

Revisión de las características coloidales del carbón con el fin de optimizar los procesos de separación

Revision of Coal's Colloidal Features for the Optimization of Separation Processes



Luis Fernando Cardona Palacio*
Tipo de artículo: revisión

Recibido: 9 de abril de 2016
Aceptado: 5 de mayo de 2016

Resumen

El presente artículo expone una revisión sobre las características coloidales del carbón, enfatizando acerca de su viscosidad, distribución del tamaño de poro, área superficial y volumen total de poro. Posteriormente se realiza un análisis de las mediciones de ángulo de contacto, los cuales se utilizan para obtener una indicación de la hidrofobicidad de las superficies sólidas, además se estudia la adsorción utilizando colectores químicos y el efecto que tiene en el proceso la temperatura. Luego se analiza el efecto del pH en la adsorción usando colectores biológicos y finalmente se realiza un estudio de la teoría DLVO, medidas de Potencial Zeta y punto isoeléctrico; con el fin de optimizar los procesos de separación, ya sea por métodos químicos como flotación o biológicos como bioflotación; estos últimos han demostrado que tienen un gran potencial para la limpieza del carbón con alto contenido de azufre y tienen la ventaja sobre las demás técnicas que utiliza colectores como microorganismos, que no impactan al ambiente.

Palabras clave: bioflotación; colector; coloides; negro de carbón; reología

Abstract

This paper introduces a revision of coal's colloidal features, emphasizing its viscosity, pore size distribution, surface area and total pore volume. Subsequently, an analysis of the contact angle measurements is done, which provide an indication of the hydrophobicity of solid surfaces. Additionally, adsorption is also studied by means of chemical collectors, as well as the effect of temperature on the process. pH effect in adsorption is also analyzed by using biological collectors, and finally, a study of DLVO theory, Zeta Potential measurements and isoelectric point (IEP) is done, in order to optimize separation processes, either by chemical methods such as flotation, or biological as bioflotation. The latter have proved a great potential for cleaning coal with high sulfur content, and have an advantage over other techniques, as they use collectors such as microorganisms which don't impact the environment.

Keywords: bioflotation; collector; colloids; carbon black; rheology

* Magíster en Ingeniería y Magíster en Matemáticas Aplicadas. Docente Investigador. Fundación Universitaria Luis Amigo. Correo electrónico: luis.cardonapa@amigo.edu.co. Este artículo es resultado del proyecto: "Flotación utilizando microorganismos afines a la superficie mineral" desarrollado por el grupo de investigación SISCO perteneciente a la Fundación Universitaria Luis Amigo de Medellín, Colombia

Introducción

El carbón es el combustible fósil más abundante en el mundo (Acharya *et al.*, 2004); es así, como los suministros de energía de China están completamente dominados por el carbón, donde en el 2010 se produjeron, 3,24 millones de toneladas métricas (Gt) de éste, que constituyen el 76,5% de la producción total de energía del país. Por otra parte consumió 3,39 Gt, que es igual al 68,0% de su consumo de energía (Wang *et al.*, 2013), mediante procesos de combustión (Li *et al.*, 2016); los cuales producen un contaminante de tipo coloidal, llamado negro de carbón que genera un incremento en la temperatura atmosférica (Galdos *et al.*, 2013). No obstante en los procesos de combustión se producen otros contaminantes gaseosos como óxidos nitrosos y dióxidos de azufre (SO_x) (Franco y Diaz, 2009); gases que reaccionan químicamente con el vapor de agua y otras sustancias en la atmósfera para formar ácidos, que se depositan posteriormente en la lluvia; destruyendo hábitats de flora y fauna, produciendo enfermedades a los sistemas respiratorio, circulatorio y nervioso del ser humano (Hendryx, 2015).

Por tal motivo, es necesario conocer las características coloidales del carbón, con el fin de buscar soluciones de limpieza óptimas relacionadas con los procesos de separación. Entre los procesos de separación, se encuentran, la flotación, aglomeración, floculación, concentración por gravedad y bioflotación, entre otros. Los métodos físicos como la gravedad tienen la desventaja de no separar partículas coloidales de 40-50 nm (Blázquez *et al.*, 1991) y los métodos químicos como la floculación y flotación, utilizan agentes químicos que impactan negativamente al medio ambiente (Kim *et al.*, 2015).

En la última década los bioprocesos de carbón han sido una alternativa a los procesos convencionales antes mencionados y se ha demostrado que tienen un gran potencial para su limpieza (Vijayalakshmi y Raichur, 2003); estos métodos requieren poca inversión de capital y bajos costos de operación en relación a los procesos convencionales, además,

el uso de microorganismos en los procesos biotecnológicos no impactan negativamente el medio ambiente al compararlos con los químicos sintéticos. Entre los métodos biológicos empleados se encuentran la biofloculación y la bioflotación, los cuales utilizan biofloculantes y biocoagulantes biológicos que tienen mayor afinidad por el mineral que los sintéticos (Vásquez *et al.*, 2007).

A través del presente artículo, se realiza un estudio de las características coloidales del carbón, enfatizando acerca de la viscosidad, ángulo de contacto, modificación de la hidrofobicidad debido a surfactantes y colectores, isoterma de adsorción, Potencial Zeta y teoría DLVO, con el fin de optimizar los procesos de separación, mejorando así la calidad del medio ambiente y de vida de las personas.

Marco teórico

Se presenta una revisión de las propiedades del carbón coloidal analizando la viscosidad, la distribución del tamaño de poro, el área superficial, volumen total de poro, mediciones de hidrofobicidad, para luego estudiar la adsorción utilizando colectores químicos y biológicos. Finalmente, se abordará el tema de teoría DLVO, mediciones de Potencial Zeta, punto isoeléctrico y optimización de los procesos de separación relacionados con la flotación y bioflotación, tal como se muestra a continuación:

El negro de carbón

El negro de carbón es un material de carbón coloidal fabricado industrialmente en forma de esferas con tamaños menores a 2.5 µm (Li *et al.*, 2016). Se produce por combustión incompleta de hidrocarburos y biomasa. Dependiendo del tamaño, estructura cristalina y área superficial, exhibe diferentes propiedades fisicoquímicas. Se ha utilizado como un material importante en diversas aplicaciones industriales, estas incluyen, un relleno para reforzar el caucho, pigmentos y catalizador en procesos químicos, entre otros (Kameya, *et al.*, 2016).

Viscosidad

Diferentes estudios del comportamiento reológico de las mezclas de carbón y agua, indican que se trata de un fluido de tipo pseudoplástico o plástico de Bingham (Rincón *et al.*, 2003). Moudgil *et al.*, (1988) realizaron mediciones de viscosidad en suspensiones de carbón-agua al 30%, concluyendo que la viscosidad disminuye con el incremento de la concentración del aditivo (surfactante), ya que genera superficies hidrofóbicas en el carbón. La temperatura es un factor que afecta a la viscosidad de mezclas de carbón (Adiga *et al.*, 1988.), es así como Tsutsumi y Yoshida estudiaron el efecto del solvente, la presión, y la temperatura para diferentes suspensiones de carbón-aceite; dichos resultados indican que el solvente genera un hinchamiento del carbón con incrementos en la viscosidad de la suspensión, a la vez se producen aglomeraciones del carbón debido a la formación de puentes por los materiales coloidales y al arreglo entre las partículas. Sin embargo, por encima de 523 K causa el aumento de la viscosidad. García *et al.*, (2003) estudiaron el efecto de la viscosidad en mezclas de carbón-agua-aditivo, en donde la viscosidad aparente de la suspensión aumenta con el incremento del contenido de carbón, lo mismo sucede con la disminución del tamaño de partícula y además aumenta con el incremento de la concentración de aditivo (Rincón *et al.*, 2003). Concuere con lo hallado por Shukla *et al.*, (2008) que trabajaron con diferentes soluciones agua-carbón, pudiéndose observar que la viscosidad aparente de la suspensión, está relacionada con la concentración de agua, obteniendo una viscosidad máxima correspondiente a una composición de 10 wt% Agua; a su vez al aumentar la concentración del carbón, mayor será su viscosidad aparente, donde dicho fenómeno es causado por un aumento en la interacción entre las partículas y la formación de complejas estructuras las cuales tienden a flocular (Shukla *et al.*, 2008).

