

## **INFORME FINAL**

**CLAUDIO SUAREZ-AUTHIEVRE**

**MODELACIÓN Y SIMULACIÓN DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN DE MINERAL DE AU,  
OCUPANDO EL MÉTODO(A) DE CIANURACIÓN Y MÉTODO(B) DE TIOUREA. COMPARACIÓN  
TÉCNICA – ECONÓMICA ENTRE AMBOS MÉTODOS CONSIDERANDO LA INFLUENCIA DE  
LA FUERZA IÓNICA DEL SISTEMA Y ESPECIES ACUOSAS EXPECTANTES EN LA DINÁMICA  
DE LIXIVIACIÓN**

### **ÁREA DE DESARROLLO**

**INGENIERÍA QUÍMICA**

**UNIVERSIDAD TÉCNICA DE MACHALA**

**(UTMACH)**

### **PERIODO DE VINCULACIÓN**

**Periodo I:**

**11/11/2013 al 10/02/2014**

**Periodo II:**

**11/08/2014 al 10/11/2014**

**Periodo III:**

**23/02/2015 al 22/05/2015**

**Periodo IV:**

**11/09/2015 al 10/12/2015**

## Contenido

INTRODUCCIÓN.....	2
MARCO TEÓRICO.....	5
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	65
DELIMITACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.....	68
JUSTIFICACIÓN .....	71
OBJETIVO GENERAL.....	771
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	772
RESULTADOS OBTENIDOS .....	73
PAPER INDEXADO O ARTÍCULO CIENTÍFICO PUBLICADO .....	73
1.  CONTRIBUCIÓN AL PLAN DEL BUEN VIVIR.....	76
2.  DESCRIPCIÓN DE PRODUCTOS ALCANZADOS.....	77
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	84
LIMITACIONES .....	85
BIBLIOGRAFÍA.....	86
ANEXOS.....	88

# INFORME FINAL DE ACTIVIDADES

## INTRODUCCIÓN

La lixiviación con cianuro es el método más comúnmente utilizado para el procesamiento de minerales auríferos. Sin embargo este agente lixivante, además de presentar bastantes limitaciones respecto a minerales refractarios, los cuales normalmente son sometidos a pre-tratamientos muy costosos<sup>(1-4)</sup>, presenta problemáticas relacionadas con la elevada toxicidad ante la salud humana e impacto ambiental en los receptores ecológicos<sup>(5)</sup>. En este sentido, se ha buscado otros agentes alternativos de lixiviación<sup>(6-12)</sup>. Un ejemplo de lo anterior, es la lixiviación con Tiourea presentando uno de los avances más prometedores dentro de estas nuevas técnicas<sup>(13, 14)</sup>. Las estrictas regulaciones para la calidad del agua, protección medioambiental y restricciones a procesos con elevados niveles de agentes polutivos, podrían ser la razón para el eventual reemplazo gradual de procesamientos tóxicos.

Desde que Plaskin propuso por primera vez en 1941 el uso de la Tiourea como reemplazo del cianuro, considerables investigaciones han estado dirigidas hacia el uso de la Tiourea como un complejante alternativo del cianuro para lixiviación de oro por ser considerado un reactivo atóxico, fácilmente degradable y además presentar elevadas velocidades iniciales en torno al proceso de lixiviación de este tipo de minerales<sup>(13-14)</sup>. Como consecuencia de estos resultados, varias técnicas para recuperar oro a partir de estas soluciones han sido investigadas. Cementación con polvo de aluminio, carbón activado, intercambio iónico, y electrodeposición.

Sin embargo, a pesar de las ventajas que presenta la Tiourea respecto al cianuro como reactivo lixivante, este procedimiento requiere un control riguroso de los parámetros operacionales, para lograr la oxidación de Au en condiciones reversibles a Au soluble complejo, el cual representa el avance de la reacción de lixiviación. Esta reacción reversible se logra en potenciales cercanos a 430 mV respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE)<sup>(15)</sup>, usando agentes oxidantes adecuados, evitando de esta manera un consumo excesivo de Tiourea el cual podría inviabilizar económicamente el proceso.

Por otra parte, el rol central de la modelación de procesos en diseño y operación de plantas mineras es hoy en día ampliamente reconocido y aceptado<sup>(16-20)</sup>. De este modo, aunque la mayoría de los primeros modelos han sido de “estado estacionario”, más recientemente se ha enfatizado el desarrollo de modelos “dinámicos” que pueden ser utilizados para procesos con conductas variables y/o inestables en el tiempo. En efecto, hay un incremento en la tendencia hacia modelos de “alta fidelidad”, los cuales pueden predecir las trayectorias de variables claves que afectan la performance de proceso, seguridad y economía de los mismos<sup>(18)</sup>. Esta demanda por modelos substancialmente más precisos puede ser a menudo atribuida a la necesidad por generar mayor rentabilidad de proceso en el mínimo de tiempo, los cuales ya han sido objeto de

mejora gradual durante varias décadas. En otros casos, esta tendencia se genera desde estrictas restricciones ambientales, de seguridad y especificaciones de productos bajo las cuales muchos procesos mineros comúnmente operan.

La modelación de procesos siempre ha sido un importante componente de diseño, desde la síntesis conceptual del diagrama de flujo hasta el detallado de equipos de proceso especializado, tales como dispositivos de separación – reacción y el diseño de sus sistemas de control. Por otra parte, la modelación de alta fidelidad ha sido una alternativa factible para la descripción y control de procesos con enorme inercia en los cuales los tiempos de respuesta y la complejidad fenomenológica son una restricción en el momento de realizar cambios o innovación tendiente a mejoras de proceso o control del mismo. Ejemplo de esto, se verifica en los procesos mineros de Litio y Potasio desde salmueras de salares, donde el sistema de producción de salmuera concentrada posee extensos tiempos de residencia, operación completamente desarrollada en estado transiente y en el cual ocurren simultáneamente una serie de fenómenos físico – químicos que hacen extremadamente complicado el control y operación de este tipo de sistemas<sup>(21)</sup>. En estos casos, gran parte del control del proceso, dirección, mejoras e innovación del mismo es asistido por modelación y simulación. Otro ejemplo de este tipo de problemática, lo representan los sistemas de lixiviación en pilas, los cuales poseen una inercia apreciable, conducta altamente dinámica y fenomenología compleja, generando así la necesidad de establecer modelos de alto nivel predictivo para abordar temáticas tales como el diseño de pilas y/o reactores, cambios en la tecnología de agentes lixiviantes, manejo de variables de operación y control de proceso, los cuales afectarán directamente en ahorro de tiempo y costo.

El impacto de un modelo de esta índole que pueda reproducir virtualmente un proceso de esta magnitud, deriva en una serie de ventajas tales como:

- La optimización del proceso en tiempos muy cortos sin necesidad de introducir perturbaciones en el proceso industrial poniendo en riesgo parte o la totalidad de la producción.
- Diseño de proceso desde las etapas conceptuales hasta la ingeniería de detalle. Es posible tener diferentes niveles de complejidad en el modelo dependiendo de las necesidades.
- Ahorro en tiempo y dinero en definición de experimentos cruciales para cambios, modificación o mejoras tecnológicas locales o globales.
- En etapa de proyecto, es posible realizar evaluaciones económicas y estudios de factibilidad dependiendo de la precisión del modelo de proceso. Área de interés evaluación de proyectos.
- Modelar y simular puestas en marcha de proceso, operación en el horizonte económico del proyecto y cierre de planta.

- Es posible enfrentar problemáticas en las cuales los tiempos de residencia son muy extensos y las respuestas de estos procesos a muy largo plazo, en las cuales llevar a cabo experimentos o pilotajes resulten con un alto costo y extensos en tiempo.

En virtud de lo anterior, la modelación del proceso de lixiviación de oro, representa un reto tremendamente estimulante desde una visión científica – tecnológica, ya que este tipo de proceso posee una inercia enorme y simultáneamente una cantidad apreciable de fenómenos físico – químicos, de transporte de masa – energía – cantidad de momentum y al menos tres fases coexistiendo y reaccionando, lo cual le otorga una complejidad considerable al manejo y control en condiciones de posibles cambios o fluctuaciones del sistema ante los parámetros de entrada al proceso tal como, cambios en las leyes de mineral, tipo de mineral, tipo y cantidad de reactivos lixiviantes, concentración de impurezas, aglomeración del mineral, efectos ambientales, fuerza iónica, etc.

Por otra parte, la producción de Oro en el Ecuador es una de las actividades mineras más importantes en su tipo, sin embargo, esta presenta problemáticas medioambientales asociadas a la utilización de cianuro en la cadena productiva, lo cual otorga una relevancia especial en torno a este tema. Así, el desarrollo de un modelo predictivo de alta precisión para la lixiviación en tanque agitado que permita simular cambios tecnológicos en la operación de la misma, como por ejemplo la utilización de tiourea como agente lixivante, posibilita estudios comparativos técnico – económico respecto la cianuración a nivel PEA (preliminary economic assessment) entre ambos procesos u otras alternativas tecnológicas con cierta factibilidad, que permitirían la toma de decisiones de alto nivel que articulen la solución a problemáticas en torno a un cambio tecnológico tan relevante como este.

Por esta razón, se realizaron estudios de modelación de ambos procesos con corridas experimentales a escala de banco para validar los modelos y obtener parámetros de los mismos que permitan simular y comparar ambos procesos y evaluar viabilidad técnica de un proceso alternativo para la lixiviación de menas auríferas basado en Tiourea como reactivo lixivante. Del mismo modo, se consideró evaluar el proceso de lixiviación de Au en reactores agitados, adsorción en carbón y abatimiento de cianuro y tiourea en residuos industriales líquidos (RIL).

## MARCO TEÓRICO

### 1. PROCESAMIENTO DE MINERALES AURÍFEROS.

Los procesos del oro, pueden ser separados en diferentes tipos de operaciones unitarias que conforman el proceso global de tratamiento. De este modo, aunque estas operaciones no han sufrido cambios sustantivos desde la implementación de cianuro en la hidrometalurgia del oro, es posible observar una estructura general y básica en este tipo de tratamiento de minerales, tal como lo muestra la figura 1.

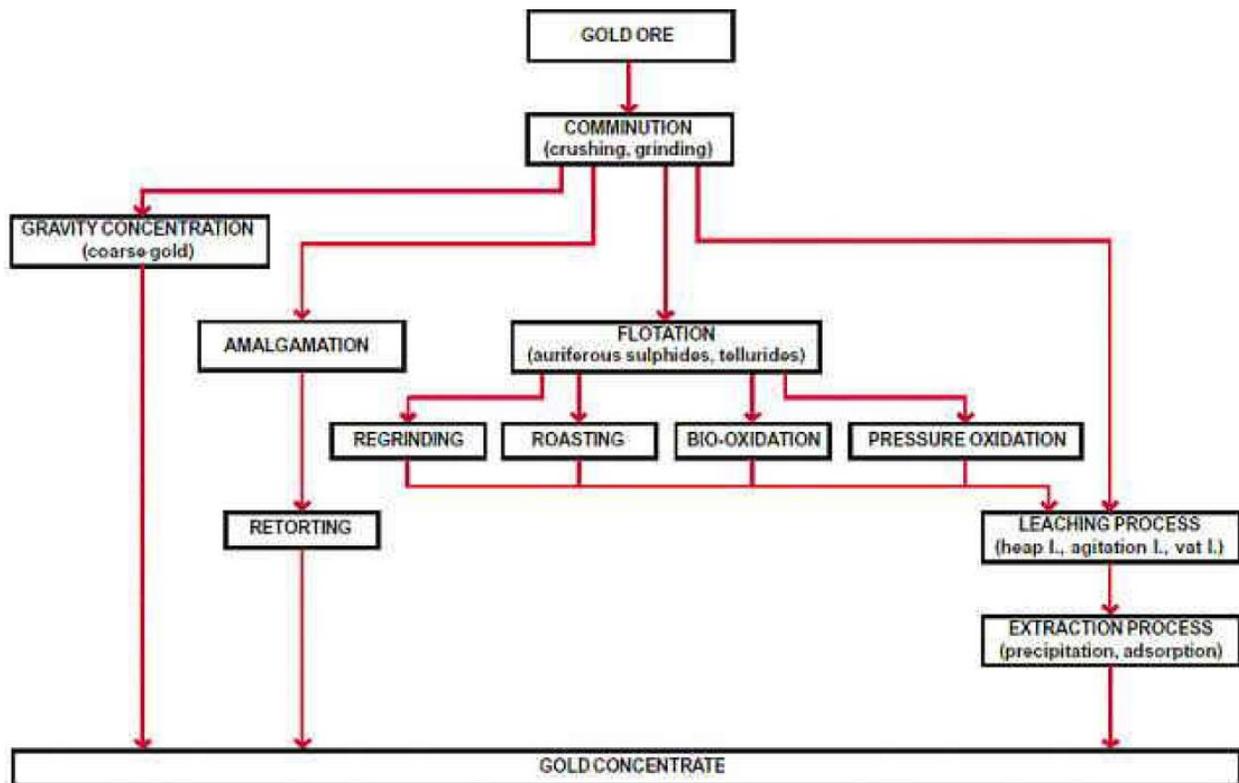


Figura 1. Diagrama de flujo básico para la recuperación de Oro.

En el caso de los minerales procesados en el Ecuador, la gran mayoría son tratados mediante procesos hidrometalúrgicos tales como lixiviación por agitación con cianuro en medio alcalino y flotación. En segundo lugar, el Oro es recuperado por métodos gravimétricos. Sin embargo, el tipo de tratamiento que se aplican a los diferentes tipos de minerales dependerá fuertemente de la naturaleza de la mena y la ley de los mismos tal como lo muestra la figura 2.

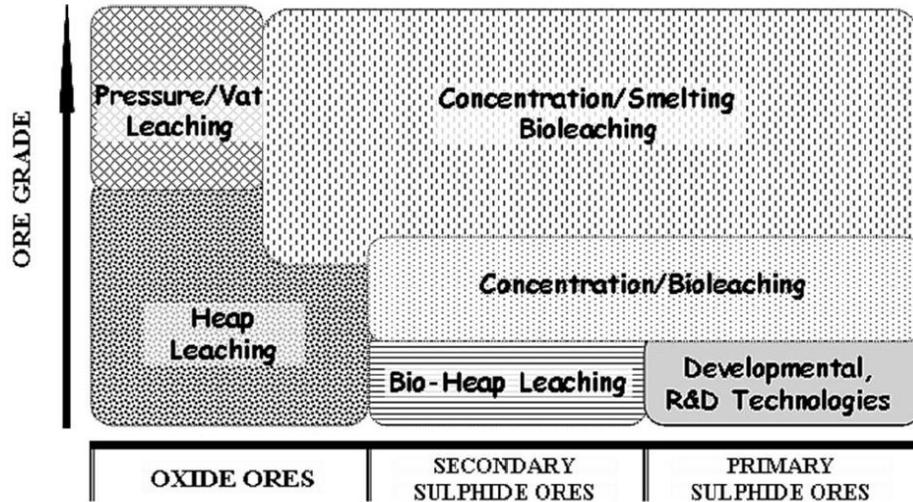


Figura 2. Tecnologías de procesamiento de Oro en función de la ley de Oro y tipo de mineral.

Por otra parte, la figura 3 muestra tipos de tratamiento comercialmente aplicables en función de las leyes de oro y del porcentaje de recuperación como oro lixiviable<sup>(23)</sup>.

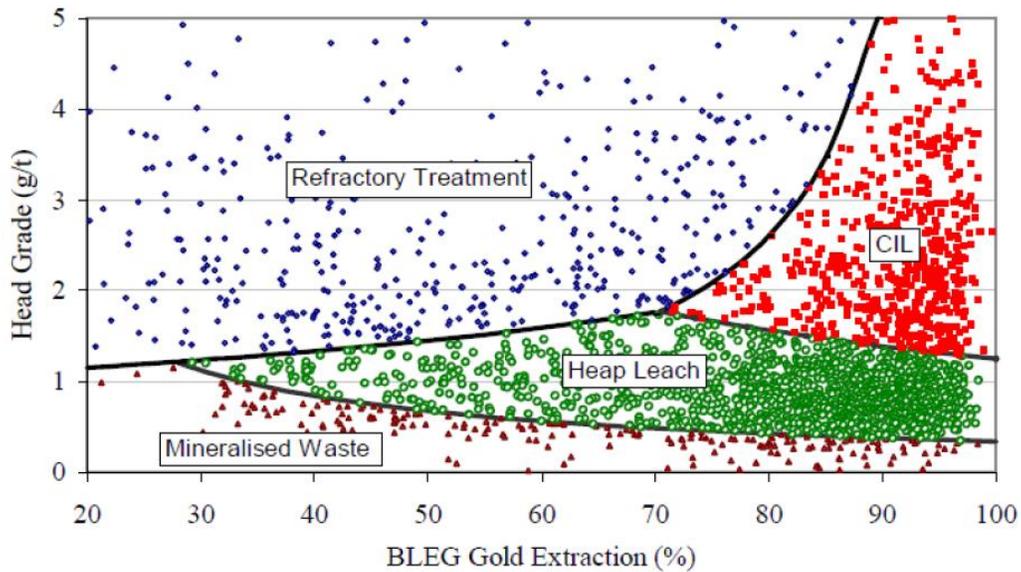


Figura 3. Tipos de procesos basados en la recuperación versus ley de mineral.

En esta figura, se evidencia que el tipo de mineral y ley es fundamental en el momento de aplicar un tratamiento hidrometalúrgico determinado para la recuperación comercial de Oro.

