera si es que se formase una monocapa de partículas (ecuación (A.14), Anexo A.3). Nótese que N_p podría ser menor, igual o mayor que $N_{p \text{ (monocapa)}}^\circ$.

Mediante las ecuaciones descritas en este Anexo, se podría estimar el tamaño del agregado partícula-MVHH y el número de partículas adheridas a la superficie de la microesfera. Así, se podría corroborar el supuesto de la formación de una monocapa de partículas en la superficie de MVHH desde un punto de vista teórico.

ANEXO B: Modelación en software Comsol Multiphysics

El modelo de probabilidad de colisión (sección 3.1) se implementó y se resolvió mediante el software Comsol Mutiphysics. La modelación consideró los siguientes aspectos:

- Geometría: El modelo se implementó en una geometría 2D axisimétrica, definiendo un rectángulo de 10 x 50 [mm], con un espacio vacío en forma de semicírculo ubicado a 5 [mm] de altura. Este semicírculo representa la burbuja ascendente, y su diámetro se varió entre simulaciones. La Figura B.1 ilustra la geometría recién descrita.

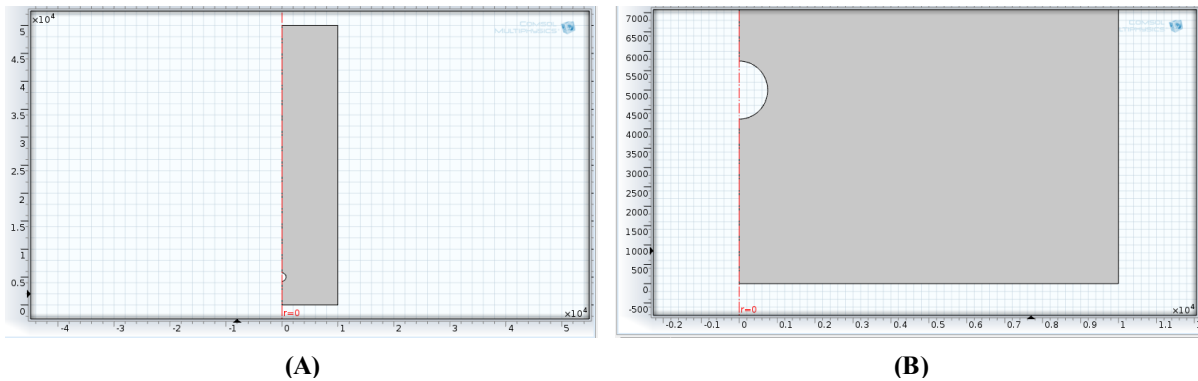


Figura B.1: Geometría definida en software Comsol en vista normal (A) y en vista ampliada (B).

- Material: Se seleccionó agua.
- Física de flujo laminar: Utilizada para obtener el perfil de velocidad del agua alrededor de la burbuja. Se definieron las siguientes condiciones de borde:
 - Borde $r = 0$: Simetría axial.
 - Borde superior: Velocidad constante e igual a la velocidad terminal de la burbuja (ecuación (A.12)).
 - Borde inferior: Presión constante.
 - Borde $r = 10$ [mm]: Borde abierto.
 - Superficie de burbuja: Condición de no deslizamiento.
- Física rastreo de partículas: Utilizada para determinar la trayectoria de partículas en el fluido. Las propiedades de las partículas (tamaño y densidad) se variaron entre simulaciones. Se consideraron las siguientes condiciones para la modelación:
 - Borde $r = 0$: Simetría axial.
 - Borde superior: Velocidad igual a la velocidad terminal de la burbuja.
 - Borde $r = 10$ [mm], borde inferior y superficie de burbuja: Condición de inmovilidad.

- Fuerzas de arrastre: Controladas por las propiedades del sistema y el campo de velocidad del líquido.
 - Fuerzas de gravedad (efectos inerciales): Controladas por las propiedades de las partículas.
- Mallado: Extrafino
 - Estudio en estado transiente.