Distribución de tamaño de poro

El carbón es un coloide que posee porosidad y permite la adsorción de gases y vapores (Vijayalakshmi y Raichur, 2003). Mays realiza la clasificación en las proporciones de nanoporo,

microporo y miliporo, que puede ser muy variada dependiendo del origen, tal como se muestra en la Tabla 1 (Maysl, 2007).

Tabla 1. Clasificación del tamaño de poro según la IUPAC

Nombre	Tamaño de poro: IUPAC
Nanoporo	0.1-100 nm
Microporo	0.1-100 mm
Miliporo	0.1-100 mm

Fuente: Mays (2007)

Diferentes métodos e instrumentos se tienen para medir la distribución del tamaño de poro y el área superficial específica, tales como: Isotermas de adsorción (Madani *et al.*, 2015), porosimetría de mercurio (Seraji *et al.*, 2016), SAXS: dispersión de bajo ángulo de rayos X, es útil en la determinación de la estructura de microescala o nanoescala de los sistemas de partículas (Ichihara *et al.*, 2016), SANS: dispersión de bajo ángulo de neutrones, técnica que proporciona una valiosa información sobre agregación de productos químicos, defectos en los materiales, tensoactivos, polímeros, proteínas, membranas biológicas, virus, ribosomas y macromoléculas (Kastrisianaki-Guyton *et al.*, 2016).

Área de Superficie específica y volumen total de poro

El área de superficie específica de las muestras de carbón fino investigadas por Rong y Hitchins muestra que es de $2.0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, con un volumen total de poros que varía entre 0.0013 a $0.0121 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Estas propiedades de la superficie están estrechamente relacionadas con el tamaño de las partículas, y presentan una variación lineal entre el área superficial específica y el tamaño total de poro (Rong y Hitchins, 1995).

Medidas de hidrofobicidad

La hidrofobicidad de la superficie celular es considerada como uno de los factores determinantes para la adherencia microbiana a las superficies de interés (Ahimou *et al.*, 2001). Sin embargo, la medida de hidrofobicidad de la superficie de la célula microbiana es difícil de

lograr. Las mediciones de ángulo de contacto se utilizan a menudo para obtener una indicación de la hidrofobicidad de las superficies sólidas. El ángulo de contacto expresa el equilibrio entre el líquido-vapor, sólido-vapor, sólido-líquido y las tensiones superficiales (Sharma, 2001). Las tres etapas de contacto entre el líquido y la superficie de la burbuja pueden ser representadas como se muestra en la Figura 1 (Casas, 2007).

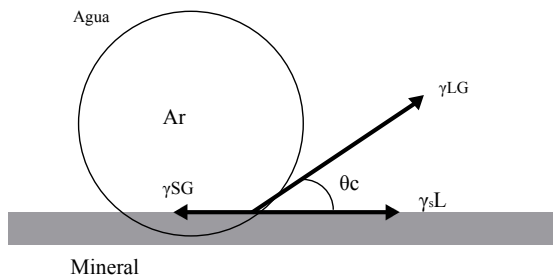


Figura 1. Representación idealizada de las tres fases de equilibrio entre una burbuja de aire y un sólido sumergido en un líquido
Fuente: Casas (2007)

Cuando un líquido forma una gota sobre una superficie sólida, se genera un ángulo de contacto entre las fases presentes. El ángulo de contacto depende de la tensión superficial o de la energía libre superficial. La condición de equilibrio termodinámico entre las interfaces de gas-sólido, líquido-sólido, gas-líquido, establece que las tres tensiones interfaciales están relacionados por la ecuación de Young dada por la ecuación 1.

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos(\theta_c). \quad (1)$$

Donde, γ_{SG} , γ_{SL} , γ_{LG} es la tensión superficial sólido-gas, sólido-líquido, líquido-gas (Nm^{-1} ó Jm^{-2}), θ_c representa el ángulo de contacto entre las interfaces. La variación de energía libre $\Delta\gamma$ se obtiene por la ecuación 2 definida como ecuación de Dupré.

$$\Delta\gamma = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}). \quad (2)$$

Relacionando la ecuación de Young y la ecuación de Dupre, se obtiene la ecuación de Young-Dupre

que proporciona el criterio termodinámico, dado por la ecuación 3.

$$\Delta G = \Delta\gamma = \gamma_{SG} (\cos\theta - 1). \quad (3)$$

Las mediciones experimentales del ángulo de contacto se pueden realizar utilizando el método de la gota colgante, en la que una gota de disolvente (polar o no polar) es colocada sobre una superficie plana y limpia. El cálculo de la superficie y la tensión superficial se basan en el análisis de la forma de la gota en un sistema óptico de alta resolución que permite medir el ángulo directamente (Casas, 2007).

Distintas aproximaciones han sido utilizadas por diferentes autores para relacionar las medidas de ángulo de contacto con la energía de la superficie en la interfaz gas-líquido-sólido. Estas aproximaciones permiten determinar los componentes de energía libre interfacial (polar, donador y aceptor de electrones), dependiendo de consideraciones sobre la energía, así como los tipos de líquidos (polares o no polares). La Tabla 2 resume las diferentes aproximaciones para evaluar los componentes de la energía interfacial. Después de obtener cada uno de los componentes de la energía libre interfacial, es posible determinar la energía resultante, dada por la interacción de microorganismos en la superficie del mineral en función de la distancia, por las teorías de DLVO y X-DLVO (Casas, 2007).

Tabla 2. Aproximaciones para determinar la energía superficial de células microbianas por medidas de ángulo de contacto

Aproximación	División total de energía Superficial	Energía libre Interfacial	Ecuación usada para evaluar los componentes de energía superficial	Líquidos para las medidas de ángulo de contacto
Fowkes	$\gamma = \gamma^d + \gamma^h$	$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d}$	$\cos \theta = -1 + 2\sqrt{\gamma_s^d} \left(\frac{\sqrt{\gamma_1^d}}{\gamma_1} \right)$	1 Polar
Ecuación de estado	No división	$\gamma_{12} = \frac{(\sqrt{\gamma_1} - \sqrt{\gamma_2})^2}{1 - 0.015\sqrt{\gamma_1 \gamma_2}}$	$\cos \theta = \frac{(0.015\gamma_{sv} - 2)\sqrt{\gamma_{sv}} + \gamma_{lv} + \gamma_{lv}}{\gamma 0.015\sqrt{\gamma_{sv} \gamma_{lv}} - 1}$	1 Apolar
Media Geométrica	$\gamma = \gamma^d + \gamma^h$	$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^h \gamma_2^h}$	$1 + \cos \theta = 2\sqrt{\gamma_s^d} \left(\frac{\sqrt{\gamma_1^d}}{\gamma_1} \right) + 2\sqrt{\gamma_s^h} \left(\frac{\sqrt{\gamma_1^h}}{\gamma_1} \right)$	1 Polar y 1 Apolar
Lifshitz-van der Waals/Ácido-Base	$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB}$	$\gamma_{12} = \left(\sqrt{\gamma_1^{LW}} - \sqrt{\gamma_2^{LW}} \right)^2 + 2 \left(\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_2^+ \gamma_2^-} \right) - 2 \left(\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} + \sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+} \right)$	$(1 + \cos \theta) \gamma_1 = 2\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_1^{LW}} + 2 \left(\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_1^+} \right)$	1 Apolar y 2 Polar

Fuente: Casas (2007)

Se han realizado estudios de ángulo de contacto de la bacteria *Rhodococcus opacus* en α -bromonaftaleno donde se muestra una disminución de la hidrofobicidad, indicando que la bacteria modificó la superficie del carbón, afectando a la flotación y por ende la separación de minerales (Botero *et al.*, 2008). Por ejemplo, el *Mycobacterium phlei* es una bacteria que posee carga negativa y altamente hidrofóbica, con un ángulo de contacto de 68° y es utilizada como colector en flotación para gran variedad de minerales y combustibles fósiles. La alta cantidad de adsorción del *M. phlei* en el carbón de Illinois puede ser explicada por su alta hidrofobicidad, según lo señalado por los datos de ángulo de contacto mostrados en la Figura 2. Estos resultados demuestran claramente que interacciones hidrofóbicas juegan un papel dominante en la adhesión de *M. phlei* en las partículas de carbón (Misra *et al.*, 1996).