Los procesos comerciales comúnmente utilizados pueden ser desglosados en los siguientes<sup>(24)</sup>:

### **1.1. Amalgamación (con mercurio)**

La amalgamación es un proceso que se aplica para recuperar oro y plata nativa de materiales auríferos o argentíferos. El oro, la plata y varios otros metales y sus compuestos son capaces de alearse con el mercurio. Dichas aleaciones se conocen como amalgamas. La amalgamación en la minería aurífera sirve para recuperar el oro en forma de amalgama y así separarlo de los minerales acompañantes. La amalgama se forma por el contacto entre mercurio y oro en una pulpa con agua. El oro libre (nativo) en un tamaño de grano entre 20-50  $\mu\text{m}$  y 1-2mm es apropiado para la amalgamación. El oro grueso se puede recuperar fácilmente con métodos gravimétricos. En el proceso de amalgamación, el oro se disuelve mínimamente en el mercurio. La amalgama contiene generalmente partículas de oro superficialmente aleadas con el mercurio y ligadas entre sí por el mismo.

En principio, todo el oro libre y limpio (p. ej. No cubierto por óxidos de hierro) se amalgama. Sin embargo, frecuentemente el mineral bruto puede contener ciertos minerales acompañantes y/o impurezas con efectos negativos para el proceso de amalgamación. Algunos de tales problemas se describen a continuación:

- Los sulfuros de arsénico, antimonio y bismuto reaccionan con el mercurio, produciendo una pérdida significativa del mineral precioso y mercurio. En un ambiente oxidante (por ej. Con aguas ácidas de mina), también la pirrotina y en menor grado la pirita y calcopirita pueden tener un efecto negativo sobre la amalgamación. La adición dosificada de cal neutraliza parcialmente dichos efectos.
- Los lubricantes y las grasas son extremadamente problemáticos, porque se fijan al mercurio y tienden a atrapar sulfuros, talco, arcillas y otros minerales formando una sólida película de finas partículas. Adicionalmente, los lubricantes o grasas causan la flotación del oro, el cual es alejado del contacto con el mercurio. Tales factores, naturalmente bajan la recuperación del metal precioso en un proceso de amalgamación. Las medidas preventivas para evitar dichos factores negativos incluyen, añadir agentes limpiadores, algún detergente fuerte o la savia (“jugo”) de una planta; el objetivo de su uso es saponificar el aceite y la grasa.
- Los metales de aluminio, cobre, plomo, zinc pueden amalgamar, consumir y ensuciar el mercurio; dispersándose en forma de partículas finísimas bajo condiciones oxidantes.
- La baritina, el talco, la esteatita y otros silicatos hidratados de magnesio y aluminio también podrían interrumpir el proceso e incrementar las pérdidas de oro y mercurio.

Finalmente, la amalgama es sometida a un quemado directo al ambiente para eliminar el mercurio y dejar libre el oro.

## 1.2. Concentración gravimétrica (Separadores mecánicos)

Los métodos de separación gravimétrica se usan para tratar una gran variedad de minerales, que varían desde los sulfuros pesados como la galena (peso específico 7,5) hasta el carbón (peso específico 1,3), y tamaños de partículas en algunos casos por debajo de 50  $\mu\text{m}$ .

Las plantas de concentración gravimétrica tienen dos propósitos:

- Separación de acuerdo a una clasificación por tamaños, minerales de la misma densidad (clasificación).
- Separación de acuerdo a diferentes densidades de minerales de aproximadamente el mismo rango de tamaño (concentración).

La concentración gravimétrica separa minerales de diferentes densidades debido a un movimiento relativo debido a la gravedad y otras fuerzas, como la que ofrece al movimiento de un cuerpo un fluido viscoso, como el agua, aire, etc.

Para una separación efectiva es esencial que exista una marcada diferencia de densidades entre el mineral y la caja. Una idea del tipo de separación posible puede obtenerse de la relación:

$$S = \frac{D_h - D_f}{D_l - D_f} \quad (1)$$

Donde  $D_h$  es el peso específico del mineral pesado,  $D_l$  es el peso específico del mineral liviano, y  $D_f$  es el peso específico del medio fluido.

En términos generales, cuando el cociente es mayor que 2,5, ya sea positivo o negativo, la separación gravimétrica es fácil. Cuando este valor va decreciendo, la eficiencia de la separación también decrece, y por debajo de 1,25 la separación gravimétrica ya no es factible económicamente.

Los procesos gravimétricos son muy sensibles a la presencia de lamas, consiguientemente se debe evitar en lo posible la generación de finos (lamas).

Los equipos más conocidos de separación gravimétrica de oro son:

- **Jigs**.- son normalmente usado para concentrar material relativamente grueso y, si el material de alimentación es relativamente uniforme, entre 3 – 10 mm, no es difícil lograr una buena separación de minerales con un rango de pesos específicos estrecho en la alimentación (por

ejemplo fluorita, p.o e. 3,2, del cuarzo, p.o e. 2.7) y si la diferencia de pesos específicos es mayor la separación será mejor.

- **Canaletas.**- Son canaletas corrientes, champa lavador, canalón prefabricado, mesas rayadas, canoa. La inclinación de la canaleta según la forma de operación y tamaño de grano de la alimentación: 2 – 8° para pre concentración de alimentación de minerales pesados; alrededor de 14,8° para post lavado de concentrados clasificados con estrecho rango de tamaño de grano en ritmo de trabajo intermitente en Bolivia. Las canaletas pueden ser de 2 m de largo por 0,5 m de ancho por 0.5 m de profundidad. En Tailandia pueden ser más largas. Los champa lavadores son canaletas con piso de plantas de lodazales y que aumentan la capacidad de adhesión en el piso. También se usan las trancas en las canaletas, las cuales tienen diferentes secciones y cambian la velocidad del flujo de la pulpa, las partes livianas pasan y las partes pesadas se depositan tras las trancas y de esta manera se logra la concentración.
- **Conos.**- El cono Reichert, es un dispositivo de concentración por gravedad en húmedo diseñado para instalaciones de gran capacidad. Su principio de operación es el mismo que el de las canaletas descritas anteriormente, pero el flujo no está restringida o influenciada por las paredes laterales. Una unidad industrial consta de varios conos instalados uno sobre otro que conducen a una mejor recuperación. Estos conos se fabrican en fibra vidrio y vienen en estructuras de 6 m de alto. Los conos tienen un diámetro de 2 m y no se mueven.
- **Espirales.**- Los concentradores a espiral han encontrado muchas aplicaciones con buenos resultados. Se usan desde 1943. Tiene una forma semicircular. La pulpa debe ingresar con un 15 a 45% de sólidos y un tamaño entre 3 mm y 75 m en la parte superior del equipo.
- **Mesas Concentradoras.**- La mesa es una superficie plana ligeramente inclinada a la cual llega la pulpa con un 25 % de sólidos en peso por medio de un cajón alimentador. La mesa vibra longitudinalmente, usando una carrera adelante lento y un retorno rápido, el cual hace que las partículas de mineral se arrastre lentamente a lo largo de la mesa y paralela a la dirección de su movimiento.
- **Concentradores centrífugos.**- Los concentradores centrífugos constituyen la principal innovación realizada a los implementos de concentración gravimétrica de oro. En un tiempo muy corto, han ganado gran aceptación para la recuperación gravimétrica de oro en minas grandes; frecuentemente en los circuitos de molienda para separar oro libre y evitar sobre molienda y antes de plantas de cianuración o flotación para recuperar el oro grueso. También existen muchas aplicaciones en plantas industriales en la minería aurífera aluvial. Otra aplicación especial para los concentradores centrífugos es la recuperación del oro como un producto secundario, por ejemplo en canteras de grava. Todos los concentradores centrífugos operan con el mismo principio: básicamente, un recipiente que rota efectúa la separación gravitacional de la carga en un campo centrífugo. Los tipos de concentradores centrífugos más

utilizados están basados en el mismo principio pero difieren en su diseño técnico. Se encuentran los concentradores Knelson, Knudsen y Falcon.

### **1.3. Flotación (concentración hidrometalúrgica)**

En la flotación se aprovechan las diferentes características físico-químicas de la superficie de los minerales para el proceso de separación: algunos minerales en una pulpa de grano fino se vuelven hidrófobos añadiéndoles reactivos (colectores, activadores). El aire inyectado al tanque (celda de flotación) que contiene la pulpa lleva las partículas hidrófobas a la superficie, donde flotan en forma de espuma, y entonces se retira. Gracias a las variaciones de pH de la pulpa y a los reactivos adicionados, se puede recuperar selectivamente diferentes minerales.

La flotación se utiliza muy poco en la minería aurífera para sólo recuperar oro libre, y sí más a menudo para recuperar sulfuros auríferos junto con el oro liberado ("bulk flotation"). Existen diferentes tipos de celdas de flotación en uso, en las que se combina la agitación de la pulpa y su aireación. En varios casos, la flotación ha sido probada para separar el oro libre de concentrados de sulfuros, reemplazando la amalgamación. Esto funciona solamente para un tamaño limitado de granos, debido a que el oro más grueso, por su masa, no flota tan fácilmente. También es difícil hacer flotar las partículas ultra finas. Sin embargo, en un tamaño de grano apropiado (aproximadamente 100 a 20  $\mu\text{m}$ ), la separación del oro y sulfuros puede funcionar.

El uso de la flotación implica otros problemas ambientales, porque es necesario el uso de varios reactivos, especialmente cal, para el ajuste del pH, colectores (xantatos), espumantes y otros, como en el caso de una flotación selectiva de oro, donde se emplea cianuro o cromato para deprimir la pirita. Generalmente, las minas pequeñas no disponen de los conocimientos ni de los fondos de inversión necesarios para controlar eficientemente estos reactivos, que son después vaciados a los ríos. Además, el mismo proceso de flotación, por su complicado manejo (control de pH, dosificación de reactivos, tiempos de acondicionamiento, etc.), presupone un grado de conocimientos técnicos que rara vez se encuentra entre pequeños mineros. Por esto, el uso de la flotación queda restringido (con algunos excepciones) a la minería industrial.

Los parámetros usuales de operación en la flotación de piritas auríferas son: pH = 6-7, Molienda: 55% -200 Malla. Por otro lado, los reactivos más usados en la flotación de menas auríferas son: Xantato Amílico de Potasio y Aeropromter 404 como colectores; Teuton 100 como espumante;  $\text{NaCO}_3$  modificador de pH que sirve para separar sulfuros y dispersar lamas; Cal para deprimir oro si es lo que se desea;  $\text{CuSO}_4$  para activar la arsenopirita, es el más usado en la flotación de oro. Como depresor es más usado el silicato de sodio para deprimir cuarzo y silicatos.

#### 1.4. Pirometalurgia (fusión y refinación de minerales y concentrados de flotación)

La pirometalurgia es la rama de la metalurgia y de la electrometalurgia consistente en la obtención y refinación de los metales utilizando calor, como es en el caso de la fundición. La pirometalurgia es la técnica tradicional de extracción de metales. Permite obtener metales a partir de sus minerales o de sus concentrados por medio del calor. Se trata principalmente de extraer el metal del mineral, eliminar la ganga del mineral y purificar los metales. Históricamente, este procedimiento fue el primero en aparecer. Las operaciones se efectúan entre 950 y 1000°C. Una gran cantidad de metales tales como el hierro, níquel, estaño, cobre, oro y plata son obtenidos desde el mineral o su concentrado por medio de la pirometalurgia. La pirometalurgia es utilizada en mayor proporción porque es un proceso mucho más rápido, sin embargo, su desventaja es ser altamente contaminante para el ambiente.

#### 1.5. Lixiviación (cianuración directa, cianuración con adsorción en carbón y pilas de lixiviación)

La lixiviación es una operación unitaria que consiste en una extracción sólido líquido empleada para separar los constituyentes solubles de un sólido inerte con un solvente. El proceso completo de extracción suele comprender la recuperación por separado del solvente y del soluto.

La extracción sólido-líquido tiene gran importancia en un gran número de procesos industriales. En metalurgia en la extracción de: cobre con ácido sulfúrico, oro y plata con cianuro, etc.

Debido a que usualmente se utiliza cianuro como agente lixivante, se mencionará los cuatro métodos de lixiviación.

***Dump Leaching.***- Su campo de aplicación está enfocado a los minerales permeables a las soluciones lixiviantes debido que utilizan un sistema de percolación. Este método consiste en el amontonamiento del mineral tal como sale de la Mina, con la menor manipulación del material, se procesan en gran volumen (millones de toneladas) con camas de una altura de más de 80 metros, su sistema de riego es por goteo con soluciones cianuradas de bajísima concentración, los contenidos de oro en los minerales es bajo están alrededor de 1 gramo por tonelada de mineral.

***Heap Leaching.***- Este método es similar al Dump Leach, con la diferencia de que en este método, el mineral es previamente aglomerado. La analogía es el apilamiento o lo que es lo mismo formar pilas de mineral para ser rociadas por soluciones cianuradas por el sistema de goteo, aspersión o tipo ducha.

El volumen de material es menor que el Dump pero los contenidos de oro son mayores a 1 gramos por tonelada, lo que permite en la mayoría de las operaciones Heap una etapa de chancado a un tamaño de ¼ de pulgada al 100 %.

**Vat Leaching.**- El nombre del método está referido a que el mineral esta en un recipiente tipo Batea, entonces el Vat Leaching sería el acumulamiento de mineral en una batea o un equivalente que puede ser pozas de concreto o mantas transportables, en el que se agrega las soluciones cianuradas por INUNDACIÓN, las operaciones pueden ser de diverso tamaño, las leyes en oro deben justificar la molienda, previamente a los riegos de soluciones cianuradas, se realiza una aglomeración al material molido.

**Lixiviación por agitación.**- Es aplicable a minerales impermeables que requieren de una molienda fina para la máxima liberación de valores, y así obtener buenas recuperaciones en oro, si el oro es más expuesto a las soluciones cianuradas, mayor será su disolución del oro. La recuperación de oro de las soluciones “ricas” se realiza en dos formas: una es la del Carbón activado (CIP) y la otra técnica es la de precipitar con polvos de zinc ( Merrill Crowe).

## **1.6. Cianuro y otros agentes lixiviantes.**

Una reacción fisicoquímica en el cual se hallan involucradas una fase sólida y otra líquida se consuma en las cinco etapas siguientes:

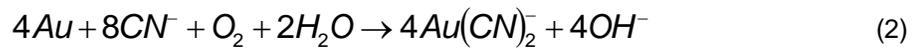
1. Difusión de los reactantes desde la solución hasta la interface sólido-líquido.
2. Adsorción de los reactantes en la superficie del sólido.
3. Reacción en la superficie.
4. Desorción de los productos de la reacción de la superficie del sólido.
5. Difusión de estos productos de la interface sólido-líquido a la solución.

En todos los casos donde el oro es sometido a un proceso de lixiviación, la disolución está regida por los principios electroquímicos de la Corrosión, en donde el mecanismo de reacción depende de cada sustancia lixivante.

### **1.6.1. Cianuro**

Dado que todo fenómeno de corrosión está basado en la formación de dos medias celdas de reacción, una catódica y otra anódica; la reducción del oxígeno sobre la superficie metálica en la

zona catódica va acompañada por la oxidación del oro en la zona anódica de acuerdo a las siguiente reacción:



La cianuración requiere de condiciones básicas y concentraciones de cianuro libre relativamente diluidas.

En valores de pH por debajo de 10, el cianuro se hidroliza lo que ocasiona mayor consumo por formación de gases HCN lo cual es altamente tóxico. En pH mayores de 12, la velocidad de cianuración se inhibe. El rango de pH recomendado está entre 10.5 y 11.5.

En lo que respecta a la concentración del cianuro libre en la solución la mayoría de especialistas coinciden en que los valores recomendados oscilan entre 0.05 y 0.1% de porcentaje en peso. Las concentraciones bajísimas de oro menores a 0.001% no disuelven el oro. Del mismo modo, a altas concentraciones de cianuro, por encima de 0.25% provocan la pasivación del oro por las reacciones colaterales con otros elementos que provocan la formación de películas sobre las partículas de metal.

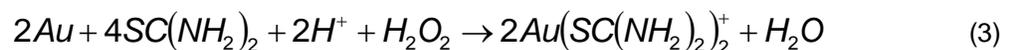
### 1.6.2. Tiourea

Tiene mayores ventajas que el cianuro sobre todo en minerales refractarios. Es el lixiviante alternativo que mayor atención ha recibido por parte de los investigadores interesados en la lixiviación de oro y plata. Este interés se debe sobre todo a dos factores: (1) Es mucho menos tóxica que el cianuro y (2) Altas tasas iniciales de disolución.

Las principales características inherentes del proceso son:

- Operación en medio ácido, pH entre 1.5 y 3.0
- Posibilidad de usar varios agentes oxidantes, entre ellos el peróxido de hidrógeno.
- La disolución de oro involucra la formación de un complejo catiónico a diferencia de la cianuración que es un complejo aniónico.

La lixiviación de minerales de oro con tiourea, se basa en la siguiente reacción de disolución:



Esta reacción utiliza tiourea (TU) como complejante de oro. El agente oxidante es  $H_2O_2$  en medio ácido sulfúrico. Una característica de esta reacción, es que debe ser llevada a cabo a pH ácido (bajo 4) y es fundamental el control del potencial, ya que potenciales más oxidantes que 450 mV respecto a SHE, TU reacciona con si misma y/o con el agente oxidante para formar una serie de productos oxidados, entre los cuales se encuentra el disulfuro de formamidina (FDS) (figura 4), lo cual genera consumos parásitos:

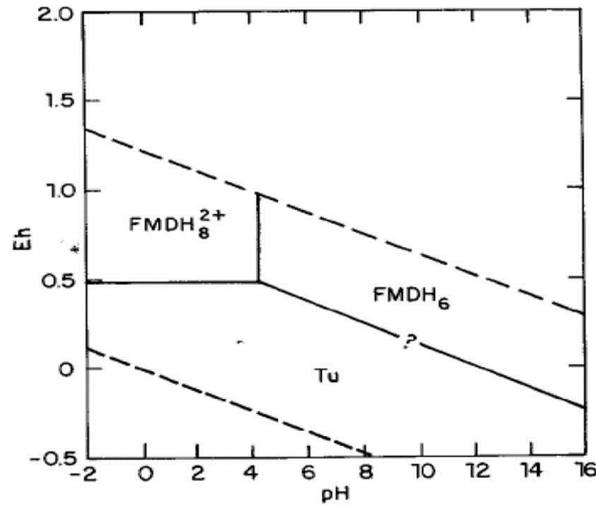


Figura 4. Diagrama E pH del sistema tiourea - H<sub>2</sub>O a 25 °C.