El modelo fue resuelto para distintas combinaciones de tamaño de partícula, tamaño de burbuja y densidad de partícula; con el fin de determinar r_0 (sección 3.1, ecuación (3.1)) con y sin efectos inerciales. Los valores utilizados para cada variable se entregan en la Tabla B.1. Cabe destacar que se hicieron simulaciones con todas las combinaciones posibles entre dichos valores.

Tabla B.1: Valores de variables evaluadas en modelación fluidodinámica de probabilidad de colisión partícula-burbuja.

Variable	Valores simulados
Tamaño de partícula [μm]	11 - 31 - 40
Tamaño de burbuja [mm]	0.1 - 0.2 - 0.3 - 0.4 - 0.5 - 1.0 - 1.5
Densidad de partícula [kg/m^3]	(Sin inercia) - 1500 - 4500

Mediante el modelo anterior, se determinó la trayectoria de la partícula que cumplía con los criterios detallados en la sección 3.1 y, de esta forma, se obtuvo el valor de r_0 para cada caso simulado. Finalmente, la probabilidad de colisión se calculó mediante la ecuación (3.1).

ANEXO C: Especificación de materiales y equipos

Anexo C.1 : Especificación de microesferas de vidrio huecas.

Tabla C.1: Rango de valores de propiedades de microesferas de vidrio huecas (Amos & Yalchin, 2015).

Composición	Vidrio de borosilicato, cal y soda: SiO ₂ : 75-80%. Na ₂ O: 7-14%. CaO: 3-8%. B ₂ O ₃ : 7-13%. Al ₂ O ₃ : 1-3%
Densidad [g/cm ³]	0.125 - 0.6
Resistencia isostática [psi]	250 - 28000
Conductividad térmica [W/mK]	0.05 – 0.2
Tamaño de partícula promedio [μm]	10 - 300
Punto de ablandamiento [°C]	600 – 1100

Tabla C.2: Especificación técnica de microesferas de vidrio 3M tipo K37 (3M, 2017).

Composición	Vidrio de borosilicato, cal y soda
Densidad [g/cm ³]	0.37
Resistencia isostática [psi]	3000
P ₈₀ [μm]	70
Punto de ablandamiento [°C]	600

Anexo C.2 : Especificación de sistema de flotación en columna de laboratorio.

Tabla C.3: Especificación del sistema de flotación columnar de laboratorio.

Material de la celda	Acrílico transparente
Dimensiones en cm (alto x ancho x largo)	40 x 3 x 16 [cm]
Inyector de aire	De tela porosa.
Regulador de presión	SMC. Máximo 10 [bar].
Filtro de aceite	RS 180. Máximo 10 [bar].
Flujómetro másico de aire.	Aalborg. Máximo 5 [lpm].
Control de nivel	Manual.
Líneas	Tubing de 8 [mm].

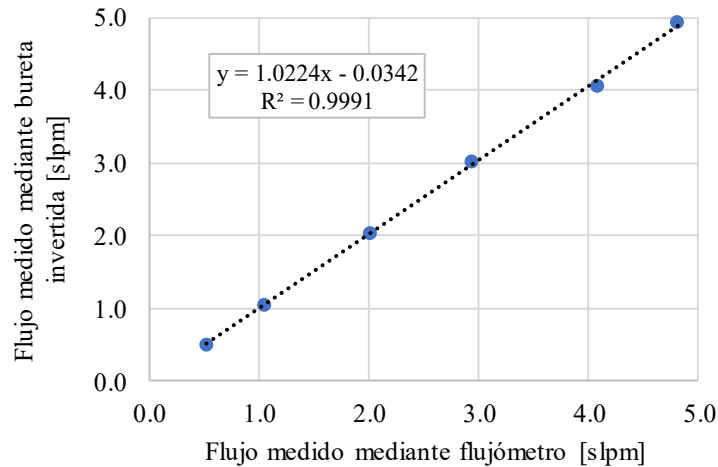


Figura C.1: Contrastación de flujómetro de aire mediante método de bureta invertida.