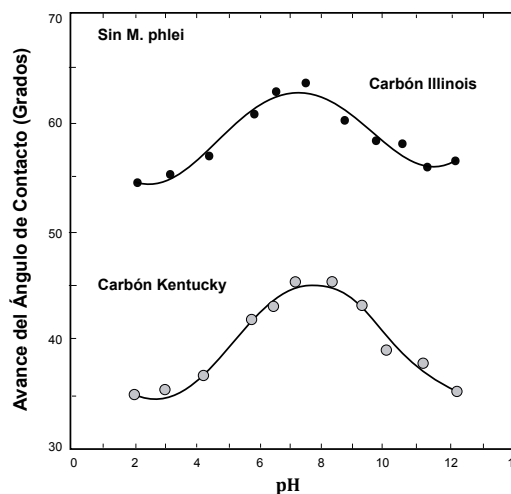


Figura 2. Mediciones del ángulo de contacto de carbón en función del pH en la ausencia de *M. phlei*.

Fuente: Raichur (1996)

Raichur y Vijayalakshmi, realizaron estudios del ángulo de contacto, utilizando fluidos como el agua, formamida, metileno y el microorganismo *Paenibacillus polymyxa*, tal como se observa en la Tabla 3.

Tabla 3. Medidas de ángulo de contacto, para diferentes tipos de líquidos

Tipo Carbón	θ_{agua}	$\theta_{\text{formamida}}$	θ_{metileno}
N-Carbón	79	49	57
M-Carbón	70	55	58
<i>P. polymyxa</i>	42	54.5	66

Fuente: Vijayalakshmi y Raichur (2002)

De la Tabla 3, el ángulo de contacto del agua, es el más alto para el carbón con bajo contenido de cenizas (N-carbón), seguido por M-carbón. Con los valores de ángulo de contacto es posible determinar las energías de interacción, tabuladas en la Tabla 4.

Tabla 4. Energía libre superficial para diferentes superficies (mJm^{-2})

Tipo Carbón	g_s^{LW}	g_s^+	g_s^-	g_s^{AB}	g_s
N-Carbón	31.45	0.94	5.86	4.7	36.15
M-Carbón	34.83	0.06	15.87	1.87	36.7
<i>P. polymyxa</i>	25.13	0.286	54.7	7.91	33.04

Fuente: Vijayalakshmi y Raichur (2002)

De la Tabla 4, la energía libre debida a la superficie sólida g_s^+ no varía significativamente para ambos carbones, mientras que el componente donante de electrones g_s^- , cambia significativamente con el tipo de carbón. Esto significa que la composición global del carbón tiene un papel directo en la determinación de la energía libre superficial, indicando que las muestras de carbón son hidrofóbicas (Misra *et al.*, 1996).

Adsorción utilizando colectores químicos

Se han realizado estudios de adsorción del carbón, es el caso de Crawford y Mainwarin, los cuales investigaron tres diferentes carbones de Australia: Collie, Wongawilli y Norwich Park con diferentes composiciones que se muestran en la Tabla 5 (Crawford y Mainwaring, 2001).

Tabla 5. Clasificación y análisis último elemental de los carbones Australianos utilizados en wt%

Carbón	Clasificación	C	H	N	S	O
Collie	Carbón sub bituminosos medio volátil	69.4	3.9	1.4	1.1	24.2
Wongawilli	Carbón sub bituminosos medio volátil	85.2	5.4	1.8	0.6	7.0
Norwich Park	Carbón bituminosos, bajo volátiles	87.8	4.8	2.1	0.7	4.6

Fuente: Crawford y Mainwarin (2001)

Con el fin de aumentar la hidrofobicidad del carbón, se adicionan tensoactivos. Se realiza mediciones de la densidad de adsorción de surfactante, ofreciendo una indicación del grado de adsorción. En los estudios realizados por Crawford y Mainwarin utilizaron como surfactantes: Dodecil sulfato de sodio (SDS); Bromuro de cetil trimetilamonio (CTAB); un tipo de óxido de polietileno (G12A8), estos son tensoactivos aniónicos, catiónicos y no iónicos, se prepararon con una alta pureza, con una conductividad de $1.0 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y una tensión superficial de 76.8 mNm^{-1} . Los resultados se observan en la Figura 3 (Crawford y Mainwaring, 2001).

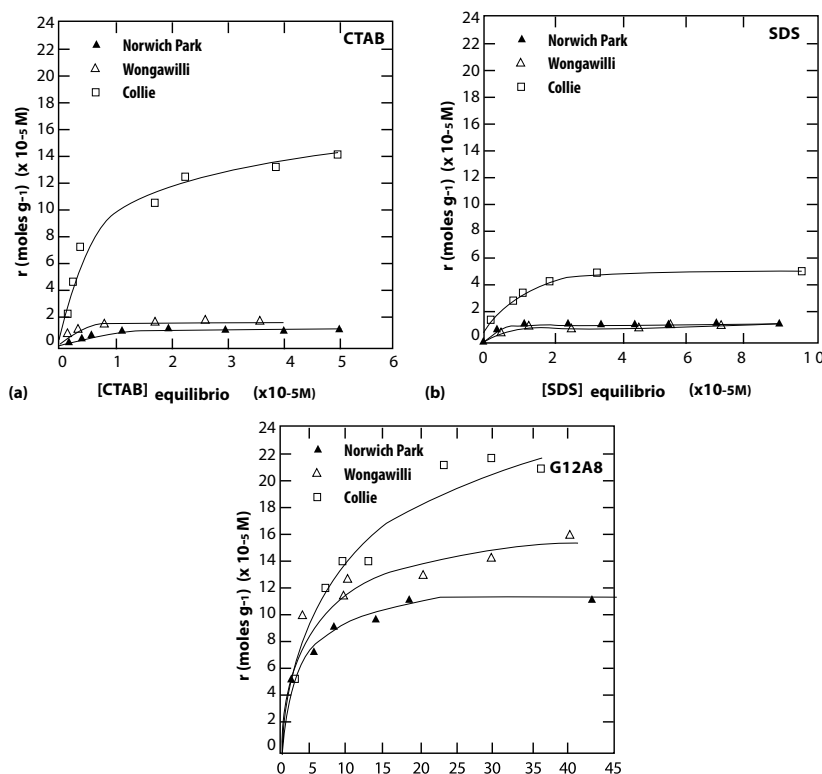


Figura 3. Isotermas de adsorción de los diferentes surfactantes a) CTAB; b) SDS y c) G12A8; con los diferentes carbones de Australia: Collie, Wongawilli y Norwich Park

Fuente: Crawford y Mainwarin (2001)

Con el fin de hallar la densidad máxima de adsorción y el área específica superficial se

utiliza el método BET, y los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Máxima cantidad de surfactante mediante el método BET

Tipo de Carbón	CTAB $\times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$	SDS $\times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$	G12A8 $\times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$
Collie	13.3	4.69	19.2
Wongawilli	1.79	1.06	15.1
Norwich Park	1.26	1.24	11.2

Fuente: Crawford y Mainwarin (2001)

De la Tabla 6, el tensoactivo no iónico G12A8, muestra la mayor densidad de adsorción para cada uno de los tres carbones, indica una fuerte interacción entre la superficie del carbón y el tensoactivo no iónico, sin embargo el carbón de Collie posee la más alta cantidad de adsorción con el tensoactivo G12A8, posiblemente debido a la fuerte interacción entre los grupos cargados positivamente del surfactante y la superficie del carbón, ya que posee

una carga negativa (Crawford y Mainwaring, 2001). Mishra y Panda realizaron estudios acerca del efecto de surfactantes no iónico como polioxietileno lauril éter (Brij-35) y catiónico como trimetil cetil bromuro de amonio (CTAB), aplicados en un carbón Indio, mostrando el efecto de la temperatura a 30, 40 y 70 °C sobre el proceso de adsorción, tal como se muestra en la Figura 4 (Mishra y Panda, 2005)

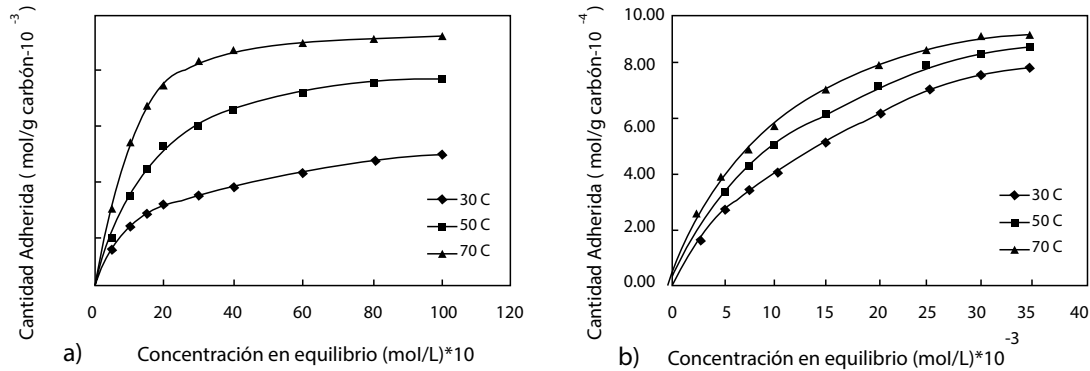


Figura 4. Isotherma de adsorción con los surfactantes a) Brij-35 y b) CTAB en carbón a pH de 5.5 y concentración de 0.001 M de KNO₃.