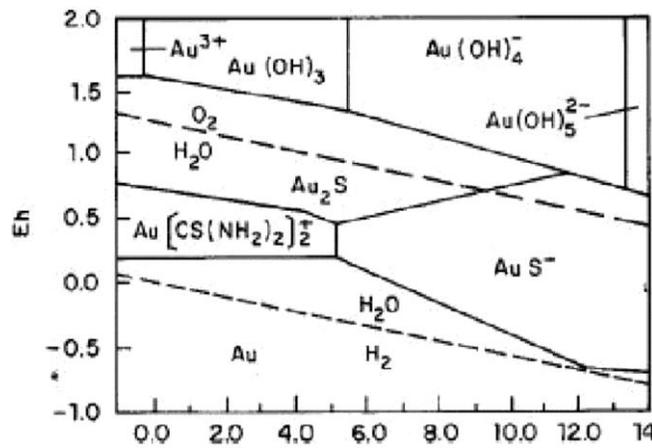


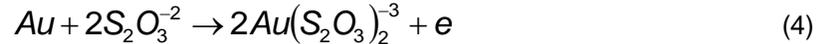
Figura 5. Diagrama E pH del sistema tiourea - H<sub>2</sub>O - Au a 25 °C.

La disolución de oro en presencia de TU, ocurre aproximadamente desde los 300 mV respecto al SHE (figura 5) por lo cual se recomienda un control estricto del potencial de la solución y pH para evitar reacción parásita de la tiourea.

### 1.6.3. Tiosulfato

La limitación principal de Tiosulfato parecería consistir en su aplicabilidad (la mayoría de pruebas han sido realizados en minerales tipo carbonáceos). Similar a la Tiourea, la reacción de lixiviación es muy sensible al potencial de pH y Redox. El Tiosulfato es también inherentemente metaestable y se descompone fácilmente a sulfato por una serie de especies de oxígeno – azufre (principalmente tetrionato) y sulfuros. Por consiguiente, su reutilización no parecería ser posible. Sin embargo, la oxidación (desintoxicación) a sulfato es posible, pero esto sería sumamente costoso ya que la demanda química de oxígeno sería considerable y los costos operativos aumentarían significativamente puesto que cuatro moles de oxígeno son requeridas por mol de Tiosulfato para obtener sulfato. El pH de operación varía entre 8 y 11.

La reacción de disolución del oro está dado por:



### 1.6.4. Tiocianato

Por mucho tiempo se ha sabido que el Tiocianato actúa como un lixiviante del oro. En los últimos años, se ha verificado que el Tiocianato puede lixiviar oro en el rango de pH de 1 – 3 en altas temperaturas (hasta 85 ° C). El bajo pH y las altas temperaturas indicarían que altos costos de capital serían requeridos para una planta de lixiviación.

Las temperaturas superiores también suponen que altos costos operativos serían requeridos comparado con la cianuración. La disponibilidad de Tiocianato también puede ser una restricción y si se tiene que desintoxicar el Tiocianato, se necesitaría una demanda considerable de oxígeno, lo cual incrementaría aun más los costos operativos.

## 2. Modelación de procesos

La habilidad de predecir y analizar las conductas dinámicas de plantas de procesamiento industrial es indispensable para la ingeniería de este tipo de sistemas. En efecto, la simulación dinámica es crucial para analizar cualquier proceso que es operado en condiciones no estacionarias. Un proceso operado en modos periódicos o batch es un ejemplo claro de conductas de procesos gobernados por condiciones dinámicas. Sin embargo, también es importante reconocer que incluso procesos que son convencionalmente considerados continuos rara vez operan en estado estacionario. Ejemplo de esto es posible verificar en comisionamiento, puesta en marcha, detenciones de planta, mantenimiento, acumulación de inventario, sobreproducción, etc.

Las aplicaciones tradicionales “off-line”, se han ocupado de selección y diseño de sistemas de control regulatorio ayudando a la identificación de inestabilidad dinámica, predicción de potenciales situaciones riesgosas y procedimientos de operación óptimas conducentes a una performance aceptable de procesos seguros. Por otra parte, la simulación dinámica puede ayudar también a la síntesis y validación segura de procedimientos económicos óptimos. Del mismo modo, las aplicaciones “on-line” incluyen modelos predictivos de control, monitoreo de procesos, estimación y predicción.

Las operaciones seguras y amigables ambientalmente, se están volviendo cada vez más importantes como tema de discusión producto de presiones en los legisladores y opinión pública. La contribución de los modelos dinámicos en temas relativos a procesos de alta calidad y performance esta incrementándose producto de restricciones a las cuales se están viendo forzadas las compañías en su forma de operar. Otro tema relevante en este campo es el entrenamiento de operarios e ingenieros y evaluación de proyectos de inversión asistidos por herramientas precisas de simulación.

En esta investigación se evaluaron los modelos de operación de planta de beneficio de Au, en los cuales se consideró específicamente tres operaciones fundamentales: lixiviación en tanques agitados (proceso CIP), adsorción y tratamiento de residuos industriales líquidos (RIL).

## **2.1. Modelos de tratamiento de sólidos en fase fluida. Lixiviación.**

La lixiviación corresponde a un proceso de disolución de un material sólido en un medio fluido. El material sólido puede ser un mineral que contiene metales de interés comercial que deben ser extraídos de la matriz mineralógica, para luego concentrarlos y convertirlos en materiales con valor agregado. En este contexto, la lixiviación es una reacción heterogénea líquido – sólido en el cual la velocidad de reacción debe ser tratada, desarrollada e investigada a través de modelos de comportamiento cinético para sólidos en contacto con fluidos para una condición no catalizada.

Existe una gran variedad de modelos cinéticos para estos casos, sin embargo, los que mejor representan de manera sencilla esta situación son dos<sup>(25, 26)</sup>:

### **2.1.1. Modelo de núcleo sin reaccionar para partículas de tamaño constante.**

Este modelo fue primeramente desarrollado por Yagi y Kunii (1955), considerando que durante la reacción se presentan sucesivamente las cinco etapas siguientes:

Etapa 1. Difusión externa del reactivo L hasta la superficie del sólido a través de la película Líquida que le rodea.

Etapa 2. Penetración y difusión interna de L, a través de la capa de ceniza hasta la superficie del núcleo que no ha reaccionado o superficie de reacción.

Etapa 3. Reacción del reactivo L con el sólido en la superficie de reacción.

Etapa 4. Difusión interna de los productos formados a través de la capa de cenizas hacia la superficie exterior del sólido.

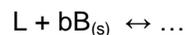
Etapa 5. Difusión externa de los productos de reacción a través de la capa líquida hacia el seno del fluido.

Es frecuente que no se presente alguna de estas etapas; por ejemplo, si no se forman productos o si la reacción es irreversible, las etapas 4 y 5 no contribuyen directamente a la resistencia a la reacción. Por otra parte, las resistencias de las distintas etapas suelen ser muy diferentes; en tales casos se ha de tener en cuenta que la etapa que presente mayor resistencia constituye la etapa controlante de la velocidad.

A continuación, se presentan las posibles resistencias a la cinética de la reacción:

#### 2.1.1.1. La difusión externa como etapa controlante.

Cuando la etapa controlante es la resistencia de la difusión externa (equivalente a la de una película líquida), el perfil de concentración del reactivo L en fase gaseosa será el representado en la figura 6. Se observa aquí que no existe reactivo en la superficie; por lo tanto, el potencial de concentración  $C_L - C_{L_s}$  es constante durante el transcurso de la reacción. Como es conveniente deducir las ecuaciones cinéticas basándose en la superficie disponible, se efectuarán los cálculos con referencia a la superficie exterior constante de la partícula,  $S_{ext}$ . Por otra parte, la reacción de lixiviación vendrá dada por:



Y la velocidad de consumo de L (lixiviante) vendrá dado por:

$$-r_L = k_p \cdot (C_{L\_sol} - C_{L\_sup}) = k_p \cdot C_{L\_sol} \quad (\text{mol/s} \cdot \text{m}^2) \quad (5)$$

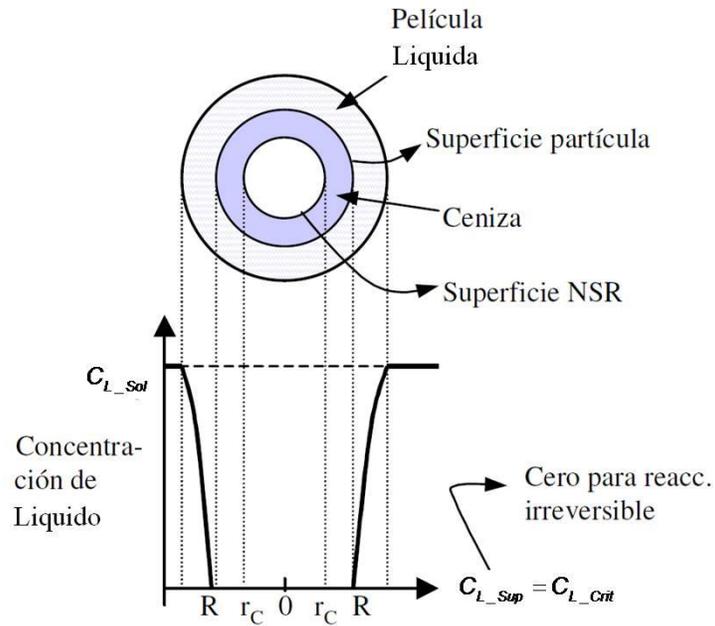


Figura 6. Representación de la partícula – reactivo, cuando la difusión a través de la película líquida es la resistencia controlante.

Donde  $k_p$ ,  $C_L$  y  $C_{Ls}$  es el coeficiente de transferencia de masa en la película fluida, la concentración del reactivo L en el seno de la solución y concentración de L en la superficie del núcleo sin reaccionar, respectivamente.

Para la variación de moles de L, se puede escribir:

$$-r_L = -\frac{dN_L/dt}{S_{ex}} \quad (6)$$

Donde  $N_L$  representa los moles de L. Por tanto:

$$-\frac{dN_L}{dt} = k_p \cdot C_L \cdot S_{ex} = k_p \cdot C_L \cdot 4\pi R^2 \quad (7)$$

Si se designa por  $\rho_B$  a la densidad molar de B en el sólido y por V el volumen de una partícula, la cantidad de B presente en una partícula es:

$$N_B = \rho_B \cdot V = \left( \frac{\text{kmoles de B}}{\text{m}^3 \text{ solido}} \right) \cdot (\text{m}^3 \text{ solido}) \quad (8)$$

La relación entre los moles de L y de B es:

$$dN_B = b \cdot dN_L = \rho_B \cdot dV = \rho_B \cdot d\left(\frac{4}{3}\pi \cdot r_c^3\right) = \rho_B \cdot 4\pi \cdot r_c^2 \cdot dr_c \quad (9)$$

Utilizando (9) y (7) es fácil llegar a una expresión entre el tiempo y el radio del núcleo sin reaccionar, es decir:

$$-\frac{\rho_B}{R^2} \cdot \int_R^{r_c} r_c^2 dr_c = b \cdot k_p \cdot C_L \cdot \int_0^t dt$$

O

$$t = \frac{\rho_B \cdot R}{3b \cdot k_p \cdot C_L} \cdot \left[1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3\right]$$

Designando por t al tiempo necesario para la reacción completa de una partícula y haciendo  $r_c = 0$  en la ecuación anterior, resulta:

$$\boxed{\tau = \frac{\rho_B \cdot R}{3b \cdot k_p \cdot C_L}} \quad (10)$$

El radio del núcleo sin reaccionar en función del tiempo fraccional, referido a la conversión completa, se calcula combinando las ecs. (9) y (10), o sea:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (11)$$

que también puede escribirse en función de la conversión fraccional del sólido, recordando que:

$$X_B = \frac{N_B^0 - N_B}{N_B^0} = \frac{\rho_B \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 - \rho_B \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_c^3}{\rho_B \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (12)$$

Por tanto:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = X_B \quad (13)$$

### 2.1.1.2. La difusión a través de la capa de cenizas como etapa controlante

La figura 7 representa el caso en que la difusión a través de la ceniza controla la velocidad de reacción. Para deducir una expresión entre el tiempo y el radio, hay que llevar a cabo un análisis en dos etapas: primero se considera una partícula que ha reaccionado parcialmente, escribiendo las relaciones de flujo para este caso, y en segundo lugar aplicar este tipo de relación a todos los valores de  $r_c$  comprendidos entre  $R$  y  $0$ .

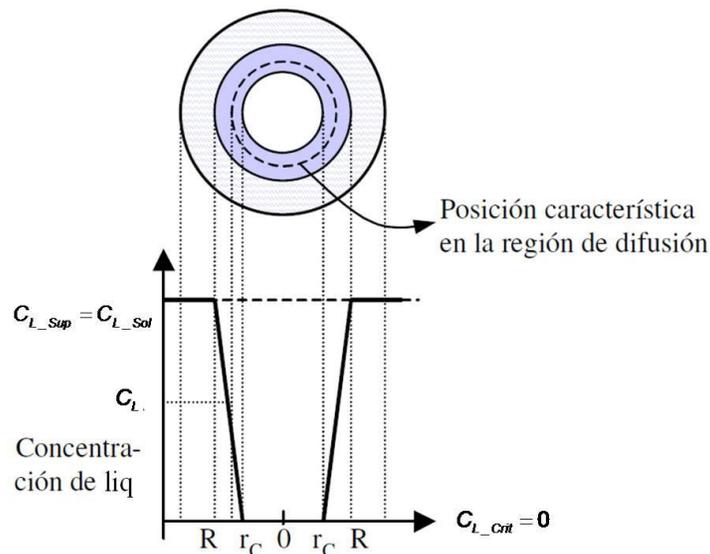


Figura 7. Representación de una partícula de reactivo en la que la etapa de difusión a través de la ceniza es la etapa controlante.

Se considerará una partícula que ha reaccionado parcialmente, como se representa en la figura 7. Tanto el reactante  $L$  como la superficie límite del núcleo que no ha reaccionado, se desplazarán hacia el centro de la partícula, pero la disminución del núcleo que no ha reaccionado es unas 1000 veces menor que la velocidad de desplazamiento de  $L$  hacia la zona sin reaccionar; la relación entre estas velocidades es aproximadamente igual a la relación entre las densidades del sólido y del líquido. Por consiguiente, en todo momento puede suponerse que el núcleo sin reaccionar permanece estacionario por lo que respecta al gradiente de concentración de  $L$  en la ceniza. Esta hipótesis de condiciones estacionarias para la difusión de  $L$  en cualquier instante y para cualquier radio del núcleo sin reaccionar, permite una gran simplificación en el planteamiento matemático

indicado a continuación. De acuerdo con esta hipótesis, la velocidad de reacción de L, en cualquier instante, viene dada por su velocidad de difusión hacia la superficie de reacción, es decir:

$$-\frac{dN_L}{dt} = 4\pi \cdot r^2 \cdot Q_L = 4\pi \cdot R^2 \cdot Q_{L\_Sol} = 4\pi \cdot r_C^2 \cdot Q_{L\_Sup} = cte \quad (14)$$

Por conveniencia, admitimos que el flujo de L a través de la capa de cenizas se expresa por la ley de interdifusión equimolecular de Fick. Aunque conducirían al mismo resultado otras expresiones de la difusión. Por consiguiente, recordando que tanto  $Q_L$  como  $dC_L/dr$  son positivo, se tiene:

$$Q_L = D_e \frac{dC_L}{dr} \quad (15)$$

donde  $D_e$  es el coeficiente de difusión efectiva del reactante L en la capa de cenizas. Frecuentemente resulta difícil asignar previamente un valor a esta magnitud, debido a que las propiedades de las cenizas (por ejemplo, sus características de sinterización) pueden variar sensiblemente a causa de pequeñas cantidades de impurezas en el sólido, y debido también a las variaciones en el entorno de las partículas. Combinando las ecs. (14) y (15), se obtiene para cualquier radio r:

$$-\frac{dN_L}{dt} = 4\pi \cdot r^2 \cdot D_e \frac{dC_L}{dr} \quad (16)$$

Integrando a lo largo de la capa de ceniza desde R hasta  $r_c$ , resulta:

$$-\frac{dN_L}{dt} \cdot \int_R^r \frac{dr}{r^2} = 4\pi \cdot D_e \int_{C_{L\_Sol}=C_{L\_Sup}}^{C_{L\_Crit}=0} dC_L$$

O

$$-\frac{dN_L}{dt} \cdot \left( \frac{1}{r_C} - \frac{1}{R} \right) = 4\pi \cdot D_e \cdot C_{L\_Sol} \quad (17)$$

Esta expresión representa las condiciones de una partícula reactante en cualquier momento.

En la segunda parte del análisis, se considerará la variación del tamaño del núcleo sin reaccionar con el tiempo. Para un determinado tamaño del núcleo sin reaccionar,  $dN_L/dt$ , es constante; sin embargo, a medida que el núcleo disminuye la capa de ceniza será mayor originando una

disminución de la velocidad de difusión de L. En consecuencia, la integración de la ec. (17) con respecto al tiempo y a otras variables, conducirá a las relaciones buscadas. Como esta ecuación cinética contiene tres variables: t,  $N_L$ , y  $r_c$ , ha de eliminarse una de ellas o ponerse en función de las otras dos antes de efectuar la integración. Del mismo modo que para la difusión en película, se expresa  $N_L$  en función de  $r_c$ ; esta relación viene dada por la ec. (9), que sustituida en la ec. (17), separando variables e integrando conduce a:

$$-\rho_B \int_{r_c=R}^{r_c} \left( \frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) \cdot r_c^2 dr_c = 4\pi \cdot D_e \cdot C_{L\_Sol} \cdot \int_0^t dt$$

O

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e C_{L\_Sol}} \left[ 1 - 3 \left( \frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left( \frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad (18)$$

El tiempo necesario para la conversión completa de una partícula se obtiene cuando  $r_c = 0$ , o sea:

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e C_{L\_Sol}} \quad (19)$$

El transcurso de la reacción, en función del tiempo necesario para la conversión completa, se calcula dividiendo la ec. (18) por la (19) o sea:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3 \left( \frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left( \frac{r_c}{R} \right)^3 \quad (20)$$

O

$$\boxed{\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)} \quad (21)$$

### 2.1.1.3. La reacción química como etapa controlante

En la figura 8 se representan los gradientes de concentración dentro de una partícula cuando la etapa controlante es la reacción química. Ello indica que la difusión externa y la interna a través de la capa de cenizas formada es muy rápida, pero también implica que no existe difusión interna a través del núcleo sin reaccionar.