Tabla C.4: Código Matlab para el recorte de imágenes.

```
close all
lee_archivos = dir('C:\adima\D*.JPG'); %el formato de imagen puede ser modificado.
for k = 1:length(lee_archivos) %recorre número de archivos guardados en el directorio
    archivo = lee_archivos(k).name; %Obtiene el nombre de los archivos
    nombre='C:\adima\'; %Recorre el directorio
    I = imread(strcat(nombre,archivo)); % lee la imagen k
    imshow(I);
    imc = imcrop(I, [50 50 1180 620]);
    nout = strcat(nombre,'crp_',archivo);
    imwrite(imc,nout);
end
```

Tabla C.5: Código Matlab para obtención de intensidad de pixel, obtención de histograma de intensidades y cálculo intensidad promedio.

```
close all
clear all
lee_archivos = dir('C:\adima\crp*.jpg'); %el formato de imagen puede ser modificado.
for k = 1:length(lee_archivos); %recorre número de archivos guardados en el directorio
    archivo = lee_archivos(k).name; %Obtiene el nombre de los archivos
    nombre='C:\adima\'; %Recorre el directorio
    I = imread(strcat(nombre,archivo)); % lee la primera imagen
    s = '';
    x = rgb2gray(I);
    imhist(x);
    xm = mean(mean(x));
    s= strcat(s,num2str(xm),',');
    display(strcat(archivo,',',s));
end
```

Anexo C.3 : Especificación de sistema de flotación en celda mecánica de laboratorio

Tabla C.6: Especificación de la celda mecánica de flotación de laboratorio utilizada en pruebas de flotación batch con minería de cobre.

Modelo	Celda de flotación de laboratorio EDEMET CFLE- 3.3
Versión de Software	3.12
Voltaje	210 - 220 [V]
Frecuencia	50 - 60 [Hz]
Potencia	250 [W]
Corriente	1.2 [A]
Corriente peak encendido [A]	3 [A]
Largo x Alto x Ancho	750 x 320 x 820 [mm]
Peso neto	50 [kg]
Volumen de celdas	1.5, 2.7 y 5.0 [L] (intercambiables)
Medición de flujo de aire	Rotámetros (1-10 [lpm] y 2-20 [lpm])
Motor	Trifásico, 0.37 [kW]
Velocidad de agitación	600 – 1600 [rpm]
Pantalla	Digital de 4 líneas
Impulsor (Impeller)	Intercambiable según el volumen de la celda.

ANEXO D: Resultados experimentales

Anexo D.1 : Resultados de simulación fluidodinámica en Comsol Multiphysics

Tabla D.1: Resultados de probabilidad de colisión obtenidos mediante simulación CFD en Comsol Multiphysics.

D_b [mm]	D_p [μm]	Velocidad terminal de burbuja [m/s]	ρ_p [kg/m³]	Re_b [-]	r₀ [μm]	Pc simulación CFD [%]
0.1	11	0.005	(Sin inercia)	0.5	7.6	2.3
0.2	11	0.015	(Sin inercia)	3.1	8.5	0.7
0.3	11	0.028	(Sin inercia)	8.4	9.6	0.4
0.4	11	0.041	(Sin inercia)	16.6	10.9	0.3
0.5	11	0.055	(Sin inercia)	27.3	12.0	0.2
1	11	0.114	(Sin inercia)	114.4	15.8	0.1
1.5	11	0.164	(Sin inercia)	246.0	16.5	0.0
0.1	31	0.005	(Sin inercia)	0.5	19.3	14.9
0.2	31	0.015	(Sin inercia)	3.1	22.2	4.9
0.3	31	0.028	(Sin inercia)	8.4	25.6	2.9
0.4	31	0.041	(Sin inercia)	16.6	28.5	2.0
0.5	31	0.055	(Sin inercia)	27.3	30.9	1.5
1	31	0.114	(Sin inercia)	114.4	34.2	0.5
1.5	31	0.164	(Sin inercia)	246.0	36.0	0.2
0.1	40	0.005	(Sin inercia)	0.5	24.5	24.0
0.2	40	0.015	(Sin inercia)	3.1	28.3	8.0
0.3	40	0.028	(Sin inercia)	8.4	32.7	4.8
0.4	40	0.041	(Sin inercia)	16.6	36.6	3.3
0.5	40	0.055	(Sin inercia)	27.3	39.1	2.4
1	40	0.114	(Sin inercia)	114.4	42.8	0.7
1.5	40	0.164	(Sin inercia)	246.0	40.2	0.3
0.1	11	0.005	1500	0.5	9.0	3.2
0.2	11	0.015	1500	3.1	10.8	1.2
0.3	11	0.028	1500	8.4	12.5	0.7
0.4	11	0.041	1500	16.6	13.5	0.5
0.5	11	0.055	1500	27.3	14.9	0.4
1	11	0.114	1500	114.4	18.1	0.1
1.5	11	0.164	1500	246.0	20.4	0.1
0.1	31	0.005	1500	0.5	23.7	22.5
0.2	31	0.015	1500	3.1	28.4	8.1
0.3	31	0.028	1500	8.4	31.5	4.4