Fuente: Mishra y Panda (2005)

De la Figura 4, se observa que el proceso de adsorción aumenta progresivamente con la temperatura, resultados similares obtuvieron Cheng y Lehmann utilizando negro de carbón en una solución de hidroquinona a una temperatura de 4, 30 y 70°C, obteniéndose la mayor adsorción a 70°C (Cheng y Lehmann, 2009). Aplicando la ecuación Langmuir dada por la ecuación 4.

$$\frac{C_{eq}}{M} = \frac{C_{eq}}{M'} - \frac{1}{bM'} \quad (4)$$

De la ecuación 4, C_{eq} es la concentración de surfactante en equilibrio (molL^{-1}), M es la cantidad adsorbida (molg^{-1}), M' es la capacidad de monocapa (molg^{-1}) y b es una constante la cual representa el equilibrio de interacción entre el surfactante y la superficie del carbón. Se calcula la energía libre de Gibbs adsorbida (ΔG_{ads}) de acuerdo con la ecuación 5, donde R es la constante de Boltzmann y T es la temperatura.

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln b \quad (5)$$

Aplicando en la ecuación 5 la definición de la energía libre de Gibbs se da como resultado la ecuación 6.

$$\Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} = -RT \ln b \quad (6)$$

Dividiendo la ecuación 6, en ambos lados por RT se da como resultado la ecuación 7.

$$-\frac{\Delta H_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}}{R} = \ln b \quad (7)$$

Graficando los valores de $\ln b$ versus T^{-1} , se logra obtener las propiedades termodinámicas como entalpía y entropía en el proceso de adsorción, tal como se muestra en la Tabla 7 (Mishra y Panda, 2005)

Tabla 7. Valores termodinámicos obtenidos del proceso de adsorción para el carbón con tensioactivo (Brij-35 y CTAB) a un pH de 5.5 en la presencia de 0.001 M de KNO₃ como electrolito soporte.

Surfactante	ΔH_{ads} kJmol^{-1}	DS_{ads} $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$	ΔG_{ads} kJmol^{-1}
Brij-35	8.78	123.36	-27.98
CTAB	14.47	82.49	-10.11

Fuente: Mishra y Panda (2005)

La entalpía y entropía brindan valores positivos de acuerdo con la Tabla 7, indican el carácter endotérmico de la adsorción, sin embargo, el cambio de energía libre de Gibbs muestra que la adsorción de CTAB sobre el carbón es más favorable que la de Brij-35 en la misma muestra. En el proceso de flotación los surfactantes empleados se clasifican como tipo aniónico o tipo catiónico. En la Tabla 8 se presenta la clasificación y algunas de sus aplicaciones.

Tabla 8. Principales surfactantes utilizados y sus aplicaciones

Colector	Ejemplos de colectores	Fórmula	Aplicaciones principales
Aniónico tipo sulfhídrico	Alquil Mercaptano	$R - SH$	Colectores no selectivos para Cu.
	Xantanos	$R-O-C \begin{array}{l} \diagup S \\ \diagdown S^-Na^+ \end{array}$	Flotación de Cu.
	Dixantógenos	$R-O-C \begin{array}{l} \diagup S \\ \diagdown S-S-C-O-R \end{array}$	Flotación de Pb y Cu
	Formiato de xantógeno	$R-O-C \begin{array}{l} \parallel S \\ \parallel S \end{array} - S - C - O - R'$	Flotación Cu-Mo y en Flotación de Pb, Cu, Zn y Ni
	Dialquilditiocarbanoatos	$R' \begin{array}{l} \diagdown N \\ \diagup R \end{array} - C \begin{array}{l} \diagup S \\ \diagdown S^-Ha^+ \end{array}$	Colectores selectivos para Cu.
	Dialquiltiocarbanoatos	$R-O-C \begin{array}{l} \parallel S \\ \diagdown N-H \\ \diagup R \end{array}$	Flotación de minerales tipo sulfuros: galena, esfalerita.
	Tiocarbamilida	$\text{C}_6\text{H}_5 - N \begin{array}{l} \parallel S \\ \parallel N \end{array} - C - N \begin{array}{l} \parallel S \\ \parallel N \end{array} - \text{C}_6\text{H}_5$	Colectores de Au, Ag.
Aniónico tipo oxidríficos	Mercaptobenzotiazol	$\text{C}_6\text{H}_4 - S \begin{array}{l} \parallel S \\ \parallel O-S^-Na^+ \end{array}$	Colectores de Au, Ag y Cu.
	Dialkiltiofosfatos	$R'-O \begin{array}{l} \diagdown P \\ \diagup R-O \end{array} \begin{array}{l} \diagup S \\ \diagdown S^-Na^+ \end{array}$	
	Ácidos Grasos	$R-C \begin{array}{l} \parallel O \\ \diagdown O^-N^+ \end{array}$	Flotación de minerales no sulfuros.
Aniónico tipo oxidríficos	Ácidos Sulfatos	$R-O-S \begin{array}{l} \parallel O \\ \diagdown OH \end{array}$	Flotación de fosfatos y fluorita. Remoción de óxido de hierro
	Alquil Aril sulfonatos	$R - \text{C}_6\text{H}_4 - S \begin{array}{l} \parallel O \\ \diagdown O \\ \diagup O \end{array} - OH$	Flotación de apatita, calcita y barita
Catiónicos basados en aminas	Aminas Primarias	$R' \begin{array}{l} \diagdown N \\ \diagup H \end{array} \begin{array}{l} \diagup H^+ \\ \diagdown H^+Cl^- \end{array}$	Colectores de silvita y halita en flotación de potasio.
	Aminas Cuaternaria	$R' \begin{array}{l} \diagdown N \\ \diagup R'' \end{array} \begin{array}{l} \diagup R' \\ \diagdown R^+Cl^+ \end{array}$	Flotación de silicato. Flotación reserva de hematita, magnetita y taconita

Fuente: Casas (2007)

Adsorción utilizando colectores biológicos

La bioadsorción se ha definido como la propiedad de ciertas biomoléculas de unir y concentrar iones seleccionados de otras moléculas, a partir de soluciones acuosas (Volesky, 2007) biosorption by dead biomass (or by some molecules and/or their active groups. En la última década, los bioprocesos de carbón han sido una alternativa a los procesos convencionales ya sean físicos o químicos, puesto que han demostrado que tienen un gran potencial para la limpieza del carbón (Vijayalakshmi y Raichur, 2002), a su vez el uso de microorganismos en los procesos biotecnológicos no impactan negativamente el medio ambiente al compararlos con los químicos sintéticos (Botero *et al.*, 2008). Vijayalakshmi y Raichur, estudiaron la bioadsorción en dos carbones Indios y observaron que la cantidad adherida varía de acuerdo con el tiempo, obteniéndose la Figura 5, presentando un máximo de adhesión a los 25 minutos, se constata la capacidad del microorganismo *Paenibacillus polymyxa* de adherirse a diferentes superficies, obteniéndose una máxima adhesión por parte del N-carbón, seguido por el M-carbón (Vijayalakshmi y Raichur, 2002).