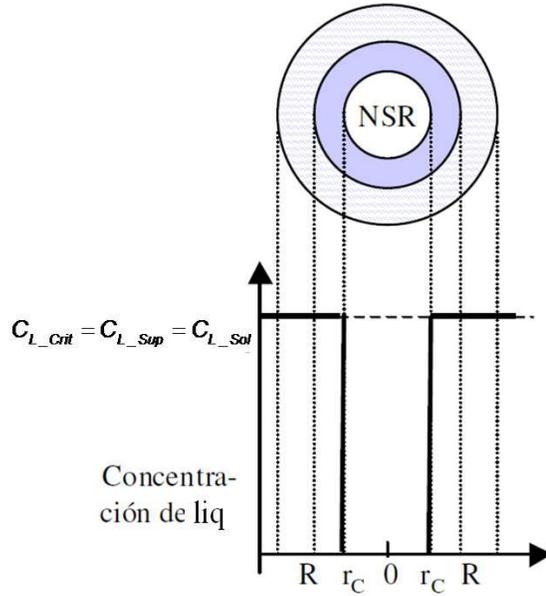


Figura 8. Representación de una partícula reactiva cuando la reacción química es la etapa controlante.

Como el transcurso de la reacción es independiente de la presencia de cualquier capa de ceniza, la cantidad de sustancia reactiva es proporcional a la superficie disponible del núcleo sin reaccionar. Las reacciones de este tipo suelen ser de orden cero respecto al reactivo sólido y de primer orden respecto al fluido. Por consiguiente, la velocidad de reacción, basada en la unidad de superficie del núcleo sin reaccionar resulta:

$$(-r_A) = -\frac{dN_L}{dt} \cdot \frac{1}{S_{ext}} = k \cdot C_{L\_Sol}^n \quad (22)$$

donde k es el coeficiente cinético y "n" es el orden de reacción para la transformación química en la superficie. Escribiendo NL en función de la disminución del radio, se obtiene:

$$-\frac{1}{4\pi \cdot r_C^2} \rho_B 4\pi \cdot r_C^2 \frac{dr_C}{dt} = -\rho_B \frac{dr_C}{dt} = b \cdot k \cdot C_{L\_Sol}^n \quad (23)$$

Que por integración se obtiene:

$$-\rho_B \int_R^{r_C} dr_C = b \cdot k \cdot C_{L\_Sol}^n \int_0^t dt \quad (24)$$

O

$$t = \frac{\rho_B}{b \cdot k \cdot C_{L\_Sol}^n} (R - r_c) \quad (25)$$

El tiempo necesario para la reacción completa se obtiene cuando  $r_c = 0$ , es decir:

$$\tau = \frac{\rho_B}{b \cdot k \cdot C_{L\_Sol}^n} \quad (26)$$

La disminución del radio o el aumento de la conversión fraccional de la partícula en función de  $\tau$  se calcula mediante la ecuación 12:

$$\boxed{\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}} \quad (27)$$

### 2.1.2. Velocidad de reacción para partículas esféricas de tamaño decreciente.

Cuando no hay formación de ceniza, como en la combustión del carbono puro en el aire, la partícula reaccionante disminuye de tamaño durante la reacción hasta su desaparición total. El proceso de modificación del radio de las partículas viene representada por la ecuación:

$$f(R) = \frac{dR}{dt} \quad (28)$$

siendo el modelo lineal el más sencillo de todos, en el que  $f(R)=\text{constante}$ . El caso de decrecimiento lineal es típico en procesos de disolución, sublimación o reacción Gas-Sólido. Por ejemplo, para las reacción:



cuya ecuación de la velocidad de la reacción, con la reacción química como etapa controlante, es:

$$-\frac{1}{S_{ext}} \cdot \frac{dN_L}{dt} = k \cdot C_L^n \quad (30)$$

Se puede obtener la relación entre la constante de decrecimiento ( $f(R)=q$ ) y la constante cinética:

$$q = \frac{b \cdot k \cdot C_L^n}{\rho_B} \quad (31)$$

Dada la simplicidad del modelo, es uno de los más usados.

Para una reacción de este tipo se consideran las tres etapas siguientes, que transcurren sucesivamente:

Etapas 1: Difusión externa del reactivo L desde el seno de la masa líquida hasta la superficie del sólido.

Etapas 2: Reacción en la superficie entre el reactivo L y el sólido.

Etapas 3: Difusión externa de los productos de reacción desde la superficie del sólido hasta el seno del líquido. Al no haber ceniza, ésta no puede ofrecer resistencia alguna.

Como en el caso de las partículas de tamaño constante, se va a analizar qué expresiones cinéticas se obtienen según la resistencia controlante.

#### 2.1.2.1. La difusión externa del reactivo A como etapa controlante

La resistencia externa en la superficie de una partícula depende de numerosos factores, tales como la velocidad relativa entre la partícula y el fluido, el tamaño de la partícula, y las propiedades del fluido. Estos factores han sido correlacionados para varios métodos de contacto sólido-fluido, tales como lechos de relleno, lechos fluidizados, y sólidos en caída libre. Por ejemplo, para sólidos en caída libre (reactor de flujo pistón vertical), Ranz y Marshall (1952) encontraron que:

$$\frac{k_C d_P y_{fA}}{D_e} = 2 + 0.6(Sc)^{1/3}(Re)^{1/2} = 2 + 0.6 \left( \frac{\mu}{\rho \cdot D_e} \right)^{1/3} \left( \frac{u \cdot d_P \cdot \rho}{\mu} \right)^{1/2} \quad (32)$$

$k_C$  coeficiente de transporte de materia (m/s)

$y_{fA}$  igual a 1 para difusión a través de un inerte

Durante la reacción las partículas disminuyen de tamaño, por consiguiente  $k_C$  también variará. En general  $k_C$  aumenta al aumentar la velocidad del líquido y al disminuir el tamaño de las partículas.

La ec. (32) muestra que:

$k_C$  es proporcional a  $(1/d_P)$  para  $d_P$  y  $u$  pequeños (33a)

$k_C$  es proporcional a  $(u/d_P)^{1/2}$  para  $d_P$  y  $u$  grandes (33b)

La ecuación 33a corresponde a partículas en régimen de la ley de Stokes (partículas pequeñas) y se obtiene a partir de la ec. 33b, puesto que en este caso el 2 es mucho mayor que el otro término en esta ecuación.

Como en el régimen de Stokes la ec. (33) se reduce a:

$$k_C = \frac{2D_e}{d_p \cdot y_{fA}} = \frac{D_e}{R \cdot y_{fA}} \quad (34)$$

La ecuación de diseño en este caso se obtiene sustituyendo el valor de  $k_C$  en la ecuación (8). En el caso de partículas de tamaño decreciente, la superficie a la que se refiere la velocidad de reacción va variando; cuando una partícula de tamaño inicial  $R_0$  se reduce con el tiempo hasta un tamaño  $R$ , la superficie exterior viene dada en cada momento por  $S_{ext}=4\pi R^2$ . Introduciéndolo en la ec. (8) se obtiene:

$$-\int_{R_0}^R R \cdot dR = \frac{b \cdot C_{L\_Sol} \cdot D_e}{\rho_B \cdot y_{fA}} \int_0^t dt \quad (35)$$

$$t = \frac{\rho_B \cdot y_{fA} \cdot R_0^2}{2 \cdot b \cdot C_{L\_Sol} \cdot D_e} \left[ 1 - \left( \frac{R}{R_0} \right)^2 \right] \quad (36)$$

El tiempo necesario para la desaparición completa de la partícula será:

$$\tau = \frac{\rho_B \cdot y_{fA} \cdot R_0^2}{2 \cdot b \cdot C_{L\_Sol} \cdot D_e} \quad (37)$$

y combinando estas expresiones resulta:

$$\boxed{\frac{t}{\tau} = 1 - \left( \frac{R}{R_0} \right)^2 = 1 - (1 - X_B)^{2/3}} \quad (38)$$

Esta relación entre el tamaño y el tiempo para partículas de tamaño decreciente en régimen de Stokes representan adecuadamente la combustión de pequeñas partículas de sólidos o de pequeñas gotas de líquidos. Para partículas de forma diferente, se pueden llevar a cabo estos razonamientos de forma análoga.

Puede observarse que la forma de la ecuación (38) va a depender de la ecuación que relacione el coeficiente individual  $k_c$  con el tamaño de la partícula. Para sistemas líquidos las ecuaciones podrían ser también válidas.

### 2.1.2.2. La reacción química como etapa controlante

Cuando la reacción química es la etapa controlante, el comportamiento es idéntico al de las partículas de tamaño constante, por lo que todos los razonamientos llevados a cabo en dicho apartado serán análogos.

### 2.1.3. Combinación de resistencias

En las expresiones anteriores se supone que solamente una resistencia controla el proceso de reacción global de la partícula. Sin embargo, la importancia relativa de cada una de las etapas, varían a medida que se efectúa la conversión. Por ejemplo, para una partícula de tamaño constante la resistencia de la difusión externa permanece constante, la resistencia a la reacción aumenta a medida que disminuye la superficie del núcleo que no ha reaccionado, mientras que la resistencia de la capa de cenizas no existe al principio (ya que no hay cenizas) y se hace cada vez más importante a medida que se va formando la capa de cenizas. Por lo tanto es lógico pensar que no sólo sea una de estas etapas sino una combinación en serie de las mismas la que provoquen la resistencia total. Combinando las ecuaciones referidas al tiempo, se puede demostrar que el tiempo necesario para alcanzar cualquier grado de conversión es igual a la suma de los tiempos necesarios, si cada resistencia actuara aislada:

$$t_{total} = t_{pelicula} + t_{ceniza} + t_{reaccion} \quad (39)$$

siempre que la difusión interna a través del núcleo sin reaccionar sea muy rápida. Analizándolo desde otro punto de vista pueden combinarse directamente las resistencias individuales, para cualquier grado determinado de conversión. Así, a partir de las ecuaciones (40), (41) y (42):

$$\text{Difusión externa} \quad -\frac{1}{S_{ext}} \cdot \frac{dN_B}{dt} = -\frac{r_C^2 \rho_B}{R^2} \cdot \frac{dr_C}{dt} = b \cdot k_C C_{L\_Sol} \quad (40)$$

$$\text{Difusión interna} \quad -\frac{dN_B}{dt} \cdot \left( \frac{1}{r_C} - \frac{1}{R} \right) = 4\pi \cdot b \cdot D_e \cdot C_{L\_Sol} \quad (41)$$

$$\text{Reacción} \quad -\frac{1}{4\pi \cdot r_C^2} \cdot \frac{dN_B}{dt} = b \cdot k \cdot C_{L\_Sol}^n \quad (42)$$

Reordenando y expresando las ecuaciones en función de la superficie externa, se obtiene:

$$-\frac{1}{S_{ext}} \cdot \frac{dN_B}{dt} = \frac{b \cdot C_{L\_Sol}}{\frac{1}{k_C}} = \frac{b \cdot C_{L\_Sol}}{\frac{R^2}{D_e} \cdot \left( \frac{1}{r_C} - \frac{1}{R} \right)} = \frac{b \cdot C_{L\_Sol}}{\frac{R^2}{k \cdot r_C^2}} = \frac{3b \cdot C_{L\_Sol}}{\frac{1}{k_C} + \frac{R^2}{D_e} \cdot \left( \frac{1}{r_C} - \frac{1}{R} \right) + \frac{R^2}{k \cdot r_C^2}} \quad (43)$$

De donde:

$$-\frac{1}{S_{ext}} \cdot \frac{dN_B}{dt} = \frac{3b \cdot C_{L\_Sol}}{\underbrace{\frac{r_C^2}{R^2 k_C}}_{\text{película}} + \underbrace{\frac{r_C(R-r_C)}{R \cdot D_e}}_{\text{ceniza}} + \underbrace{\frac{1}{k}}_{\text{reacción}}} \quad (44)$$

Como se ha comentado anteriormente la importancia relativa de las tres resistencias individuales varía a medida que aumenta la conversión o que disminuye  $r_C$ .

#### 2.1.4. Determinación de la etapa controlante de la velocidad

La determinación de la cinética y de las etapas controlantes de la velocidad en una reacción sólido-fluido, se efectúa siguiendo la conversión de las partículas sólidas y analizando la influencia de su tamaño y la temperatura en dicha conversión.

- Temperatura. En general, la etapa química depende mucho más de la temperatura que las etapas físicas. Por consiguiente, los resultados experimentales a distintas temperaturas permitirán distinguir fácilmente si la etapa controlante es la de difusión a través de la película gaseosa, a través de la ceniza, o si es la de reacción química.

- Tiempo. En las figuras 9 y 10 se representan la conversión progresiva de sólidos esféricos, cuando la etapa controlante es la de reacción química, de difusión en la película, o de difusión en la ceniza. Los resultados de las experiencias cinéticas para distintos períodos, comparados con estas curvas de predicción, indicarán cuál es la etapa controlante; sin embargo, la dispersión de los datos experimentales pueden enmascarar la verdadera etapa controlante, dado que existe muy poca diferencia entre los casos que la etapa controlante sea la reacción química o la difusión a través de la capa de cenizas.

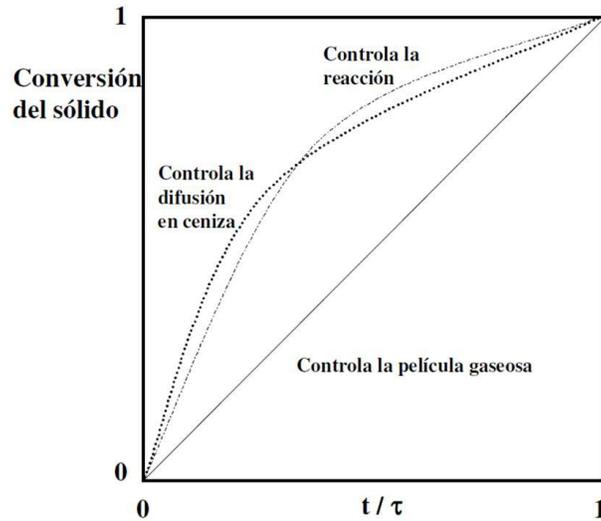


Figura 9. Transcurso de la reacción de una partícula esférica con el fluido de los alrededores en función del tiempo necesario para la conversión completa.

- Tamaño de la partícula. De las ecuaciones anteriores se deduce que el tiempo necesario para alcanzar la misma conversión fraccional, para partículas de tamaños diferentes pero constantes, viene dado por:

$t \propto R^{1.5 \text{ a } 2.5}$  cuando la etapa controlante es la de difusión en la película (el exponente disminuye al aumentar el módulo de Reynolds)

$t \propto R^2$  cuando la etapa controlante es la difusión a través de las cenizas

$t \propto R$  cuando la etapa química es la controlante

Por consiguiente, las experiencias cinéticas con diferentes tamaños de partículas permiten distinguir las reacciones en las que las etapas controlantes son las físicas o la química.

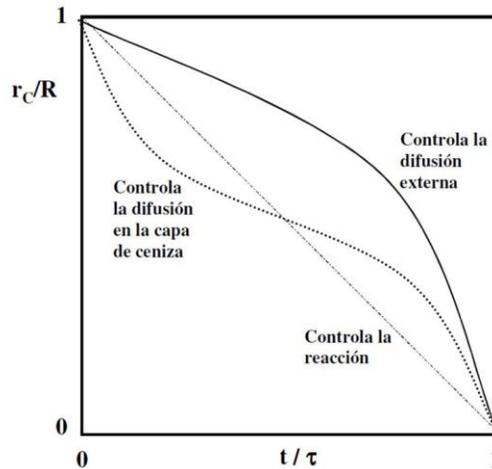


Figura 10. Transcurso de la reacción de una partícula esférica con el fluido de los alrededores en función del tiempo necesario para la conversión completa.

- Predicción de la resistencia de la película. La magnitud de la resistencia de la difusión externa puede estimarse a partir de relaciones adimensionales, como la ec. (32); por lo tanto, si la velocidad observada es aproximadamente igual a la calculada, ello indica que la resistencia controlante es la de la película fluida.

En la siguiente tabla se resumen los efectos de los tres tipos de limitación. Se ha incluido el efecto de la velocidad del fluido, que modificará la resistencia de la difusión externa.

**Tabla 1. Criterios de evaluación de control**

Tipo de limitación	Variación de la velocidad con:		
	Veloc. del gas	Tamaño de partícula	Temperatura
Difusión externa	$u^{0.5-0.8}$	$(d_p)^{-3/2}$	≈Lineal
Difusión interna	Independiente	$(d_p)^{-1}$	≈Lineal
Reacción en superficie	Independiente	Independiente	Exponencial

Otra forma de deducir el mecanismo o resistencia controlante es a través de las siguientes “pistas para deducir el mecanismo”. Si se realizan experimentos con concentración de gas constante, estas expresiones nos proporcionan valores que deben ser constantes durante los experimentos. Comprobando cuál de ellos es constante, se habrá deducido el mecanismo.