D_b [mm]	D_p [μm]	Velocidad terminal de burbuja [m/s]	ρ_p [kg/m³]	Re_b [-]	r₀ [μm]	Pc simulación CFD [%]
0.4	31	0.041	1500	16.6	34.9	3.0
0.5	31	0.055	1500	27.3	37.9	2.3
1	31	0.114	1500	114.4	46.2	0.9
1.5	31	0.164	1500	246.0	51.8	0.5
0.1	40	0.005	1500	0.5	30.8	37.9
0.2	40	0.015	1500	3.1	36.5	13.3
0.3	40	0.028	1500	8.4	40.8	7.4
0.4	40	0.041	1500	16.6	44.6	5.0
0.5	40	0.055	1500	27.3	47.9	3.7
1	40	0.114	1500	114.4	58.8	1.4
1.5	40	0.164	1500	246.0	64.6	0.7
0.1	11	0.005	4500	0.5	13.1	6.9
0.2	11	0.015	4500	3.1	16.6	2.7
0.3	11	0.028	4500	8.4	18.9	1.6
0.4	11	0.041	4500	16.6	20.7	1.1
0.5	11	0.055	4500	27.3	22.4	0.8
1	11	0.114	4500	114.4	26.6	0.3
1.5	11	0.164	4500	246.0	30.4	0.2
0.1	31	0.005	4500	0.5	35.6	50.7
0.2	31	0.015	4500	3.1	43.2	18.7
0.3	31	0.028	4500	8.4	49.0	10.7
0.4	31	0.041	4500	16.6	54.3	7.4
0.5	31	0.055	4500	27.3	57.5	5.3
1	31	0.114	4500	114.4	72.0	2.1
1.5	31	0.164	4500	246.0	81.6	1.2
0.1	40	0.005	4500	0.5	46.3	85.8
0.2	40	0.015	4500	3.1	56.1	31.4
0.3	40	0.028	4500	8.4	63.4	17.9
0.4	40	0.041	4500	16.6	69.6	12.1
0.5	40	0.055	4500	27.3	74.7	8.9
1	40	0.114	4500	114.4	93.0	3.5
1.5	40	0.164	4500	246.0	107.2	2.0

Anexo D.2 : Ensayo de sedimentación con grafito

El tamaño de partícula promedio (P_{50}) del grafito utilizado en la prueba conceptual (Capítulo 4) y en las pruebas de flotación batch en columna (Capítulo 5) fue estimado mediante un ensayo de sedimentación (descrito en el Anexo A.6), cuyos resultados se resumen en la Tabla D.2. Se puede observar que el tamaño de partícula promedio estimado es de 13.1 $[\mu\text{m}]$.

Tabla D.2: Parámetros y resultados del ensayo de sedimentación de grafito.