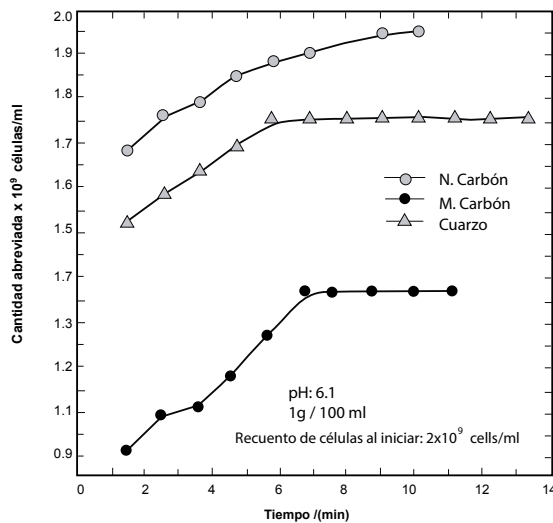


Figura 5. Cinética de la adhesión del *P. polymyxa* en el N-carbón, M-carbón y cuarzo
Fuente: Vijayalakshmi y Raichur (2002)

Resultados similares fueron hallados por Raichur *et al.* (1996) en los carbones obtenidos de la

ciudad de Illinois y Kentucky en Estados Unidos utilizando *Mycobacterium phlei* como biocolector, mostrando una concentración óptima de 180-200 ppm de *M. phlei* correspondiente a la cantidad máxima de adherencia de las bacterias a la superficie del carbón. Sin embargo, la cantidad adsorbida en el carbón de Illinois resultó ser mayor que el de Kentucky, ver Figura 6 (Raichur *et al.*, 1996).

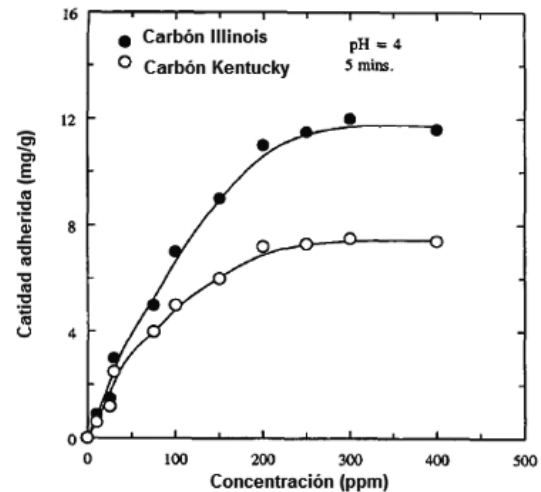


Figura 6. Adhesión en la superficie del carbón en la función de la concentración del *M. phlei* a un pH de 4
Fuente: Raichur *et al.* (1996)

El control del pH en los sistemas de carbón son importantes, debido a que afecta la configuración de sitios activos de intercambio iónico, así como el estado iónico del adsorbato en la solución (Volesky, 2007) biosorption by dead biomass (or by some molecules and/or their active groups. Vijayalakshmi y Raichur realizaron pruebas de la cantidad adherida en función del pH, los resultados se muestran en la Figura 7 (Vijayalakshmi y Raichur, 2003).

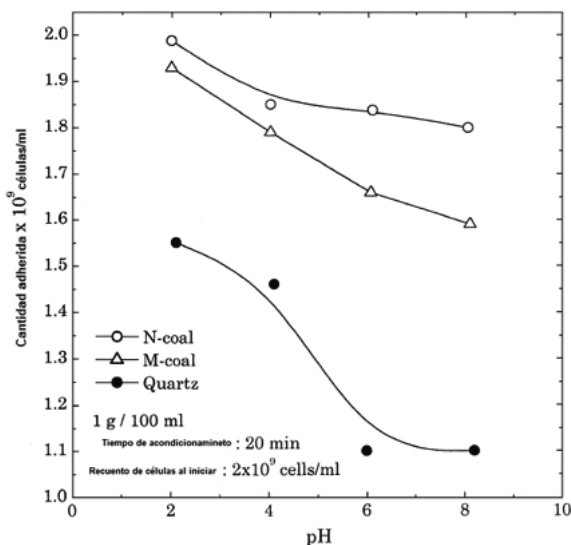


Figura 7. Adhesión del *P. polymyxa* en el N-carbón, M-carbón y cuarzo, en función del pH.
Fuente: Vijayalakshmi y Raichur (2002).

De la Figura 7, las superficies del N, M carbón y cuarzo, mostraron un comportamiento similar, es decir, la máxima adhesión se produjo en torno a pH de 2 y luego disminuyó con el aumento en el pH. El aumento del pH provoca que la superficie se cargue negativamente cada vez más, reduciendo la cantidad adherida (Vijayalakshmi y Raichur, 2003).

Raichur *et al.* (1996) constataron el efecto del pH sobre la capacidad de adhesión de los carbones de Illinois y Kentucky donde el *M. phlei* se adhirió a la superficie del carbón con un fuerte aumento del pH, alcanzando un máximo y luego se reduce notablemente. Sin embargo, la cantidad máxima de bacterias adheridas a la superficie del carbón fue significativamente diferentes para los dos carbones, comparando la adhesión del carbón de Illinois y Kentucky fueron de 12-1 mgg⁻¹ y 8-1mgg⁻¹ respectivamente, en consecuencia la cantidad adsorbida en el carbón procedente de Illinois posee más del 150% de adsorción que en

el carbón Kentucky, tal como lo indica la Figura 8 (Vijayalakshmi y Raichur, 2003).

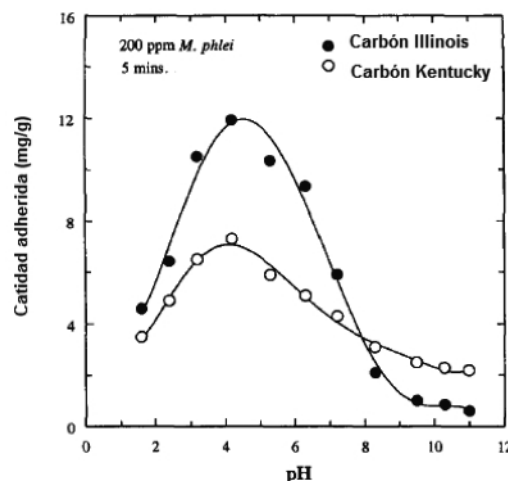


Figura 8. Adherencia del *M. phlei* en la superficie del carbón en función del pH
Fuente: Raichur *et al.* (2003)

Teoría DLVO

La teoría DLVO, describe la fuerza entre las superficies cargadas que interactúan a través de un medio líquido y, combina los efectos de la atracción de van der Waals y la repulsión electrostática (Ndikubwimana *et al.*, 2015). Vijayalakshmi y Raichur, realizaron investigaciones en un carbón indio obtenido de la mina de Jamadoba en Bihar, India, en los que estudiaron las energías de interacción con el microorganismo *Bacillus subtilis*, aplicando la teoría DLVO extendida, la cual tiene en cuenta los efectos estructurales, estéricos, ácido-base, interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas, mediante el enfoque propuesto por van Oss; dado que el tamaño de las partículas de carbón es mucho más grande que el tamaño de las bacterias. La superficie de las partículas de carbón puede ser considerado como una placa en comparación con las bacterias, de esta manera se aplica el modelo de esfera dado por la ecuación 8 (Vijayalakshmi y Raichur, 2003):

$$\Delta G^{\text{TOTAL}} = \Delta G^{\text{LW}} + \Delta G^{\text{EL}} + \Delta G^{\text{AB}} \quad (8)$$

De la ecuación 8, ΔG^{LW} es la energía de interacción debida a las fuerzas de Lifshitz-Van der Waals, ΔG^{EL} es la energía de interacción debida a las fuerzas electrostáticas y ΔG^{AB} es la energía debida a la interacción ácido-base. La energía de interacción debida a las fuerzas de Lifshitz-Van der Waals se calcula con la ecuación 9.

$$\Delta G^{LW} = -\frac{A}{6} \left[\frac{a}{d} + \frac{a}{d+2a} + \ln \left(\frac{d}{d+2a} \right) \right] \quad (9)$$

$$A = -12 \cdot \pi \cdot d^2 \cdot \Delta G_{adh}^{LW} \quad (10)$$

$$A = -12 \cdot \pi \cdot d^2 \cdot \Delta G_{adh}^{LW} \quad (11)$$

De las ecuaciones 9, 10 y 11, γ_{MV} es la energía libre superficial: microorganismo-vapor, γ_{LV} es la energía libre superficial líquido-vapor, ΔG^{LW} es la adhesión microbiana, A es la constante de Hamaker, a es el radio del microorganismo determinada a partir de microscopía electrónica de barrido, d es la distancia de separación, d_0 es la distancia mínima de separación entre dos superficies que se puede aproximar como 1.57 Å.