Control de la difusión externa:

Pista para deducir mecanismo cuando C es constante se tiene:

$$\left( \frac{3b \cdot k_c \cdot C_{L\_Sol}}{\rho_B} \right) = cte = \frac{R}{\tau} = \frac{R t}{t \tau} = \frac{R}{t} X_B$$

Control de la difusión interna:

Pista para deducir mecanismo cuando C es constante se tiene:

$$\left( \frac{6b \cdot D_e \cdot C_{L\_Sol}}{\rho_B} \right) = cte = \frac{R^2}{\tau} = \frac{R^2 t}{t \tau} = \frac{R^2}{t} \left( 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \right)$$

Control de la reacción química:

Pista para deducir mecanismo cuando C es constante se tiene:

$$\left( \frac{b \cdot D_e \cdot C_{L\_Sol}}{\rho_B} \right) = cte = \frac{R}{\tau} = \frac{R t}{t \tau} = \frac{R}{t} \left( 1 - (1 - X_B)^{1/3} \right)$$

## 2.2. Modelos cinéticos para adsorción de iones en carbón

### 2.2.1. Modelos cinéticos de adsorción semiempíricos<sup>(27)</sup>

La aplicación comercial del proceso CIP en la producción de oro, comienza en los años 70 cuando el precio del oro fue desregulado, resultando en un sustantivo incremento en el precio de este metal, desde \$US 35/oz en 1972 hasta llegar a un peak de \$US 850/oz en 1980. Este incremento en el precio del oro marcó el camino para significantes desarrollos tecnológicos e investigación en torno al procesamiento en este periodo.

El modelamiento matemático de los procesos CIP, también comienza en este periodo. Los primeros modelos eran básicamente empíricos. Adicionalmente, la naturaleza compleja de los procesos CIP limitó la habilidad de cálculo preciso respecto de la conducta de una planta real. Los primeros modelos, asumían flujo continuo de carbón y condiciones de operación existente en estado estable. Restricciones más realistas en la operación normal de un proceso de este estilo, puede llevarse a cabo con herramientas de simulación más sofisticadas que las primeras, en condición dinámica y con relativa facilidad. Esto último, ha permitido el desarrollo de modelos más

complejos aparejado del aumento en la tecnología de hardware y software con mayor poder de cálculo.

El modelamiento de la cinética de adsorción de las especies complejas de oro en carbón activado, involucra dos aproximaciones: análisis de partícula sólida y porosa. La primera está basada en la descripción de la velocidad global del proceso de adsorción y la segunda está basada en una descripción detallada de los mecanismos de difusión que ocurren en las inmediaciones de las partículas de carbón.

### 2.2.1.1. Análisis de partícula sólida.

El  $kn$  model fue uno de los primeros modelos desarrollados para describir la velocidad de adsorción de oro en carbón activado. Fue desarrollado por Fleming y colaboradores en 1980 y se muestra en la siguiente ecuación:

$$y - y_0 = k \cdot x_{ss} \cdot t^n \quad (45)$$

Donde  $y$  es la concentración de oro en el carbón [mg/kg] después del periodo de adsorción  $t$  [h],  $y_0$  es la concentración inicial de oro en carbón [mg/kg],  $x_{ss}$  es la concentración de estado estacionario de oro en solución [ppm],  $k$  y  $n$  son parámetros del modelo.

El modelo de Dixon fue desarrollado por Dixon, Cho y Pitt en 1978 y está dado por:

$$R = k_a \cdot x \cdot (y_e - y) - k_d \cdot y \quad (46)$$

Donde  $R$  es la velocidad de adsorción de oro por unidad de masa de carbón [mg/kg/h],  $x$  e  $y$  son el oro cargado en el carbón [mg/kg] y la concentración del oro en solución [ppm], respectivamente.  $y_e$  es el oro cargado en condición de equilibrio [mg/kg] y  $k_a$ ,  $k_d$  son las constantes de velocidad de adsorción y desorción.

Los modelos basados en las expresiones clásicas de la transferencia de masa ocasionada por difusión en película entre el bulk de fluido y la superficie del carbón, está dada por:

$$R = k_f \cdot A_C \cdot (x - x_e) \quad (47)$$

Donde  $A_c$  es el área superficial por unidad de masa [ $m^2/kg$ ],  $k_f$  coeficiente de transferencia de masa en el film [ $kg\ solución/m^2/h$ ], y  $x_e$  es la concentración de la solución [ppm].

Para completar el modelo de adsorción, isotermas de equilibrio son usadas para describir las relaciones de equilibrio entre  $x_e$  e  $y_e$ . Para lo anteriormente planteado, tres isotermas serán discutidas. Estas son: linear, Freundlich y Langmuir., las cuales son descritas a continuación:

$$y_e = A \cdot x_e \quad (48)$$

$$y_e = A \cdot (x_e)^b \quad (49)$$

$$\frac{1}{y_e} = \frac{1}{A} + \frac{b}{A \cdot x_e} \quad (50)$$

Donde A y B son los parámetros del modelo e  $y_e$  y  $x_e$  corresponden a oro cargado en el carbón y a la concentración de oro en la fase acuosa, ambos en condición de equilibrio.

Substituyendo las isotermas en la ecuación de velocidad (47), se obtiene lo siguiente:

$$R = A_c \cdot k_f \cdot \left( x - \frac{y}{A} \right) \quad (48)$$

$$R = A_c \cdot k_f \cdot \left( x - \left( \frac{y}{A} \right)^{1/b} \right) \quad (49)$$

$$R = A_c \cdot k_f \cdot \left( x - \frac{y \cdot b}{A - y} \right) \quad (50)$$

Donde A y B son los parámetros de las respectivas isotermas.

### 2.2.1.2. Comparación de modelos.

Existen algunas similitudes entre los modelos presentados en el punto anterior. Primero, el modelo de Dixon es muy similar al modelo de difusión en película cuando estos están basados en la isoterma de Langmuir e “y” es pequeña o cambia poco comparado con “A”.

Segundo, el modelo  $kn$  es similar al modelo de difusión en película con la isoterma lineal. Este modelo es también referido como modelo de Nicol por los trabajos de Nicol, Fleming y Cromberge. Puede ser escrito de la siguiente forma:

$$R = k_1 \cdot x - k_2 \cdot y \quad (51)$$

Donde  $k_1$  y  $k_2$  son constantes empíricas.

Si la ecuación anterior es integrada y se asume que la concentración de oro en solución es constante ( $x$ ) y que la reacción está lejos del equilibrio, luego el modelo tendrá la misma forma que el modelo  $kn$  con  $n = 1$ .

El modelo  $kn$ , uno de los primeros modelos de adsorción, tiene un número de limitaciones. Primero, los procesos de adsorción no operan en estado estacionario, sin embargo la solución de esta ecuación para la concentración es en estado estacionario. Para plantas en operación real la concentración no permanece constante, sino que fluctúa desde tanque a tanque y durante los periodos de transferencia de carbón. Segundo, los test llevados a cabo por Woollacott y colaboradores indican que el valor del parámetro  $k$  no es constante y puede variar entre tanque y tanque. Adicionalmente, el modelo  $kn$  tiene la variable tiempo en el modelo la cual debería ser evitada en el modelamiento de procesos continuos.

Estudios han encontrado que los modelos  $kn$  y difusión en película con isoterma lineal, son adecuados solamente para la primera hora de operación de adsorción en configuración Batch. Del mismo modo, sus parámetros han mostrado ser independientes e influenciados por el carbón cargado y la concentración de la solución. Aunque el modelo  $kn$  tiene sus limitaciones, ha aportado en la base de posteriores desarrollos de modelos más avanzados.

Woollacott ha reportado que los modelos de Dixon y difusión en película con isoterma de Freundlich o Langmuir pueden predecir razonablemente bien la conducta de adsorción si el sistema está lejos del equilibrio.

### 2.2.1.3. Desarrollo del modelo de simulación.

#### 2.2.1.3.1. Suposiciones del modelo.

Las suposiciones asumidas en el modelo de simulación son:

- No hay desorción de oro desde el carbón hacia la solución
- No hay pérdida de oro por carbón atricionado
- No hay ensuciamiento del carbón
- El carbón es homogéneo
- El % de sólidos es constante durante las simulaciones
- No ocurre lixiviación de la pulpa

#### 2.2.1.3.2. Ecuación de Modelos

Para construir los modelos de simulación, tres aspectos deberían ser considerados: la velocidad de adsorción, el mezclado de los tanques y el intercambio de masa entre y en los tanques. Woollacott consideró solo dos tipos de esos aspectos, la conducta físico química y la transferencia de masa en o entre tanques. En estricto rigor deberían considerarse los tres efectos mencionados, sin embargo, el mezclado en tanques considera desafíos adicionales en modelos y cálculo, lo cual hace restringe la implementación de este tipo de modelos al grado de precisión que se requiera en la simulación.

#### 2.2.1.3.3. Velocidad de adsorción

Dos ecuaciones serán utilizadas en los siguientes desarrollos de modelo cinético de adsorción de complejos de oro en carbón activo: la expresión clásica de transferencia de masa de difusión en película, descrita por Woollacott (1990); y el modelo de Dixon (1978). Ambas expresiones han mostrado ser satisfactorias para los procesos de adsorción. Las dos expresiones son descritas en las ecuaciones 52 y 53:

$$R = k_f \cdot A_c \cdot (x_{out} - x_e) \quad (52)$$

$$R = k_a \cdot x_{out} \cdot (y_e - y) - k_d \cdot y \quad (53)$$

Donde  $R$  es la velocidad de adsorción de oro en carbón [mg/kg/h],  $k_f$  es el coeficiente de transferencia de masa,  $A_c$  es el área de la película por unidad de masa de carbón,  $x_{out}$  e  $y$  son

la concentración de oro [ppm] y el oro cargado en el carbón [mg/kg],  $x_e$  e  $y_e$  son la concentración de equilibrio de oro en solución [ppm] y el oro adsorbido en carbón [mg/kg],  $k_a$  y  $k_d$  son las constantes de velocidad de adsorción y desorción del modelo de Dixon.

La velocidad de adsorción final es un híbrido de estas dos ecuaciones descritas anteriormente, tal como se muestra a continuación:

$$R = K_1 \cdot (x_{out} - x_e) \quad (54)$$

$$K_1 = K_2 \cdot y^{K_3} \quad (55)$$

Donde  $K_1$ ,  $K_2$  y  $K_3$  son constantes de velocidad de adsorción.

### 2.2.2. Modelo cinético de adsorción basado en difusión no lineal en capa límite<sup>(28-31)</sup>.

Al modelar la cinética de adsorción de Au en carbón activo durante sus primeras etapas, se puede asumir que la difusión a través de la interfase es el proceso controlante de la velocidad de global del proceso. En efecto, de acuerdo a la teoría de la capa límite, el gradiente de concentraciones a través de la interfase es lineal y el flujo másico puede ser expresado como:

$$J_A = k_f \cdot (C - C_S) \quad (56)$$

Donde  $k_f$  corresponde al coeficiente de difusión a través de la capa límite en m/s,  $C$  es la concentración de Au en solución en kg/m<sup>3</sup> y  $C_S$  es la concentración de Au en la interfase sólido – líquido. A partir de la ecuación (56) se puede plantear el balance de masa en un reactor batch para la especie en solución, tal como lo describe la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \text{acumulacion} &= E - S + \text{generacion} \\ V \cdot \frac{dC}{dt} &= 0 - 0 - \beta \cdot (J_A) \end{aligned} \quad (57)$$

Donde el factor  $\beta$  (m<sup>2</sup>) considera el área superficial total de las partículas de carbón de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\beta = \frac{V_T \cdot Area}{Volumen} = \frac{M}{\rho_P} \cdot \left( \frac{4 \cdot \pi \cdot r_P^2}{\left(\frac{4}{3}\right) \cdot \pi \cdot r_P^3} \right) \quad (58)$$

$$\beta = \frac{3 \cdot M}{\rho_P \cdot r_P}$$

Donde  $M$  es la masa de carbón en kg,  $\rho_P$  es la densidad aparente del carbón en (kg/m<sup>3</sup>) y  $r_P$  es el radio promedio de partícula en (m).

Adicionalmente se asume un equilibrio entre la concentración de Au en la interfase  $C_S$  y la concentración de Au (Q) en las partículas de carbón. Varios estudios han verificado que este equilibrio puede ser descrito por la isoterma de Freundlich:

$$Q = A \cdot C_S^\gamma \quad (58)$$

Donde A y  $\gamma$  son la constante y el exponente de Freundlich, respectivamente. La unidades de A son:

$$A \left( m^3 / kg \text{ de carbon} \right) \quad \text{cuando} \quad \gamma = 1$$

$$A \left( \frac{(m^3)^\gamma \cdot (kg Au)^{1-\gamma}}{kg \text{ carbon}} \right) \quad \text{cuando} \quad \gamma \neq 1$$

La adsorción Q (kg Au/Kg Carbón) también se define por un balance de masa, como la diferencia entre la concentración inicial y la residual al tiempo t, es decir:

$$Q = \left( \frac{V}{M} \right) \cdot (C_0 - C(t)) \quad (58)$$

La combinación del balance de masa y la relación de equilibrio de Freundlich genera la siguiente ecuación no lineal:

$$\frac{dC(t)}{dt} = -\frac{\beta \cdot k_f}{V} \cdot \left[ C(t) - \left( \frac{V \cdot (C_0 - C(t))}{M \cdot A} \right)^\frac{1}{\gamma} \right] \quad (59)$$

La aplicación del modelo requiere la determinación previa de los parámetros  $b$ ,  $A$ ,  $C_0$ ,  $k_f$ ,  $\gamma$  y la escala de tiempo adecuada para determinar el perfil de concentración. De acuerdo al modelo, el único parámetro que constituye un grado de libertad es la constante de difusión  $k_f$ , el cual puede ser aproximado para minimizar la suma del cuadrado de la diferencia entre los datos experimentales y la predicción del modelo. El valor de  $k_f$  deberá permanecer constante y dependiente de la velocidad de agitación<sup>(32)</sup> (criterio de sherwood), mientras la adsorción esté controlada por difusión a través de la capa límite.

### 2.2.3. Modelo cinético de Van Deventer<sup>(33)</sup>.

Según lo planteado en este modelo, el carbón está dividido en una fracción  $\varepsilon$  que consiste en microporos y una fracción  $(1 - \varepsilon)$  que constituyen los macroporos; esta fracción se estima a partir de datos experimentales. El planteamiento de Van Deventer consiste en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias que toman en cuenta la difusión externa en la capa límite, la difusión Fickiana en la superficie de los macroporos y una expresión lineal que describe la difusión desde los macroporos a los microporos. La aproximación de la difusión en la superficie esférica mediante una expresión que incluye una fuerza impulsora cuadrática, hace posible la resolución del modelo sin recurrir a ecuaciones diferenciales parciales. El balance de masa para el Au en la fase líquida obedece a:

$$\frac{dC(t)}{dt} = -\frac{6 \cdot k_f \cdot M \cdot (1 - \varepsilon)}{d_p \cdot \rho_C} \cdot (C(t) - C_S) \quad (60)$$

mientras que el balance de masa en los macroporos y entre los macroporos y corresponde a:

$$\alpha \cdot \frac{\partial q_m}{\partial t} = \frac{\alpha \cdot D_m}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \cdot \frac{\partial q_m}{\partial r} \right) - k_m \cdot [q_m - q_b] \quad (61)$$

La ecuación diferencial parcial (60) puede ser aproximada a una ecuación diferencial ordinaria como

$$\alpha \cdot \frac{d\bar{q}_m}{dt} = \frac{60 \cdot \alpha \cdot D_m \cdot \Psi}{d_p^2} \cdot \left( \frac{q_s^2 - \bar{q}_m^2}{2 \cdot q_m} \right) - k_m \cdot [\bar{q}_m - \bar{q}_b] \quad (62)$$

Por otra parte, el balance de masa para la región de microporo está definida por la siguiente expresión:

$$(1-\alpha) \cdot \frac{d\bar{q}_b}{dt} = k_{mb} \cdot [\bar{q}_m - \bar{q}_b] \quad (63)$$

El balance de masa para la interfase sólido – líquido igualando los flujos superficiales genera:

$$(1-\varepsilon) \cdot k_f \cdot (C - C_s) = \frac{10 \cdot \alpha \cdot \rho_P \cdot D_m \cdot \Psi}{d_p} \cdot \left( \frac{q_s^2 - \bar{q}_m^2}{2 \cdot \bar{q}_m} \right) \quad (62)$$

La relación de equilibrio de Freundlich se verifica nuevamente en la forma de la ecuación 58. La definición de todas las variables utilizadas en este modelo se definen a continuación:

Símbolos:

$d_p(m)$	diámetro de partícula de carbón
$r_p(m)$	radio de partícula de carbón
$D_m(m^2/s)$	coeficiente de difusión superficial en macroporo
$k_f(m/s)$	coeficiente de transferencia de masa en película líquida
$k_{mb}(1/s)$	coeficiente de transferencia de masa en microporo
$\bar{q}(Kg/Kg)$	carga promedio en carbón
$r(m)$	radio variable
$t(s)$	tiempo
$M(kg)$	masa de carbón en base seca
$\alpha$	fracción de carga por macroporo
$\rho(kg/m^3)$	densidad

Sufijos:

$b$	microporos
$e$	equilibrio
$m$	macroporos
$0$	inicial

$p$	producto
S	interfase sólido – líquido

### 2.3. MODELOS CINÉTICOS EN FASE HOMOGENA<sup>(25-26)</sup>.

#### 2.3.1. Introducción

En las reacciones homogéneas, todas las sustancias reaccionantes se encuentran en una sola fase: gaseosa, líquida o sólida. Por otra parte, si la reacción está catalizada, el catalizador también ha de estar presente en la misma fase. Aunque la velocidad de reacción puede definirse de diversas formas, en los sistemas homogéneos se emplea casi exclusivamente la medida intensiva basada en la unidad de volumen de fluido reaccionante. De este modo, la velocidad de reacción con respecto a un componente cualquiera "A" se define como:

$$r_A = \frac{1}{V} \left( \frac{dN_A}{dt} \right) = \frac{\text{(moles de A aparecen por reacción)}}{\text{(unidad de volumen)(unidad de tiempo)}} \quad (63)$$

De acuerdo con esta definición, la velocidad será positiva si "A" aparece como producto, mientras que será negativa si "A" es un reactante que se está consumiendo; es decir,  $-r_A$  es la velocidad de desaparición del reactante.