Parámetro	Valor	Unidad de medida
ρ_p	2150	$[\text{kg}/\text{m}^3]$
c	0.02	$[-]$
u_t medida	35	$[\text{cm}/\text{h}]$
D_p	13.1	$[\mu\text{m}]$
ρ_l	1000	$[\text{kg}/\text{m}^3]$
μ	0.001	$[\text{kg}/\text{ms}]$
g	9.8	$[\text{m}/\text{s}^2]$
u_{t0}	38.7	$[\text{cm}/\text{h}]$
Re	0.0014	$[-]$
C_D	17050	$[-]$
n	4.7	$[-]$
u_t calculado	35.0	$[\text{cm}/\text{h}]$

Anexo D.3 : Resultados experimentales de cinética de molienda

Granulometría inicial

- Tiempo de molienda: 0 [min].
- Masa inicial: 141.1 [g].
- P₈₀: 1640 [μm]

Tabla D.3: Granulometría inicial de mineral de cobre utilizado en pruebas de flotación batch.

Tipo de tamizado	Malla	Tamaño [μm]	Tara [g]	Mineral y tara [g]	Mineral [g]	% Retenido
Tamizado seco	#12	+1700	431.5	444.5	13	9.2
	#16	+1180	401.9	430.9	29	20.6
	#20	+850	381.8	398	16.2	11.5
	#30	+600	377.5	390.4	12.9	9.1
	#40	+425	359.8	370.1	10.3	7.3
	#50	+300	344.6	353.5	8.9	6.3
	#70	+212	340.6	361.3	20.7	14.7
	#100	+150	323.7	332.3	8.6	6.1
	#140	+106	322.8	339.4	16.6	11.8
	#200	+75	316.8	319.6	2.8	2.0
	Fondo	-75	356.0	358.1	2.1	1.5

Molienda #1:

- Tiempo de molienda: 5 [min].
- Masa inicial: 844.0 [g].
- Masa tamizada en seco: 595.0 [g]
- Masa tamizada en húmedo: 249.0 [g]
- P_{80} : 1328 [μm]

Tabla D.4: Granulometría de mineral de cobre utilizado en pruebas de flotación batch después de 5 minutos de molienda.

Tipo de tamizado	Malla	Tamaño [μm]	Tara [g]	Mineral y tara [g]	Mineral [g]	% Retenido
Tamizado seco	#12	+1700	431.3	507.3	76.0	9.0
	#16	+1180	401.8	484.3	82.5	9.8
	#20	+850	382	430.2	48.2	5.7
	#30	+600	377.4	412.6	35.2	4.2
	#40	+425	359.7	386.7	27.0	3.2
	#50	+300	344.3	404.6	60.3	7.1
	#70	+212	340.4	388.1	47.7	5.7
	#100	+150	323.7	365.6	41.9	5.0
	#140	+106	322.5	366.0	43.5	5.2
	#200	+75	316.7	386.2	69.5	8.2
	Fondo	-75	356	419.2	63.2	7.5
Tamizado húmedo	#200	+75	10.3	605.4	595.1	70.5
	#230	+63	10.2	21.9	11.7	1.4
	#270	+53	10.4	41.8	31.4	3.7
	#325	+45	10.2	33.7	23.5	2.8
	#400	+38	10.3	21.7	11.4	1.4
	Fondo	-25	-	-	171.0	20.2

Molienda #2:

- Tiempo de molienda: 15 [min].
- Masa inicial: 847.7 [g].
- Masa tamizada en seco: 256.1 [g]
- Masa tamizada en húmedo: 591.6 [g]
- P_{80} : 614 [μm]

Tabla D.5: Granulometría de mineral de cobre utilizado en pruebas de flotación batch después de 15 minutos de molienda.

Tipo de tamizado	Malla	Tamaño [μm]	Tara [g]	Mineral y tara [g]	Mineral [g]	% Retenido
Tamizado seco	#12	+1700	448.3	473.1	24.8	2.9
	#16	+1180	627.2	689.2	62	7.3
	#20	+850	406.3	452.1	45.8	5.4
	#30	+600	604.1	632.1	28	3.3
	#40	+425	371.8	390.4	18.6	2.2
	#50	+300	535.5	549.6	14.1	1.7
	#70	+212	533	542.6	9.6	1.1
	#100	+150	336.4	346.9	10.5	1.2
	#140	+106	325	338.5	13.5	1.6
	#200	+75	326.9	352.5	25.6	3.0
	Fondo	-75	487.2	490.8	3.6	0.4
Tamizado húmedo	#200	+75	13.33	269.7	256.37	30.24
	#230	+63	13.26	40.7	27.44	3.24
	#270	+53	13.37	59.8	46.43	5.48
	#325	+45	13.3	33.7	20.4	2.41
	#400	+38	13.41	38.8	25.39	3.00
	Fondo	-25			471.94	55.67