Vijayalakshmi y Raichur obtuvieron valores negativos, indicando que priman las fuerzas atractivas. Mientras tanto, las fuerzas de repulsión electrostáticas brinda un indicio de la estabilidad coloidal de un sistema. Depende del Potencial Zeta, constante de Debye, la permisividad en el vacío y del agua, las cuales aumentan al disminuir la distancia entre las partículas, como se muestra en la ecuación 12, es decir, esta energía aumenta cuando las partículas se acercan.

$$\Delta G^{EL} = \pi \epsilon a (\zeta_1^2 + \zeta_2^2) \times \left[\frac{2\zeta_1\zeta_2}{\zeta_1^2 + \zeta_2^2} \ln \left(\frac{1+e^{-\kappa d}}{1-e^{-\kappa d}} \right) + \ln(1 - e^{-2\kappa d}) \right] \quad (12)$$

De la ecuación 12, ϵ es la permisividad en el medio $6.96 \cdot 10^{-10} \text{ V}^2 \text{Jm}^{-1}$, es el Potencial Zeta del microorganismo y el mineral, κ^{-1} es el espesor de la capa doble y puede ser calculado a partir de la ecuación 13.

$$\kappa = \left[\frac{e^2}{\epsilon kT} \sum z_i n_i \right]^{1/2} \quad (13)$$

De la ecuación 13, z_i es la valencia del ion, n_i es el número de iones por unidad de volumen, e es la

carga electrónica, k es la constante de Boltzman que es igual a $1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$. Las interacciones basadas en la donación y aceptación de electrones se calculan de acuerdo con la ecuación 14.

$$\Delta G^{AB} = 2 \cdot (\sqrt{\gamma_{MV}^+} - \sqrt{\gamma_{SV}^+}) \cdot (\sqrt{\gamma_{MV}^-} - \sqrt{\gamma_{SV}^-}) - (\sqrt{\gamma_{MV}^+} - \sqrt{\gamma_{LV}^+}) \cdot (\sqrt{\gamma_{MV}^-} - \sqrt{\gamma_{LV}^-}) - (\sqrt{\gamma_{SV}^+} - \sqrt{\gamma_{LV}^+}) \cdot (\sqrt{\gamma_{SV}^-} - \sqrt{\gamma_{LV}^-}) \quad (14)$$

Para la determinación y de la ecuación 14, los cuales representan los parametros de aceptación y donación de electrones, se calculan a partir de medidas de ángulo de contacto, para tres tipos de surfactantes: agua, formamida y metileno. Finalmente es posible determinar la energía total de interacción en función del pH, entre el carbón y el microorganismo en una solución de KNO_3 , tal como se muestra en la Figura 9.

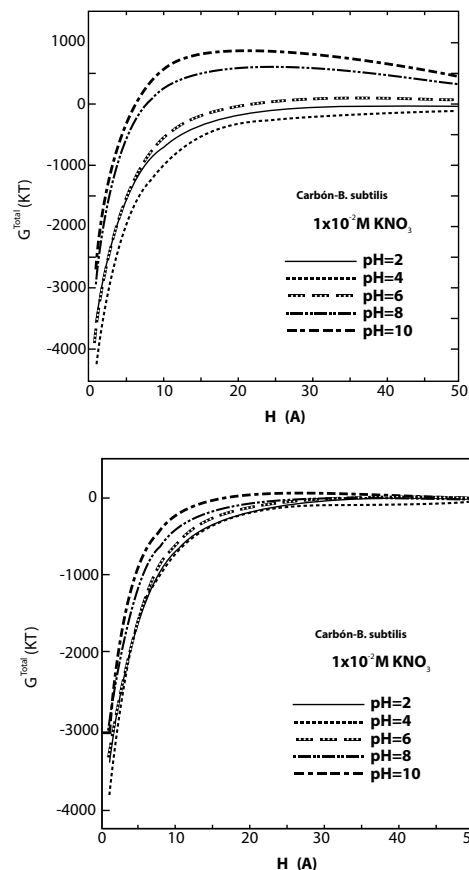


Figura 9. Energía total de interacción a diferentes valores de pH en una solución de KNO_3 con diferente concentración
Fuente: Vijayalakshmi y Raichur (2003)

De la Figura 9, se observa que priman las fuerzas atractivas sobre las electrostáticas bajo todos los valores de pH y en diferentes concentraciones de KNO_3 , es decir, $|\Delta G_{\text{ATR}}| > |\Delta G_{\text{ELEC}}|$, por esta razón el sistema tiende a formar agregados coloidales, a su vez las interacciones hidrofóbicas desempeñan un papel importante en la determinación de la adhesión del *B. subtilis* a la superficie del carbón (Vijayalakshmi y Raichur, 2003).

Potencial Zeta

El método más común para medir la carga características de una partícula es la electroforesis. Partículas en suspensión adquieren una carga de superficie, ya sea por la adsorción de iones (por ejemplo, minerales, partículas, burbujas de aire, gotas de aceite) o por ionización de la superficie de grupos cargados (por ejemplo, las células microbianas). El potencial Zeta es el potencial eléctrico que existe en el plano de corte de la partícula, con una distancia corta de la superficie. Las partículas coloidales dispersas en una solución están cargadas eléctricamente gracias a sus características iónicas y características de bipolaridad (Sharma, 2001).

Punto isoeléctrico (IEP)

El punto isoeléctrico, es el punto en donde la curva de Potencial Zeta versus pH tiene cero movilidad. El IEP de un microorganismo está determinado por el equilibrio entre la carga de ácidos aniónicos, catiónicos y grupos de base en la superficie celular. A partir de lo anterior un:

$\text{IEP} \leq 2$: implica la presencia de grupos de fosfato, es el caso, de las bacterias Gram-negativas asociados a los lipo-polisacáridos existentes en la membrana externa.

$2 < \text{IEP} \leq 2.8$: predomina la presencia de ácido glucónico y polisacárido asociados a grupos carboxilo.

$\text{IEP} > 3.2$: Reflejan la contribución mixta de proteínas, grupos carboxilo y de amonio (Sharma, 2001).

Birinci y Sis, realizaron investigaciones de la variación del Potencial Zeta con el pH, utilizando soluciones de negro de carbón y NaCl a diferentes

concentraciones (Sis y Birinci, 2009), en donde el Potencial Zeta del negro de carbón en solución a un pH de 6.04, fue aproximadamente de -20.4mV , indica que la superficie de las partículas es de carácter naturalmente ácida. El punto isoeléctrico del carbón, tuvo lugar alrededor de pH de 5.5.

La presencia de diferentes cargas, causa en las partículas repulsión electrostática, previniendo así la agregación y obteniendo estabilidad coloidal a través del tiempo, tal como lo muestra en la Figura 10.

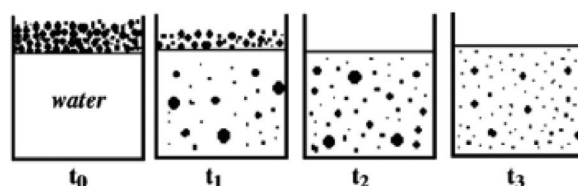


Figura 10. Representación esquemática de la dispersión alrededor del tiempo
Fuente: Birinci y Sis (2009)

Raichur *et al.* (1996) describieron el efecto del Potencial Zeta para el carbón de Kentucky y Illinois en un sistema carbón-microorganismo (*Mycobacterium phlei*), con el fin de determinar dichas interacciones y el punto isoeléctrico, sus resultados concluyeron que ambos carbones poseen cercano el IEP y difieren en 0.5 unidades de pH, tal como se muestra en la Figura 11.