Por lo tanto, es de esperar que el transcurso de este tipo de reacciones dependa de la composición de las sustancias en la fase considerada, así como de la temperatura y presión del sistema. No deben influir sobre la velocidad de las reacciones homogéneas: la forma del recipiente, las propiedades superficiales de los sólidos en contacto con la fase, y las características difusionales del fluido. Por consiguiente, la velocidad de reacción del componente "A", puede ser expresada como:

$$\begin{aligned} r_A &= f(\text{estado del sistema}) \\ &= f(\text{temperatura, presión, composición}) \end{aligned} \quad (64)$$

Estas variables: presión, temperatura y composición, son interdependientes, en el sentido de que la presión queda determinada dada la temperatura y la composición de la fase. En consecuencia:

$$r_A = f(\text{temperatura, composición}) \quad (65)$$

## 2.3.2. Factor dependiente de la concentración en la ecuación cinética

Para encontrar la relación entre la velocidad de reacción y la concentración, es imperativo distinguir los diversos tipos de reacciones; esta distinción se basa en la forma y en el número de las ecuaciones cinéticas utilizadas para describir el transcurso de la reacción. Como se considera el factor de la ecuación cinética que depende de la concentración, se hará la suposición que la temperatura del sistema permanece constante.

### 2.3.2.1. Reacciones simples y múltiples:

Cuando las sustancias reaccionan para formar productos, suele resultar sencillo decidir, por su estequiometría, si la reacción es simple o múltiple, sobre todo si se conoce la estequiometría a más de una temperatura.

Una reacción es simple cuando el transcurso de la misma se puede representar por una ecuación estequiométrica y una sola ecuación cinética.

Se tienen reacciones múltiples cuando para representar los cambios observados se necesita más de una ecuación estequiométrica, necesitándose entonces más de una expresión cinética para seguir las variaciones de la composición de cada uno de los componentes de la reacción.

### 2.3.2.2. Reacciones en serie



*Reacciones en paralelo*, que son de dos tipos:



y esquemas más complicados, como por ejemplo:



Aquí la reacción transcurre en paralelo con respecto a B y en serie con respecto a A, R y S.

### 2.3.2.3. Reacciones elementales y no elementales:

Considerando una reacción simple con ecuación estequiométrica

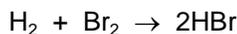


Si la hipótesis del mecanismo que controla la velocidad de reacción implica la colisión o interacción de una sola molécula de "A" con una sola molécula de "B", entonces el número de colisiones de las moléculas de "A" con "B" es proporcional a la velocidad de reacción. Como a una temperatura dada el número de colisiones es proporcional a la concentración de los reactantes en la mezcla, la velocidad de desaparición de "A" vendrá dada por:

$$-r_A = kC_A C_B \quad (66)$$

Este tipo de reacciones en que la ecuación cinética corresponde a una ecuación estequiométrica, se denominan *ecuaciones elementales*.

Cuando no hay correspondencia entre la ecuación estequiométrica y la ecuación cinética, las reacciones se denominan *no elementales*. Un ejemplo clásico de una reacción no elemental, es la que tiene lugar entre hidrógeno y bromo:



cuya ecuación cinética es:

$$r_{HBr} = \frac{k_1 C_{H_2} C_{Br_2}^{1/2}}{k_2 + C_{HBr}/C_{Br_2}} \quad (67)$$

Las reacciones no elementales se explican suponiendo que lo que se observa como reacción simple, es en realidad, el efecto global de una secuencia de reacciones elementales. El hecho de encontrar solamente una reacción simple en lugar de dos o más reacciones elementales,

se debe a que la cantidad de productos intermedios formados es despreciable y no puede detectarse.

#### 2.3.2.4. Molecularidad y orden de reacción:

La molecularidad de una reacción elemental es el número de moléculas que intervienen en la reacción, y se encontrado que puede valer uno, dos y, en ocasiones tres. La molecularidad se refiere solamente a una reacción elemental.

Frecuentemente, la ley de velocidad con que transcurre una reacción en la que intervienen las sustancias "A", "B", ..., "D" puede darse aproximadamente por una expresión del tipo siguiente:

$$r_A = kC_A^a C_B^b \cdots C_D^d, \quad a + b + \cdots + d = n \quad (68)$$

donde  $a, b, \dots, d$  no han de estar necesariamente relacionados con los coeficientes estequiométricos. El orden de reacción es el exponente a que están elevadas las concentraciones. De este modo, la reacción anterior es de:

orden  $a$  con respecto a A  
orden  $b$  con respecto a B  
orden global  $n$

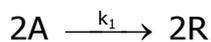
#### 2.3.2.4. Representación de la velocidad de reacción:

Para expresar una velocidad, en lugar de emplear la concentración es posible emplear cualquier otra magnitud proporcional a ella, por ejemplo las presiones parciales de los componentes, en cuyo caso:

$$r_A = kp_A^a p_B^b \cdots p_D^d \quad (69)$$

El orden es el mismo cualquiera sea la magnitud de la concentración; sin embargo, afectará al coeficiente cinético  $k$ .

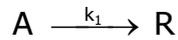
Por simplicidad, muchas veces las reacciones elementales se representan por una ecuación en la que se expresa simultáneamente la molecularidad y el coeficiente cinético. Por ejemplo:



representa una reacción bimolecular irreversible con coeficiente cinético de segundo orden  $k_1$ , de modo que la velocidad de reacción es:

$$-r_A = r_R = k_1 C_A^2 \quad (70)$$

no sería adecuado escribir la ecuación siguiente en la forma:



puesto que indicaría que la ecuación cinética sería:

$$-r_A = r_R = k_1 C_A \quad (71)$$

De este modo, es sumamente importante distinguir entre la ecuación que representa la reacción elemental y las múltiples representaciones de la estequiometría. En efecto, a veces es necesario especificar el componente a que está referido el coeficiente cinético; por ejemplo:



Si la velocidad se mide en función de "B", la ecuación cinética es:

$$-r_B = k_2' C_B C_D^2 \quad (72)$$

Si se refiere a "D", la ecuación cinética será:

$$-r_D = k_2'' C_B C_D^2 \quad (73)$$

y si se refiere al producto "T", resulta:

$$r_T = k_2''' C_B C_D^2 \quad (74)$$

De la estequiometría se deduce que:

$$-r_B = -\frac{1}{2} r_D = \frac{1}{3} r_T \quad (75)$$

entonces

$$k_2' = \frac{1}{2} k_2'' = \frac{1}{3} k_2''' \quad (76)$$

¿A cuál de estos tres valores de  $k_2$  está referida la ecuación anterior?. No se sabe, entonces para evitar dudas cuando la estequiometría contiene números diferentes de moléculas de los distintos componentes, se ha de indicar el componente a que está referida.

En resumen, para evitar confusión de la expresión de velocidad en forma condensada, se ha de escribir la ecuación estequiométrica seguida de la expresión completa de la velocidad, indicando las unidades del coeficiente cinético.

### 2.3.3. ANÁLISIS CINÉTICO DE REACTORES

#### 2.3.3.1. Definición de la velocidad de reacción.

Uno de los objetivos principales para el análisis de reactores es definir la expresión de velocidad de reacción, de modo que esta sea significativa y útil. Para ello se adoptará una serie de definiciones de velocidad de reacción relacionadas entre sí, empleando magnitudes intensivas y seleccionando un componente "i" para definir la velocidad en función de este componente. Si la velocidad de cambio en el número de moles de ese componente debido a la reacción es  $dN_i/dt$ , entonces la velocidad de reacción en sus diferentes formas se define de los modos siguientes:

Basada en unidad de volumen del fluido reactante:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles de } i \text{ formados}}{(\text{volumen de fluido})(\text{tiempo})} \quad (77)$$

Basada en unidad de masa de sólido en sistemas sólido – fluido:

$$r_i' = \frac{1}{W} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles de } i \text{ formados}}{(\text{masa de sólido})(\text{tiempo})} \quad (78)$$

Basada en unidad de superficie de interfase en los sistemas de dos fluidos, o basada en la unidad de superficie de sólido en los sistemas gas – sólido:

$$r_i'' = \frac{1}{S} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles de } i \text{ formados}}{(\text{Superficie})(\text{tiempo})} \quad (79)$$

Basada en unidad de volumen de sólido en sistemas gas – sólido:

$$r_i''' = \frac{1}{V_s} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles de } i \text{ formados}}{(\text{volumen de sólido de reactor})(\text{tiempo})} \quad (80)$$

Basada en unidad de volumen del reactor, si es diferente de la velocidad basada en la unidad de volumen de fluido:

$$r_i'''' = \frac{1}{V_r} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles de } i \text{ formados}}{(\text{volumen de reactor})(\text{tiempo})} \quad (81)$$

En los sistemas homogéneos el volumen del fluido en el reactor es casi siempre idéntico al volumen del reactor, y en estos casos no hay distinción entre  $V$  y  $V_r$ , empleándose indistintamente las ecuaciones 77 y 81. En los sistemas heterogéneos resultan aplicables todas las definiciones anteriores de la velocidad de reacción y la elección de la forma de la ecuación cinética empleada en cada caso particular es cuestión de conveniencia.

La velocidad de reacción es función del estado del sistema, es decir:

$$r_i = f(\text{estado del sistema})$$

La forma de esta relación funcional es independiente de la definición de la velocidad de reacción. Solamente cambia el coeficiente de proporcionalidad y sus dimensiones, según la definición de la velocidad de reacción.

A partir de las ecuaciones 77 a 81 estas definiciones intensivas de velocidad de reacción están relacionadas por:

$$Vr_i = Wr_i' = Sr_i'' = V_s r_i''' = V_r r_i'''' \quad (82)$$

### 2.3.3.2. Influencia de la temperatura en el coeficiente cinético a fuerza iónica constante.

#### 2.3.3.2.1. La ecuación de Arrhenius:

Para muchas reacciones y, en particular, para las reacciones elementales, la expresión de velocidad puede escribirse como producto de un factor dependiente de la composición:

$$r_i = f_1(\text{temperatura}) \times f_2(\text{composición}) = k \times f_2(\text{composición}) \quad (83)$$

Para la inmensa mayoría de estas reacciones se ha encontrado que el factor dependiente de la temperatura se ajusta a la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_o e^{-E/RT} \quad (84)$$

en la que  $k_o$  se denomina factor de frecuencia y  $E$  es la energía de activación de la reacción. Esta expresión se ajusta bien a los datos experimentales en un amplio intervalo de temperaturas y, desde diferentes puntos de vista, se considera como una primera aproximación adecuada para el estudio del efecto de la temperatura sobre la ecuación cinética.

#### 2.3.3.2.2. La termodinámica:

La influencia de la temperatura sobre la constante de equilibrio en reacciones elementales reversibles, tales como:



viene dada por la *ecuación de van't Hoff*,

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H_r}{RT^2} \quad (86)$$

Como para esta reacción  $K = K_C = [R]/[A] = k_1/k_2$ , es posible escribir la relación de *van't Hoff* en la forma:

$$\frac{d(\ln k_1)}{dT} - \frac{d(\ln k_2)}{dT} = \frac{\Delta H_r}{RT^2}$$

Aunque no sea necesariamente cierto, el hecho de que la diferencia de las derivadas sea igual a  $\Delta H_r / RT^2$  sugiere la posibilidad de que cada una de las derivadas pueda igualarse a un término de esta forma, o sea:

$$\frac{d(\ln k_1)}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} \quad \text{y} \quad \frac{d(\ln k_2)}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} \quad (87)$$

donde

$$E_1 - E_2 = \Delta H_r \quad (88)$$

Por otra parte, si se supone que los términos energéticos son independientes de la temperatura puede imaginarse la ecuación 87 para dar la ecuación 84 de la ley de Arrhenius.

### 2.3.3.2.3. Teoría de colisión

La velocidad de colisión entre las moléculas de un gas puede calcularse a partir de la teoría cinética de los gases. Para colisiones bimoleculares de moléculas A semejantes, resulta:

$$Z_{AA} = \sigma_A^2 n_A^2 \sqrt{\frac{4\pi kT}{M_A}} = \sigma_A^2 \frac{N^2}{10^6} \sqrt{\frac{4\pi kT}{M_A}} C_A^2$$

$$= \frac{\text{número de colisiones de A con A}}{(\text{seg})(\text{cm}^2)} \quad (89)$$

donde:

- $\sigma$  = diámetro de la molécula, cm
- $M$  = (masa molecular)/ $N$ , masa de una molécula, g.
- $N$  = número de Abogadro
- $C_A$  = concentración de A, mol/litro
- $n_A$  =  $NC_A / 10^3$ , número de moléculas de A/cm<sup>3</sup>
- $k$  =  $R/N$ , constante de Boltzmann.

Para las colisiones bimoleculares de moléculas diferentes en una mezcla de A B, la teoría cinética conduce a:

$$\begin{aligned}
Z_{AB} &= \left( \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 n_A n_B \sqrt{8\pi k T \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} \\
&= \left( \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \frac{N^2}{10^6} \sqrt{8\pi k T \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} C_A C_B
\end{aligned} \tag{90}$$

Si cada una de las colisiones entre las moléculas reactantes da lugar a la transformación de los reactantes en productos, estas expresiones dan la velocidad de reacción bimolecular. Generalmente la velocidad real es mucho más pequeña que la predicha, lo que indica que solamente una pequeña fracción de todas las colisiones da lugar a la reacción. De esto se deduce que sólo conducen a reacción, las colisiones más energéticas y violentas o más específicamente, aquellas colisiones cuyas energías sean superiores a una energía mínima  $E$ . De acuerdo con la *ley de Maxwell* de distribución de energías moleculares, la fracción de todas las colisiones bimoleculares entre moléculas cuya energía es superior al mínimo viene dada aproximadamente por:

$$e^{-E/RT}$$

siendo  $E \gg RT$ . Como se está considerando solamente colisiones energéticas, esta hipótesis es razonable; por consiguiente, la velocidad de reacción vendrá dada por

$$\begin{aligned}
-r_A &= -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k C_A C_B = \left( \begin{array}{l} \text{velocidad de} \\ \text{colisión, moles/Lseg} \end{array} \right) \left( \begin{array}{l} \text{fracción de colisiones} \\ \text{con energía mayor a } E \end{array} \right) \\
&= Z_{AB} \frac{10^3}{N} e^{-E/RT} \\
&= \left( \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \frac{N^2}{10^6} \sqrt{8\pi k T \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} e^{-E/RT} C_A C_B
\end{aligned} \tag{91}$$

Puede encontrarse una expresión similar para colisiones bimoleculares entre moléculas análogas. Para ambas (en realidad para todas las colisiones bimoleculares) se deduce de la ecuación 91 el efecto de la temperatura sobre el coeficiente cinético, resultando:

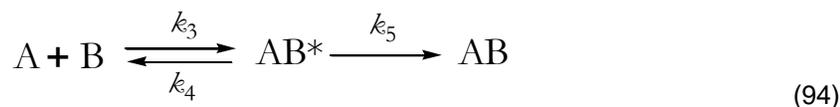
$$k \propto T^{1/2} e^{-E/RT} \tag{92}$$

### 2.3.3.2.4. Teoría del estado de transición

Una explicación más detallada de porqué los reactantes se transforman en productos, viene dada por la teoría del estado de transición. Según esta teoría, los reactantes se combinan para formar productos intermedios inestables denominados *complejos activados*, que después se descompondrán espontáneamente dando los productos. Supone también que, en todo momento, están en equilibrio las concentraciones de los reactantes con las del complejo activado y que la velocidad de descomposición del complejo es la misma para todas las reacciones. Esta velocidad dada por  $kT/h$ , siendo  $k$  la constante de Boltzmann y  $h$  la constante de Planck. Así, para la reacción elemental directa de la reacción reversible



se tiene el siguiente esquema básico:



con

$$K_C^* = \frac{k_3}{k_4} = \frac{[AB^*]}{[A][B]}$$

y

$$k_5 = \frac{kT}{h}$$

La velocidad de reacción directa observada es, por lo tanto

$$\begin{aligned} r_{AB,directa} &= \left( \begin{array}{l} \text{concentración del} \\ \text{complejo activado} \end{array} \right) \left( \begin{array}{l} \text{velocidad de descomposición} \\ \text{del complejo activado} \end{array} \right) \\ &= \frac{kT}{h} [AB^*] \\ &= \frac{kT}{h} K_C^* C_A C_B \end{aligned} \quad (95)$$

Expresando la constante de equilibrio del complejo activado en función de la energía libre normal:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* = -RT \ln K_C^*$$

o bien

$$K_C^* = e^{-\Delta G^*/RT} = e^{-\Delta H^*/RT + \Delta S^*/R} \quad (96)$$

la velocidad será:

$$r_{AB,directa} = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT} C_A C_B \quad (97)$$

Teóricamente tanto  $\Delta S^*$  como  $\Delta H^*$  varían muy poco con la temperatura. Entonces, de los tres factores que corresponden al coeficiente cinético en la ecuación anterior, el factor exponencial  $e^{\Delta S^*/R}$ , está mucho menos afectado por la temperatura que los otros dos y puede ser considerarlo constante. Por consiguiente, para las reacciones directa e inversa de la ecuación 93 se encuentra que:

$$\begin{aligned} k_1 &\propto T e^{-\Delta H_1^*/RT} \\ k_2 &\propto T e^{-\Delta H_2^*/RT} \end{aligned} \quad (98)$$

donde

$$\Delta H_1^* - \Delta H_2^* = \Delta H_r$$

Se tratará de relacionar  $\Delta H^*$  con la energía de activación  $E$  de Arrhenius. Aunque no puede deducirse, es posible definir una relación basada en argumentos de analogía termodinámica; así, para líquidos y para sólidos:

$$E = \Delta H^* + RT \quad (99)$$

y para gases

$$E = \Delta H^* - (\text{molecularidad} - 1)RT \quad (100)$$

Con estas definiciones la diferencia entre  $E$  y  $\Delta H^*$  es en todo caso pequeña (del orden de  $RT$ ); entonces, a partir de la teoría del estado de transición es posible predecir aproximadamente que

$$k \propto T e^{-E/RT} \quad (101)$$

### 2.3.3.2.5. Comparación entre las teorías de colisión y del estado de transición

Es interesante notar las diferencias entre las teorías de colisión y del estado de transición. Al considerar que A y B chocan y forman un producto intermedio inestable que después se descompone dando el producto, o sea



La teoría de la colisión considera que la velocidad está regida por el número de colisiones energéticas entre los reactantes, y prescinde de lo que le ocurre al producto intermedio inestable. Se supone simplemente que este producto intermedio se descompone bastante rápidamente en productos, de modo que no tiene influencia sobre la velocidad global del proceso. Por el contrario, la teoría del estado de transición considera que la velocidad de reacción está regida por la velocidad de descomposición del producto intermedio; se supone que la velocidad de formación del producto intermedio es tan rápida que en todo momento su concentración es la de equilibrio, prescindiendo del modo en que pueda formarse. En consecuencia, la teoría de la colisión considera que la primera etapa de la ecuación 94 es lenta, y es la que controla la velocidad, mientras que la teoría del estado de transición considera que la segunda etapa de la ecuación 102 y la concentración del complejo son los factores controlantes de la velocidad. En cierto modo, estas dos teorías se complementan.