Molienda #3:

- Tiempo de molienda: 40 [min].
- Masa inicial: 840.4 [g].
- Masa tamizada en seco: 175.3 [g]
- Masa tamizada en húmedo: 665.1 [g]
- P₈₀: 72 [μm]

Tabla D.6: Granulometría de mineral de cobre utilizado en pruebas de flotación batch después de 40 minutos de molienda.

Tipo de tamizado	Malla	Tamaño [μm]	Tara [g]	Mineral y tara [g]	Mineral [g]	% Retenido
Tamizado seco	#12	+1700	431.3	441.1	9.8	1.17
	#16	+1180	401.8	437.9	36.1	4.30
	#20	+850	382	408.5	26.5	3.15
	#30	+600	377.4	396.9	19.5	2.32
	#40	+425	359.8	372.7	12.9	1.53
	#50	+300	344.4	353.9	9.5	1.13
	#70	+212	340.4	348.2	7.8	0.93
	#100	+150	323.6	332.1	8.5	1.01
	#140	+106	322.7	332.6	9.9	1.18
	#200	+75	316.7	335.4	18.7	2.23
	Fondo	-75	356	372.1	16.1	1.92
Tamizado húmedo	#200	+75	10.2	185.3	175.1	20.84
	#230	+63	10.3	22.4	12.1	1.44
	#270	+53	10.4	49.8	39.4	4.69
	#325	+45	10.3	42	31.7	3.77
	#400	+38	10.2	77.7	67.5	8.03
	#450	+32	10.2	40	29.8	3.55
	#500	+25	10.2	98.2	88	10.47
	Fondo	-25	-	-	301.4	47.2

Molienda #4:

- Tiempo de molienda: 70 [min].
- Masa inicial: 844.8 [g].
- Masa tamizada en seco: 2.1 [g]
- Masa tamizada en húmedo: 842.7 [g]
- P₈₀: 22 [μm]

Tabla D.7: Granulometría de mineral de cobre utilizado en pruebas de flotación batch después de 70 minutos de molienda.

Tipo de tamizado	Malla	Tamaño [μm]	Tara [g]	Mineral y tara [g]	Mineral [g]	% Retenido
Tamizado seco	#12	+1700	431.3	431.5	0.2	0.024
	#16	+1180	401.8	402	0.2	0.024
	#20	+850	381.9	382.1	0.2	0.024
	#30	+600	377.4	377.5	0.1	0.012
	#40	+425	359.8	359.9	0.1	0.012
	#50	+300	344.3	344.5	0.2	0.024
	#70	+212	340.4	340.5	0.1	0.012
	#100	+150	323.7	324	0.3	0.036
	#140	+106	322.5	322.8	0.3	0.036
	#200	+75	316.7	317	0.3	0.036
	Fondo	-75	356	356.1	0.1	0.012
Tamizado húmedo	#200	+75	10.2	12.4	2.2	0.26
	#230	+63	10.2	10.6	0.4	0.05
	#270	+53	10.3	11.2	0.9	0.11
	#325	+45	10.2	12.5	2.3	0.27
	#400	+38	10.2	18.6	8.4	0.99
	#450	+32	10.3	30.6	20.3	2.40
	#500	+25	10.3	44.5	34.2	4.05
	#635	+20	10.2	87.8	77.6	9.2
	Fondo	-25	-	-	698.6	82.69

Anexo D.4 : Pruebas de flotación batch con mineral de cobre.

Tabla D.8: Resultados de masa y leyes de alimentación, concentrados y relaves en pruebas de flotación batch con mineral de cobre.