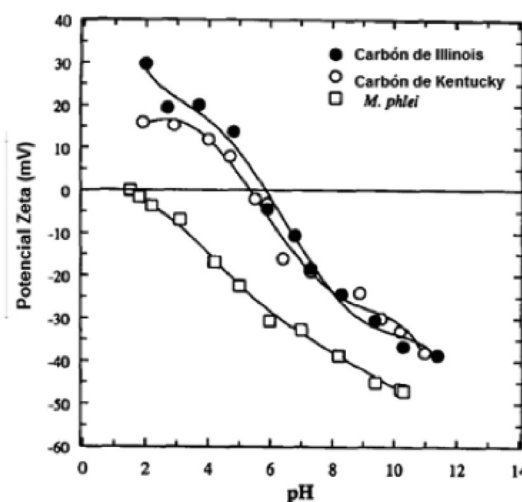


Figura 11. Mediciones de Potencial Zeta para el carbón y *M. phlei* en función del pH
Fuente: Raichur *et al.* (1996)

De la Figura 11, el carbón de Illinois posee un Potencial Zeta positivo en la región de pH menor a 6 y alcanza un valor negativo más allá de éste, mientras que el carbón de Kentucky posee una carga neta de 1.5 unidades de pH y mantiene su potencial negativo en un amplio rango de pH. El valor del IEP para el *M. phlei* se encuentra entre 1.5-5.5 (Misra *et al.*, 1996).

Optimización de los procesos de separación: flotación y bioflotación

La flotación de carbón es un proceso complejo que implica varias fases: partículas, gotas de aceite y burbujas de aire. Estas fases interactúan simultáneamente entre sí y con otras especies, como las moléculas de reactivo y iones disueltos en el agua. Las interacciones físicas y químicas determinan el resultado del proceso de flotación (Yianato, 2007). La flotación se realiza en un equipo en el cual se logra la dispersión de aire en minerales suspendidos, llamados pulpa. La separación se basa en las diferencias de las propiedades superficiales de las partículas presentes en la pulpa. La afinidad que tienen las partículas por el agua (hidrofobicidad) significa que hay selectividad entre las partículas hidrófobas e hidrófilas. Las burbujas de aire forman una espuma que captura las partículas hidrófobas. Posteriormente, la espuma mineralizada se elimina mecánicamente y las partículas hidrófilas permanecen en suspensión acuosa (Polat *et al.*, 2003). Con el objetivo de optimizar el proceso de separación por flotación es necesario conocer las características hidrofóbicas dadas por las mediciones de ángulo de contacto, de acuerdo con Peng *et al.* (2015) estas características se examinan para analizar la interacción de las partículas de carbón y los reactivos de flotación los cuales determinan la adsorción (Peng *et al.*, 2015). Por otra parte, Naik *et al.* (2004) optimizó el proceso de flotación de carbón fino con alto contenido de ceniza, tomando como variables el pH, el tamaño de carbón, colector químico, vaporizador, modificador (silicato de sodio), los experimentos se llevaron a cabo utilizando un diseño 2⁵ factorial donde la condición óptima de flotación fue determinada por el método del ascenso más pronunciado cuyos valores son de pH de 7.5, concentración de silicato

de sodio de 0.02 gkg⁻¹, tamaño del carbón de 0.6 mm, vaporizador de 0.09 gkg⁻¹ y colector de 0.42 gkg⁻¹ (Naik *et al.*, 2004).

Por otro lado, la bioflotación es el proceso de separación el cual utiliza técnicas de flotación aplicando microorganismos como modificadores, colectores y depresores. Estos microorganismos pueden actuar como bioreactivos e inducir con propiedades hidrofóbicas una vez adheridos selectivamente en la superficie del mineral. Los bioprocesos requieren poca inversión del capital y bajos costos de operación en relación a los procesos convencionales, además, el uso de microorganismos en los procesos biotecnológicos no impactan negativamente el ambiente al compararlos con los químicos sintéticos (Casas, 2007). Algunos microorganismos como *Polymyxa bacillus*, *Mycobacterium phlei*, *Rhodococcus opacus*, *Ferroxidans thiobacillus*, *Aspergillus niger*, entre otros, se han utilizado para la separación de diferentes sistemas minerales (Botero *et al.*, 2008). Es así como para la magnesita se optimizó el proceso de flotación utilizando el microorganismo *Rhodococcus opacus* donde los resultados muestran un máximo de flotabilidad de un 92% a una concentración de microorganismo de 100 ppm, tal como lo muestra la Figura 12 (Casas, 2007).

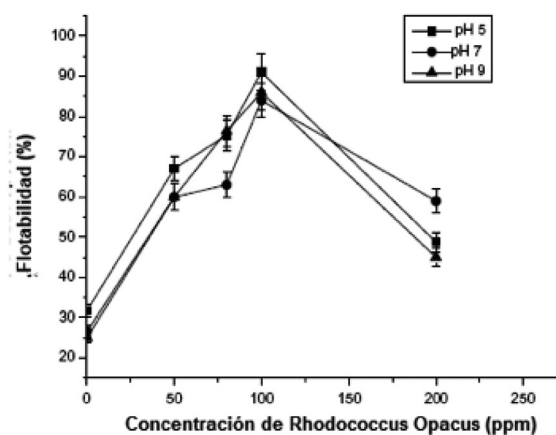


Figura 12. Flotabilidad de la magnesita en función de la concentración del *R. opacus* para diferentes valores de pH
Fuente: Casas (2007)

Además, se optimizó la flotación del sistema mineral formado por calcita y utilizando como colector el *R. opacus*, en donde se analiza el efecto del pH en la flotación, tal como se muestra en la Figura 13.

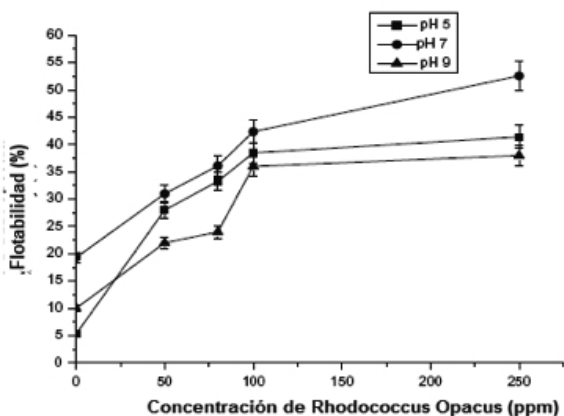


Figura 13. Flotabilidad de la calcita en función de la concentración del *R. opacus* para diferentes valores de pH

Fuente: CASAS (2007)

De la Figura 13, los resultados óptimos de flotación de la calcita se dan en torno al 55% de flotabilidad a una concentración de microorganismo de 220 ppm en un pH de 7 (Casas, 2007).

Conclusiones

Las mezclas de carbón y agua, indican que se trata de un fluido de tipo pseudoplástico o plástico de Bingham, dependiendo del surfactante a utilizar, a su vez la viscosidad disminuye con el incremento de la concentración del aditivo.

El área de superficie específica de las muestras de carbón fino es de $2.0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, con un volumen total de poros que varía entre 0.0013 a $0.0121 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, están relacionadas con el tamaño de las partículas, y presenta una variación lineal entre el área superficial específica y el tamaño total de poro.

Las medidas de ángulo de contacto para el *Rhodococcus opacus* muestra una disminución de la hidrofobicidad, señalando que la bacteria modificó la superficie del carbón, es decir, afectando la flotación y por ende la separación de minerales.

La entalpía y entropía de la adsorción utilizando colectores químicos, brindan valores positivos, los cuales indican el carácter endotérmico, sin embargo el cambio de energía libre de Gibbs muestra que la adsorción de bromuro de cetil trimetilamonio (CTAB) sobre el carbón es más favorable que la de polioxietileno lauril éter (Brij-35) en la misma muestra.

El control de pH en un sistema de carbón es de vital importancia, debido a que afecta tanto la configuración de sitios activos de intercambio iónico, así como el estado iónico del adsorbato en la solución.

La teoría DLVO extendida tuvo en cuenta los efectos atractivos, electrostáticos y ácido base, observando para el carbón obtenido de Jamadoba en Bihar, India, priman las fuerzas atractivas sobre las electrostáticas bajo todos los valores de pH y en diferentes concentraciones de KNO_3 , es decir, el sistema tiende a formar agregados coloidales.

La superficie del negro de carbón muestra afinidad con el surfactante nonilfenol, ya que disminuye la magnitud absoluta del Potencial Zeta, esto implica que la adsorción de grupos tensoactivos principalmente es controlada por el carácter hidrofóbico y es menos dependiente del carácter hidrofílico.