### 2.3.3.2.6. Comparación de ambas teorías con la ecuación de Arrhenius

La expresión

$$\begin{aligned} k &\propto T^m e^{-E/RT} \\ &= k_0' T^m e^{-E/RT}, \quad 0 \leq m \leq 1 \end{aligned} \quad (103)$$

resume las predicciones de las versiones más sencillas de las distintas teorías sobre la variación del coeficiente cinético con la temperatura. Para versiones más complicadas  $m$  puede alcanzar valores de tres o cuatro. Ahora bien, como el término exponencial es mucho más sensible a la temperatura que el término  $T^m$ , la variación de  $k$  originada por el último está enmascarada, y en consecuencia resulta

$$k \propto e^{-E/RT}$$

$$= k_0 e^{-E/RT} \quad (104)$$

Es posible llegar a esta expresión por otro camino: tomando logaritmos en la ecuación 104 y diferenciando con respecto a  $T$  se encuentra la variación de  $k$  con la temperatura, dando:

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{m}{T} + \frac{E}{RT^2} = \frac{mRT + E}{RT^2}$$

Como  $mRT \ll E$  para la mayor parte de las reacciones estudiadas, es posible despreciar el término  $mRT$ , resultando:

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (105)$$

o bien

$$k \propto e^{-E/RT}$$

En consecuencia, la ecuación de Arrhenius constituye una buena aproximación para la dependencia de la temperatura, aplicable tanto a la teoría de transición como a la de colisión.

#### 2.3.4. Proyección de los factores cinéticos al análisis de reactores.

Hasta ahora se ha considerado la expresión matemática, denominada *ecuación cinética*, que describe el transcurso de una reacción química. La ecuación cinética para un reactante  $i$  es una magnitud intensiva y nos dice con que rapidez se forma o desaparece el componente  $i$  en un entorno dado en función de las condiciones allí existentes, o sea:

$$r_i = \frac{1}{V} \left( \frac{dN_i}{dt} \right)_{\text{por reacción}} = f(\text{condición en la región de } V)$$

es decir, la expresión cinética es diferencial.

Para el diseño de un reactor es necesario conocer el tamaño y el tipo de reactor, y las condiciones de operación más adecuadas para el fin propuesto. Como esto puede exigir que las condiciones en el reactor varíen con la posición y con el tiempo, es necesario efectuar la integración adecuada de la ecuación cinética para las condiciones de operación. Esta integración

puede presentar dificultades debido a que la temperatura y la composición del fluido reaccionante pueden variar de un punto a otro del reactor, dependiendo del carácter exotérmico o endotérmico de la reacción y de la velocidad de intercambio de calor con los alrededores. Por otra parte, las características geométricas del reactor determinan la trayectoria del fluido a través del mismo, y fijan las condiciones de mezclado que contribuyen diluir la alimentación y redistribuir la materia y el calor. Por consiguiente, ante antes de poder predecir el funcionamiento de un reactor hemos de tener en cuenta muchos factores, constituyendo el principal problema del diseño el conocimiento del modo más adecuado de tratar estos factores.

Los aparatos en los que se efectúan reacciones químicas comunes pueden ser de tres tipos generales: *discontinuos*, *de flujo estacionario*, y *de flujo no estacionario semicontinuos*. En el tipo semicontinuo se incluyen todos los reactores que no están comprendidos en los dos primeros.

El reactor discontinuo es sencillo y necesita un equipo experimental reducido; por lo tanto, es el ideal para estudios cinéticos de reacción a escala experimental. Industrialmente se emplea cuando se han de tratar pequeñas cantidades de sustancias. El reactor de flujo estacionario es el ideal para fines industriales cuando han de tratarse grandes cantidades de sustancias, y cuando la velocidad de reacción es bastante alta o muy alta.

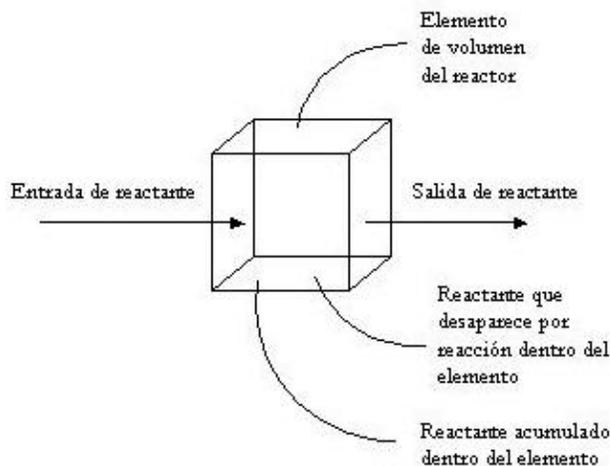


Figura 11. Balance de materia para un elemento de volumen del reactor.

Este tipo de reactor necesita un equipo experimental complicado; sin embargo, permite obtener un control extremadamente bueno de la calidad del producto. Como se podría esperar, este reactores emplea ampliamente en la industria del petróleo. El reactor semicontinuo es un sistema flexible pero más difícil de analizar que los otros dos tipos: ofrece un buen control de la velocidad de reacción debido a que ésta transcurre a medida que se añaden los reactantes. Este reactor tiene múltiples aplicaciones: desde su empleo para titulaciones en laboratorio, hasta su uso en los grandes hornos de solera plana para la obtención de aceros.

El punto de partida para el diseño, es un balance de materia referido a cualquier reactante (o producto). Por consiguiente, como se indica en la figura 11, se tiene:

$$\left( \begin{array}{c} \text{caudal de} \\ \text{entrada de} \\ \text{reactante en} \\ \text{el elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{caudal de} \\ \text{salida de} \\ \text{reactante} \\ \text{del elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} \text{caudal perdido de} \\ \text{reactante debido a} \\ \text{la reacción química} \\ \text{en el elemento de} \\ \text{volumen} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} \text{caudal de} \\ \text{acumulación} \\ \text{de reactante} \\ \text{en el elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right) \quad (106)$$

Cuando la composición en el reactor es uniforme (independiente de la posición), el balance de materia puede hacerse refiriéndolo a todo el reactor. Cuando la composición no es uniforme, el balance de materia ha de referirse a un elemento diferencial de volumen y después se efectuará la integración extendida a todo el reactor para las condiciones apropiadas de flujo y concentración. Para los diversos tipos de reactores esta ecuación se simplifica de uno u otro modo, y la expresión resultante, una vez integrada, da la ecuación básica de diseño para aquel tipo de unidad. Así, en el reactor discontinuo los dos primeros términos valen cero; en el reactor de flujo estacionario el cuarto término desaparece; y para el reactor semicontinuo se consideran los cuatro términos.

En las operaciones no isotérmicas ha de emplearse el balance calorífico junto con el de materia. Es decir, como se indica en la figura 12, se tiene:

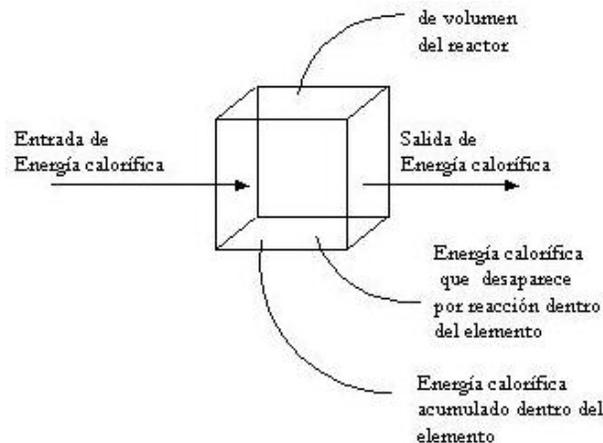


Figura 12. Balance energético para un elemento de volumen del reactor.

$$\left( \begin{array}{c} \text{flujo de} \\ \text{entrada de} \\ \text{energía ca-} \\ \text{lorífica al} \\ \text{elemento de} \\ \text{volumen} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{flujo de} \\ \text{salida de} \\ \text{energía ca-} \\ \text{lorífica del} \\ \text{elemento de} \\ \text{volumen} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} \text{desaparición} \\ \text{de energía} \\ \text{calorífica por} \\ \text{reacción en} \\ \text{el elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} \text{acumulación} \\ \text{de energía} \\ \text{calorífica en} \\ \text{el elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right) \quad (107)$$

También aquí este balance puede referirse a un elemento de volumen diferencial del reactor o a todo el reactor, según las circunstancias.

El balance de materia de la ecuación 106 y el balance de calor de la ecuación 107 están interrelacionados por sus terceros términos, debido a que el efecto calorífico está originado por la propia reacción química.

A continuación se deducirán las ecuaciones de diseño para tres tipos de reactores ideales representados en la figura 13 para reacciones homogéneas con un solo fluido reaccionante.

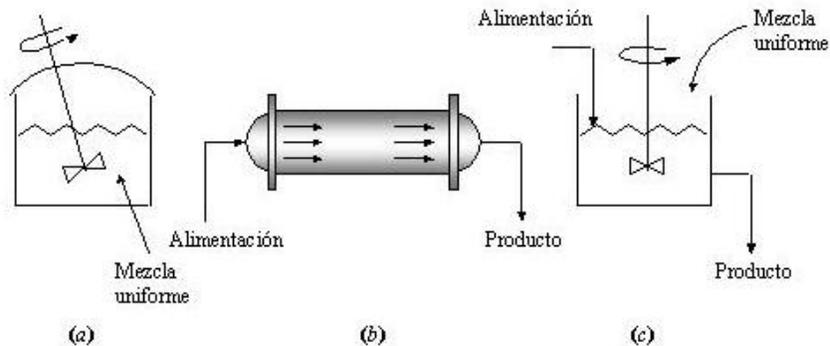


Figura 13. Tres tipos de reactores ideales: (a) Reactor discontinuo ó batch; (b) Reactor de flujo en pistón; (c) Reactor de flujo en mezcla completa.

#### 2.3.4.1. Reactor ideal discontinuo ó Batch.

Para iniciar el análisis, es necesario definir el balance de materia a cualquier componente A, para lo cual se elegirá el componente limitante. Como en un reactor discontinuo la composición es uniforme en cada instante, es posible efectuar el balance referido a todo el reactor. Teniendo en cuenta que durante la reacción no entra ni sale fluido del sistema, basada en el componente A será:

$$\begin{aligned} \text{entrada} &= \text{salida} + \text{desaparición} + \text{acumulación} \\ 0 &= 0 + \text{desaparición} + \text{acumulación} \end{aligned}$$

o bien

$$\left( \begin{array}{l} \text{velocidad de desaparición} \\ \text{del reactante A en el} \\ \text{reactor debido a} \\ \text{reacción química} \end{array} \right) = - \left( \begin{array}{l} \text{velocidad de acumulación} \\ \text{del reactante A en el} \\ \text{reactor} \end{array} \right) \quad (108)$$

Evaluando los términos de la ecuación 108 se tiene:

$$\begin{aligned} \left( \begin{array}{l} \text{Desaparición de A} \\ \text{por reacción} \\ \text{mol/tiempo} \end{array} \right) &= -(r_A)V = \left( \begin{array}{l} \text{moles de A que} \\ \text{reaccionan} \\ \text{(tiempo)(volumen} \\ \text{de fluido)} \end{array} \right) \left( \begin{array}{l} \text{volumen} \\ \text{de fluido} \end{array} \right) \\ \left( \begin{array}{l} \text{Acumulación de A} \\ \text{mol/tiempo} \end{array} \right) &= \frac{dN_A}{dt} = \frac{d[N_{A0}(1-X_A)]}{dt} = -N_{A0} \frac{dX_A}{dt} \end{aligned}$$

Sustituyendo en la ecuación 108:

$$(-r_A)V = N_{A0} \frac{dX_A}{dt} \quad (109)$$

Reordenando e integrando, resulta:

$$t = N_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)V} \quad (110)$$

Ésta es la ecuación general que da el tiempo necesario para que se alcance una conversión  $X_A$ , en condiciones de operación isotérmicas o no isotérmicas; el volumen de fluido reaccionante y la velocidad de reacción quedan bajo el signo integral porque, en general, varían durante el transcurso de la reacción.

Esta ecuación puede simplificarse en muchos casos. Si la densidad del fluido permanece constante:

$$t = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{-r_A} \quad (111)$$

Las ecuaciones 110 y 111, se aplican tanto a condiciones de operación isotérmicas como a las no isotérmicas; en el caso de estas últimas será necesario conocer la variación de la velocidad de reacción con la temperatura, y la variación de la temperatura con la conversión, para que su solución sea posible.

#### 2.3.4.2. Reactores ideales de flujo.

- **Tiempo espacial y velocidad espacial.**

Del mismo modo que el tiempo  $t$  de reacción es la medida natural de la velocidad del proceso, el tiempo espacial y la velocidad espacial son las medidas adecuadas para el diseño de los reactores de flujo. Estos términos se definen del modo siguiente:

Tiempo espacial:

$$\tau = \frac{1}{s} = \left( \begin{array}{l} \text{tiempo necesario para tratar un} \\ \text{volumen de alimentación igual} \\ \text{al volumen del reactor, medido} \\ \text{en condiciones determinadas} \end{array} \right) = [\text{tiempo}] \quad (112)$$

Velocidad espacial:

$$s = \frac{1}{\tau} = \left( \begin{array}{l} \text{número de volúmenes de la alimenta-} \\ \text{ción en condiciones determinadas que} \\ \text{puede tratarse en la unidad de tiem-} \\ \text{po, medidos en volúmenes de reactor} \end{array} \right) = [\text{tiempo}]^{-1} \quad (113)$$

Es decir, una velocidad espacial de  $5 \text{ h}^{-1}$ , significa que el volumen de alimentación que se trata en el reactor cada hora (medido en condiciones determinadas) es igual a cinco veces el volumen del reactor. Un tiempo espacial de 2 min, significa que cada dos minutos se trata en el reactor un volumen de alimentación (medido en condiciones determinadas) igual al volumen del reactor.

Es posible elegir arbitrariamente las condiciones de temperatura, presión y estado de agregación (gaseoso, líquido o sólido) para medir el volumen de la sustancia que alimenta al reactor. Es evidente que la velocidad espacial o del tiempo espacial, dependen de las condiciones elegidas; si son las de la corriente que entra al reactor, la relación entre  $s$  o  $\tau$  y las otras variables son:

$$\tau = \frac{1}{s} = \frac{C_{A0}V}{F_{A0}} = \frac{\left( \frac{\text{moles de A que entran}}{\text{volumen de la alimentación}} \right) (\text{volumen del reactor})}{\left( \frac{\text{moles de A que entran}}{\text{tiempo}} \right)}$$

$$= \frac{V}{v_0} = \frac{(\text{volumen del reactor})}{(\text{caudal volumétrico de la alimentación})} \quad (114)$$

- **Reactor de flujo de mezcla completa en estado estacionario.**

La ecuación de diseño para el reactor en mezcla completa se obtiene a partir de la ecuación 115, efectuando el balance de un componente determinado en un elemento de volumen del sistema; aunque, como la composición es uniforme en todo el reactor, el balance puede referirse a todo el volumen del reactor. Considerando el reactante A, la ecuación 106 será:

$$\begin{aligned} \text{Entrada} &= \text{Salida} + \text{desaparición} + \text{acumulación} \\ \text{Entrada} &= \text{Salida} + \text{desaparición} + 0 \end{aligned} \quad (115)$$

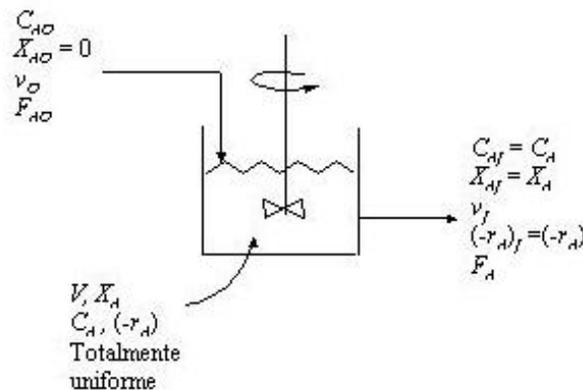


Figura 14. Nomenclatura utilizada en un reactor de mezcla completa.

Como se muestra en la figura 14, si  $F_{AO} = v_0 C_{AO}$  es el caudal molar del componente A en la alimentación al reactor, considerando el reactor como un todo, se tiene:

$$\text{Entrada de A, moles/tiempo} = F_{AO}(1 - X_{AO}) = F_{AO}$$

$$\text{Salida de A, moles/tiempo} = F_A = F_{AO}(1 - X_A)$$

$$\left( \begin{array}{l} \text{Desaparición de A} \\ \text{por reacción,} \\ \text{moles/tiempo} \end{array} \right) = (-r_A)V = \left( \frac{\text{Moles de A que reaccionan}}{(\text{tiempo})(\text{volumen de fluido})} \right) (\text{Volumen de reactor})$$

Sustituyendo se obtiene:

$$F_{AO}X_A = (-r_A)V$$

y reordenando la expresión, resulta:

$$\frac{V}{F_{AO}} = \frac{\tau}{C_{AO}} = \frac{\Delta X_A}{-r_A} = \frac{X_A}{-r_A}$$

(116)

$$\tau = \frac{1}{s} = \frac{V}{v_0} = \frac{VC_{AO}}{F_{AO}} = \frac{C_{AO}X_A}{-r_A}$$

donde  $X_A$  y  $r_A$  se evalúan las condiciones de la corriente de salida, que son iguales a las existentes dentro del reactor.