Escenario	Muestra	Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3	
		Masa [g]	Ley de Cobre [%]	Masa [g]	Ley de Cobre [%]	Masa [g]	Ley de Cobre [%]
Sin microesferas	Alimentación	829.7	1.08	834.5	1.09	840.6	1.08
	Concentrado min 1	3.9	35.94	4.3	35.53	4	38.17
	Concentrado min 2	3.3	36.55	5	33.50	4.2	31.07
	Concentrado min 4	3.8	29.44	4.9	27.21	5	26.71
	Concentrado min 8	4.3	21.32	4.6	18.88	5.1	19.36
	Concentrado min 16	5.8	14.62	6.5	12.59	6.1	11.56
	Relave	808.6	0.36	809.2	0.30	816.2	0.29
Con microesferas sin hidrofobizar	Alimentación	826	1.06	832.7	1.06	831.4	1.09
	Concentrado min 1	9.5	30.66	5.1	37.67	7.2	34.16
	Concentrado min 2	2.4	35.74	4.3	31.88	3.4	30.81
	Concentrado min 4	2.5	28.63	4.7	24.67	4.1	26.65
	Concentrado min 8	4.2	20.10	6.4	17.26	5	18.68
	Concentrado min 16	7.3	11.07	11.2	8.33	9.1	9.70
	Relave	800.1	0.27	801	0.24	802.6	0.27
Con microesferas hidrofobizadas	Alimentación	840.7	1.08	839.8	1.07	828.9	1.06
	Concentrado min 1	8.2	46.02	9.6	44.27	9.7	46.70
	Concentrado min 2	5.2	41.42	5.4	34.32	4.3	34.62
	Concentrado min 4	6.7	22.94	5.7	16.04	5.4	19.70
	Concentrado min 8	9.2	4.67	7.7	5.58	5.7	7.11
	Concentrado min 16	11.7	1.42	8.7	1.93	8.2	2.23
	Relave	799.7	0.07	802.7	0.09	795.6	0.09

Anexo D.5 : Estimación del tamaño del agregado partícula-MVHH en pruebas de flotación con mineral de planta concentradora

Se estimó el tamaño del agregado partícula-medio de transporte (MVHH) en los experimentos de flotación batch realizados con mineral de planta concentradora (Capítulo 6). Para esto, se utilizaron los valores de las constantes cinéticas de flotación obtenidas en los experimentos sin microesferas y con MVHH. Los cálculos se realizaron mediante la metodología descrita en el Anexo A.7, mientras que los resultados se reportan en la Tabla D.9. Cabe destacar que se supuso un tamaño de burbuja (D_{32}) de 1500 $[\mu\text{m}]$, lo que corresponde a un valor típico para una celda mecánica de laboratorio (Vera, 1999). Además, se asumió un ángulo de contacto de 50 $[\circ]$ para realizar los cálculos.

Tabla D.9: Resultados de la estimación del tamaño del agregado partícula-MVHH en pruebas de flotación batch con mineral de planta concentradora.

Partícula	$D_p (P_{80})$	14	$[\mu\text{m}]$
	ρ_p	5100	$[\text{kg}/\text{m}^3]$
	θ	50	$[\circ]$
	t_i	2.8	$[\text{ms}]$
	P_a	99.2	$[\%]$
	St	0.012	$[-]$
Burbuja	$D_b (D_{32})$	1500	$[\mu\text{m}]$
	Re_b	246	$[-]$
	$u_{t0,b}$	0.164	$[\text{m}/\text{s}]$
MVHH	$D_m (P_{80})$	70	$[\mu\text{m}]$
	ρ_m	370	$[\text{kg}/\text{m}^3]$
Agregado partícula-MVHH	$N_p^{\circ} (\text{mococapa})$	100	$[-]$
	N_p°	109	$[-]$
	$D_A (P_{80})$	100	$[\mu\text{m}]$
	ρ_A	2569	$[\text{kg}/\text{m}^3]$
	θ	50	$[\circ]$
	t_i	9.2	$[\text{ms}]$
	P_a	7.67	$[\%]$
	St	0.31	$[-]$
Contantes cinéticas	k_A experimental	0.77	$[1/\text{min}]$
	k_p experimental	0.33	$[1/\text{min}]$
	k_A/k_p experimental	2.378	$[-]$
	k_A/k_p experimental	2.378	$[-]$