En la optimización de los procesos de flotación utilizando colectores químicos es necesario conocer las características hidrofóbicas dadas por las mediciones de ángulo de contacto, con el fin de analizar la interacción de las partículas de carbón y los reactivos de flotación los cuales determinan la adsorción, es así para carbones con alto contenido de ceniza se llevaron a cabo experimentos utilizando diseños 2^5 factorial con las variables pH, tamaño de carbón, colector químico, vaporizador, modificador determinando el punto óptimo a partir del método del ascenso más pronunciado y los valores obtenidos son de pH de 7.5, modificador de 0.02 gkg^{-1} , tamaño del carbón de 0.6 mm, vaporizador de 0.09 gkg^{-1} y colector de 0.42 gkg^{-1} .

En la flotación de magnesita utilizando como colector el *Rhodococcus opacus*, muestran

un máximo de flotabilidad del 92% a una concentración de colector de 100 ppm, de igual manera para el sistema mineral conformado por calcita se presenta un máximo de flotabilidad del 55% a una concentración de colector de 220 ppm y a un pH de 7.

Referencias

- Acharya, C., Sukla, L., y Misra, V. (2004). Biodepyritisation of coal. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 1-12.
- Adiga, K., Pithapurwala, Y. y Shah, D. (1988). Coal slurries in mixed liquid fuels: Rheology and ignition characteristics. *Fuel Processing Technology*, 59-69.
- Ahimou, F., Paquot, M., Jacques, P., Thonart, P., y Rouxhet, P. G. (2001). Influence of electrical properties on the evaluation of the surface hydrophobicity of *Bacillus subtilis*. *Journal of Microbiological Methods*, 119-126.
- Blázquez, M., Ballester, A., González, F. y Mier, J. (1991). Desulfuración de carbones. La biodesulfuración como alternativa. *Canteras y Explotaciones*, 40-49.
- Botero, A., Torem, M., y de Mesquita, L. (2008). Surface chemistry fundamentals of biosorption of *Rhodococcus opacus* and its effect in calcite and magnesite flotation. *Minerals Engineering*, 21(1), 83-92.
- Casas, A. (2007). Bioflotação de magnesita, calcita e barita usando *Rhodococcus opacus* como biorreagente (tesis de doctorado). Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.
- Cheng, C., y Lehmann, J. (2009). Ageing of black carbon along a temperature gradient. *Chemosphere*, 75(8), 1021-7.
- Crawford, R., y Mainwaring, D. (2001). The influence of surfactant adsorption on the surface characterisation of Australian coals, 80, 313-320.
- Franco, A., y Diaz, A. R. (2009). The future challenges for “clean coal technologies”: Joining efficiency increase and pollutant emission control. *Energy*, 34(3), 348-354.
- Galdos, M., Cavalett, O., Seabra, J., Nogueira, L. A., y Bonomi, A. (2013). Trends in global warming and human health impacts related to Brazilian sugarcane ethanol production considering black carbon emissions. *Applied Energy*, 104, 576-582.
- Hendryx, M. (2015). The public health impacts of surface coal mining, *The Extractive Industries and Society*, 2, 820-826.
- Ichihara, T., Fukuda, J., Takaha, T., Suzuki, S., Yuguchi, Y., y Kitamura, S. (2016). Small-angle X-ray scattering measurements of gel produced from α -amylase-treated cassava starch granules. *Food Hydrocolloids*, 55, 228-234.
- Kameya, Y., Hayashi, T., y Motosuke, M. (2016). Oxidation-resistant graphitic surface nanostructure of carbon black developed by ethanol thermal decomposition. *Diamond and Related Materials*, 65, 26-31.
- Kastrisianaki-Guyton, E., Chen, L., Rogers, S., Cosgrove, T., y van Duijneveldt, J. (2016). Adsorption of sodium dodecylsulfate on single-walled carbon nanotubes characterised using small-angle neutron scattering. *Journal of colloid and interface science*, 472, 1-7.
- Kim, G., Park, K., Choi, J., Gomez-Flores, A., Han, Y., Choi, S., y Kim, H. (2015). Bioflotation of malachite using different growth phases of *Rhodococcus opacus*: Effect of bacterial shape on detachment by shear flow. *International Journal of Mineral Processing*, 143, 98-104.
- Li, Y., Henze, D., Jack, D., Henderson, B., y Kinney, P. (2016). Assessing public health burden associated with exposure to ambient black carbon in the United States. *The Science of the total environment*, 539, 515-25.
- Madani, S., Badalyan, A., Biggs, M., y Pendleton, P. (2015). Uncertainty in pore size distribution derived from adsorption isotherms: I. Classical methods. *Microporous and Mesoporous Materials*, 214, 210-216.

- Mays, T. J. (2007). A new classification of pore sizes, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 57-62.
- Mishra, S. K., y Panda, D. (2005). Studies on the adsorption of Brij-35 and CTAB at the coal-water interface. *Journal of colloid and interface science*, 283(2), 294-9.
- Naik, K., Reddy, P. y Misra, V. (2004). Optimization of coal flotation using statistical technique. *Fuel Processing Technology*, 85, 1473-1485.
- Ndikubwimana, T., Zeng, X., He, N., Xiao, Z., Xie, Y., Chang, J.-S. y Lu, Y. (2015). Microalgae biomass harvesting by bioflocculation-interpretation by classical DLVO theory. *Biochemical Engineering Journal*, 101, 160-167.
- Peng, Y., Liang, L., Tan, J., Sha, J. y Xie, G. (2015). Effect of flotation reagent adsorption by different ultra-fine coal particles on coal flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 142, 17-21.
- Polat, M., Polat, H., Chander, S. (2003). Physical and chemical interactions in coal flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 72, 199-213.
- Raichur, A.M., Misra, M., Bukka, K., y Smith, R. W. (1996). Flocculation and flotation of coal by adhesion of hydrophobic *Mycobacterium phlei*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 13-24.
- Rincón, Y., García, C., Sarmiento, C., Rincón, C., y Mata, F. (2003). Predicción de las ecuaciones constitutivas para suspensiones de carbón-agua. *Ciencia*, 11(1), 77-86.
- Rong, R., y Hitchins, J. (1995). Preliminary study of correlations between fine coal characteristics and properties and their dewatering behaviour. *Minerals Engineering*, 8(3), 293-309.
- Seraji, M., Ghafoorian, N., y Bahramian, A. (2016). Investigation of microstructure and mechanical properties of novolac/silica and C/SiO₂/SiC aerogels using mercury porosimetry method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 435, 1-7.
- Sharma, P. (2001). Surface Studies Relevant to Microbial Adhesion and Bioflotation of Sulphide Minerals (tesis de doctorado). Luleå University of Technology, Luleå, Suecia.
- Shukla, S., Kukade, S., Mandal, S., y Kundu, G. (2008). Coal-oil-water multiphase fuel: Rheological behavior and prediction of optimum particle size. *Fuel*, 87(15-16), 3428-3432.
- Sis, H., y Birinci, M. (2009). Effect of nonionic and ionic surfactants on zeta potential and dispersion properties of carbon black powders. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 341(1-3),
- Vásquez, T., Botero, A., de Mesquita, L., y Torem, M. (2007). Biosorptive removal of Cd and Zn from liquid streams with a *Rhodococcus opacus* strain. *Minerals Engineering*, 20(9), 939-944.
- Vijayalakshmi, S. y Raichur, A. (2002). Bioflocculation of high-ash Indian coals using *Paenibacillus polymyxa*. *Int. J. Miner. Process*, 67, 199-210.
- Vijayalakshmi, S. y Raichur, A. (2003). The utility of *Bacillus subtilis* as a bioflocculant for fine coal. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 29(4), 265-275.
- Volesky, B. (2007). Biosorption and me. *Water research*, 41(18), 4017-29.
- Wang, J., Feng, L., Davidsson, S. y Höök, M. (2013). Chinese coal supply and future production outlooks. *Energy*, 60, 204-214.
- Yianato, J. (2007). Fluid flow and kinetic modelling in flotation related processes columns and Mechanically Agitated Cells-A Review. *Chemical Engineering Research and Design*, 85, 1592-1600



Pulsatrix perspicillata / Autor: Diego Alonso Rivera Vergara