De modo más general, si la alimentación sobre la que se basa la conversión (que se expresa con el subíndice O) entra en el reactor parcialmente convertida (que se expresa por el subíndice i) y sale en las condiciones que se expresan con el subíndice f, se tiene:

$$\frac{V}{F_{AO}} = \frac{\Delta X_A}{(-r_A)_f} = \frac{X_{Af} - X_{Ai}}{(-r_A)_f}$$

$$\tau = \frac{VC_{AO}}{F_{AO}} = \frac{C_{AO}(X_{Af} - X_{Ai})}{(-r_A)_f}$$

Estas expresiones relacionan de manera sencilla los cuatro términos  $X_A$ ,  $-r_A$ ,  $V$  y  $F_{A0}$ ; por consiguiente, conociendo tres cualesquiera de ellos obtenemos directamente el cuarto. Entonces, en el diseño, el tamaño de reactor necesario para una función determinada, o el grado de conversión en un reactor de tamaño conocido, se calculan directamente. En los estudios cinéticos cada experiencia en estado estacionario dará, sin integración, la velocidad de reacción para las condiciones consideradas. La facilidad de interpretación de los datos de un reactor de mezcla completa hace que su empleo sea muy atractivo en los estudios cinéticos, particularmente en reacciones complejas, por ejemplo, en reacciones múltiples y en reacciones catalizadas por sólidos.

- **Reactor de flujo en pistón en estado estable.**

En un reactor de flujo en pistón la composición del fluido varía con la coordenada de posición en la dirección del flujo; en consecuencia, el balance de materia para un componente de la reacción ha de referirse a un elemento diferencial de volumen  $dV$ . Así, para el reactante A. La ecuación 106 dará:

$$\begin{aligned} \text{Entrada} &= \text{Salida} + \text{desaparición} + \text{acumulación} \\ \text{Entrada} &= \text{Salida} + \text{desaparición} + 0 \end{aligned} \quad (117)$$

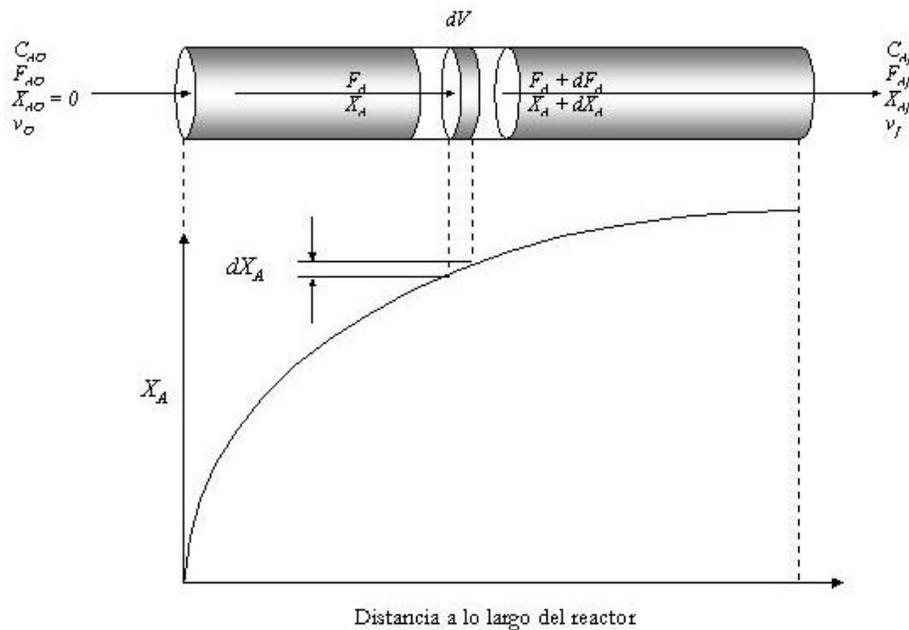


Figura 15. Nomenclatura utilizada en un reactor de flujo en pistón.

Con referencia a la figura 15 se observa que para el volumen  $dV$ :

Entrada de A, moles/tiempo =  $F_A$

Salida de A, moles/tiempo =  $F_A + dF_A$

Desaparición de A por reacción, moles/tiempo =  $(-r_A)dV$

$$= \left( \frac{\text{moles de A que reaccionan}}{(\text{tiempo})(\text{volumen de fluido reaccionante})} \right) \times (\text{volumen de elemento diferencial})$$

Introduciendo estos tres términos en la ecuación anterior, se obtiene:

$$F_A = (F_A + dF_A) + (-r_A)dV$$

Teniendo en cuenta que:

$$dF_A = d[F_{AO}(1 - X_A)] = -F_{AO}dX_A$$

Por sustitución, resulta:

$$F_{AO}dX_A = (-r_A)dV \quad (118)$$

Por consiguiente, ésta es la ecuación referida a A para el volumen  $dV$  en la sección diferencial del reactor; para todo el reactor es necesario integrar esta expresión. Agrupando convenientemente los términos de la ecuación anterior, teniendo en cuenta que el caudal molar de la alimentación,  $F_{AO}$ , es constante, mientras que  $-r_A$  depende de las concentraciones de las sustancias o de la conversión, tenemos:

$$\int_0^V \frac{dV}{F_{AO}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

y de aquí:

$$\frac{V}{F_{AO}} = \frac{\tau}{C_{AO}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

o

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{AO} \int_0^{X_{AO}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

(119)

La ecuación 119 permite calcular el tamaño del reactor conociendo el caudal de la alimentación y la conversión requerida. Comparando las ecuaciones 114 y 119, es posible observar que en el reactor de flujo en pistón  $r_A$  es variable, mientras que en el reactor de mezcla completa es constante.

Una expresión más general para los reactores de flujo en pistón, si la alimentación en la que está basada la conversión (subíndice 0) entra al reactor parcialmente convertida (subíndice  $i$ ) y sale con la conversión indicada por el subíndice  $f$ , será:

$$\frac{V}{F_{AO}} = \frac{V}{C_{AO}v_O} = \int_{X_{Ai}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

o

$$\tau = \frac{V}{v_O} = C_{AO} \int_{X_{Ai}}^{X_{AO}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

Estas ecuaciones de diseño, pueden ponerse en función de las concentraciones o de las conversiones. Para los sistemas en los que varía la densidad es más conveniente utilizar la conversiones, mientras que para los sistemas de densidad constante se pueden emplear indiferentemente las dos formas. Cualquiera que sea su forma, las ecuaciones de diseño interrelacionan la *velocidad de reacción*, la *conversión*, el *volumen de reactor*, y el *caudal de la alimentación*, de tal manera que si se desconoce una de estas magnitudes puede calcularse a partir de las otras tres.

- **Reactores de mezcla completa de igual tamaño conectados en serie.**

En un reactor de flujo en pistón la conversión de los reactantes disminuye progresivamente a medida que el fluido se desplaza a través del sistema; en un reactor de flujo en mezcla completa la concentración desciende inmediatamente a un valor bajo. Debido a esto, el reactor de flujo en pistón es más eficaz que el reactor de mezcla completa para reacciones cuya velocidad aumenta con la concentración de los reactantes, tales como las reacciones irreversibles de orden  $n$ , siendo  $n > 0$ .

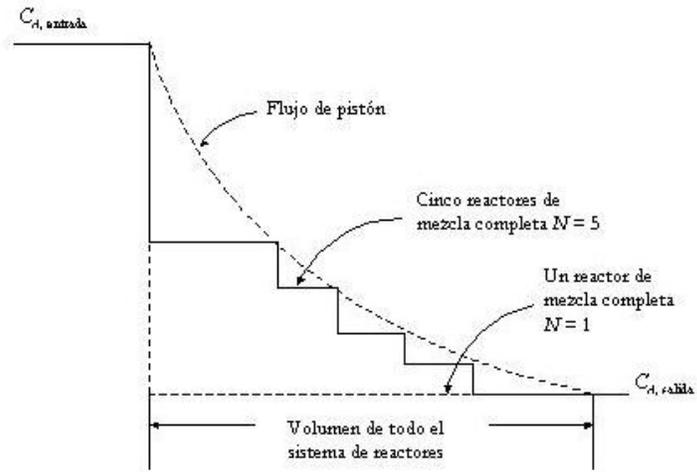


Figura 16. Perfil de concentración a través de un sistema de  $N$  reactores de mezcla completa comparado con el de un reactor en pistón.

## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El surgimiento de la pequeña minería en Ecuador tiene lugar a finales de los años 70, a raíz de la quiebra de la Compañía Industrial Minera Asociada, CIMA, que explotaba oro al sur del Ecuador, en la zona de Portovelo- Zaruma, luego de la salida de la empresa South American Development Company – SADCO- hacia mediados del siglo XX. Los crecientes precios del oro y la desarticulación de la administración minera del Estado originaron el surgimiento de actividades mineras de pequeña escala, muchas veces de carácter informal y precario, desarrolladas principalmente por antiguos trabajadores de dicha compañía. La ocupación ilegal de la concesión abandonada de CIMA fue la respuesta a la desocupación y la crisis de los trabajadores mineros, y estuvo muchas veces alentada por especuladores de metales que financiaron equipos e insumos. Este proceso de explotación, que significó retroceso tecnológico en relación a las labores empresariales de CIMA, estuvo acompañado por el surgimiento de nuevas instalaciones que proporcionaban servicios como molinos y plantas de beneficio, por el deterioro de las antiguas instalaciones de la compañía CIMA y por la generación de conflictos entre mineros y el Estado<sup>(22)</sup>.

En los primeros años de los 80 emergen dos nuevos distritos mineros: Nambija en la región amazónica y Ponce Enríquez en los flancos suroccidentales de los Andes. Los dos impulsados tanto por el incremento de los precios internacionales del oro, como por la crisis del agro de la costa ecuatoriana generada por el fenómeno de El Niño. Su organización giró alrededor de cooperativas que agrupaban a sociedades de mineros informales, con escaso **trabajo técnico-científico** agregado en sus labores de producción. Sin embargo, el papel de las cooperativas ha sido muy importante en el tránsito hacia la legalización de las concesiones, lo que ha permitido a la pequeña minería un mayor margen de maniobra en sus negociaciones con el Estado y las compañías mineras. En el caso de *Ponce Enríquez*, a partir de los trabajos de exploración de empresas mineras, desarrollados en los años 70, pequeños mineros fueron descubriendo vetas de oro y abriendo galerías de dimensiones limitadas que determinaron el surgimiento descontrolado de varios asentamientos mineros que reportaron valores de oro de hasta 150 gramos por tonelada en sectores poco profundos. La formación de cooperativas mineras estuvo acompañada por la incorporación a la actividad minera de pequeños capitales originados en el comercio y la agricultura, y el propio desarrollo de la actividad minera<sup>(22)</sup>.

El fortalecimiento de la pequeña minería tiene lugar en la década de los 90 a través de la consolidación de sus procesos productivos y nuevas formas de organización de tipo empresarial. En esa década, la pequeña minería empieza a incorporar criterios de planificación técnica, a la vez que se agregan equipos y maquinaria modernos tanto para las perforaciones y voladuras, como para la trituración y molienda, transporte y recuperación. Estas inversiones complementarias fueron hechas por los propios pequeños mineros, y tienen su origen en la planificación realizada por profesionales que fueron incorporados a las labores mineras, así como en los procesos de

capacitación promovidos por la cooperación internacional y nacional. Quizás lo más sobresaliente en este avance tecnológico es la recuperación del mineral a través de procesos de cianuración que dejaron en un segundo plano a las tradicionales tareas de amalgamación con mercurio. Este hecho, por sí solo, ha constituido un salto cualitativo que se ha reflejado en mayores beneficios para el sector. Por ejemplo, en los años 90, en Ponce Enríquez surgen explotaciones más profundas y se empieza a incorporar el trabajo de ingenieros geólogos y de minas. Al mismo tiempo, se aprecia una diversificación de capitales hacia labores de beneficio que utilizan métodos de cianuración, y una tendencia a reinvertir en actividades no necesariamente ligadas a la minería como son la agricultura, cultivo de camarones y turismo<sup>(22)</sup>.

Si bien las cooperativas mineras mantuvieron su importancia en los años 80, en la década de los 90 sirvieron de base de una nueva forma de organización: las asociaciones mineras, es decir formas organizativas que partiendo de las características básicas de las sociedades y cooperativas mineras –basadas en relaciones de confianza mutua por parentesco, amistad, procedencia o experiencia previa- empiezan a incorporar inversiones de capital y tecnología.

La explotación de oro a pequeña escala se concentra principalmente en los distritos mineros de Portovelo-Zaruma, Ponce Enríquez y Nambija en yacimientos primarios con labores subterráneas<sup>(22)</sup>.

También se puede señalar que la explotación de los placeres auríferos o yacimientos secundarios constituye uno de los métodos más antiguos y elementales de la extracción de oro en el Ecuador, donde se aprovecha el peso específico del oro para lograr su concentración gravimétrica y separarlo de los sedimentos pesados. Las principales actividades que se realizan son principalmente: clasificación de las gravas auríferas y separación de sedimentos pesados; concentración y separación del oro de los sedimentos pesados; recuperación del oro mediante procesos de amalgamación con mercurio; y, destilación de la amalgama para la separación del oro del mercurio. En los procesos de clasificación y separación se han ido incorporando dragas pequeñas con canalones metálicos de estrías, que sirven de trampas para capturar los sedimentos pesados con oro; y bombas de succión, que permiten capturar los sedimentos finos del lecho de los ríos y proporcionan el agua necesaria para la concentración de los sedimentos pesados. La recuperación del oro se realiza por amalgamación. Los pequeños mineros más atrasados lo realizan en forma manual, mientras en el sector más desarrollado de la pequeña minería se utilizan placas de amalgamación, “tromels” de amalgamación, cribas y otros equipos. La separación del oro del mercurio se la hace mediante un proceso de destilación por calor, generalmente al aire libre. Si bien no existen estadísticas sobre la producción de oro en yacimientos secundarios, es importante notar, a manera de ejemplo, que en los ríos Villa, Guanache y Siete, en Ponce Enríquez, en una jornada diaria de trabajo, entre 1983 y 1988, un lavador de oro obtenía desde décimas de gramo hasta dos gramos. A partir de la década de los 90, esta actividad ha decrecido notablemente, y en la actualidad la explotación es intermitente. Los cambios más relevantes en los procesos

productivos de la pequeña minería metálica ocurren en la explotación de **yacimientos primarios**, particularmente en los distritos mineros de Zaruma-Portovelo, Ponce Enríquez y Nambija, donde tienen lugar labores mineras subterráneas. Luego de la salida de las compañías del distrito minero de Zaruma-Portovelo, los pequeños mineros obtuvieron mineral de las antiguas explotaciones de las estructuras mineralizadas que trabajaron las compañías, y que era accesible sin mayor tecnología.

A finales de los años 70, las prácticas de la pequeña minería en los nuevos asentamientos mineros de Nambija y Ponce Enríquez combinaban el platoneo manual con la exploración empírica –que no consideraba las características de la mineralización del yacimiento- a través de barrenadoras. Solamente en los años 90 empieza un proceso de incorporación de criterios de planificación técnica en la explotación de metales.

A partir de los años 80, la pequeña minería incorpora perforadoras a gasolina que mejoran el avance de las perforaciones en los frentes de trabajo. En esa misma década se empiezan a utilizar compresores y martillos neumáticos y se realizan trabajos a mayor profundidad, se introducen los primeros compresores para ventilar los frentes de trabajo subterráneos. En un inicio la **trituration** del mineral se realizó en forma manual, por medio del denominado “porrón”, es decir un mortero apisonador. En los inicios de los años 80 se introdujeron las primeras “chancadora” o molino californiano, que incrementaron la producción de oro. A mediados de esa misma década, ingresaron los llamados molinos chilenos, más eficientes, cuyo uso se generalizó en los diferentes centros de producción a pequeña escala. Posteriormente, se han introducido los molinos de bola que incrementan la capacidad de procesamiento. Ello ha mejorado la concentración de mineral y, con la utilización de equipos de amalgamación como la “chancha”, o “trómel”, se ha logrado mejorar la recuperación de oro.

El cambio cualitativo más importante en la recuperación del mineral en la pequeña minería ocurre solamente a finales de la década de los 90 cuando empiezan a utilizarse con mayor amplitud, procesos de cianuración, que han mejorado significativamente la recuperación de oro. Esto último marca un antes y un después en la actividad industrial, producto de su evolución a métodos hidrometalúrgicos más avanzados. Sin embargo, este tipo de procesos al ser más tecnificados, requieren mayor nivel conocimiento en aspectos geológicos, procesamiento en seco, húmedo, recuperación del oro, control de procesos, competitividad, calidad, negocio y gestión medio ambiental. Así, los anteriores paradigmas tecnológicos se transforman y desembocan al entendimiento del proceso para el mejoramiento de la performance del negocio, del entorno social que involucra al sector y de la gestión medio ambiental.

En este sentido, esta propuesta está enfocada a asesorar técnicamente en estos temas y generar transferencia tecnológica de conocimiento, manejo y gestión de procesos en torno a la problemática minera del oro en el Ecuador.

## DELIMITACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

Las actividades de investigación iniciaron el 11 de Noviembre de 2013 y finalizarán el 15 de septiembre de 2015, tiempo dividido en cuatro periodos de estadía del investigador en el Ecuador, para completar un total de doce meses de investigación. Una parte del estudio la investigación, estudio de abatimiento de residuo industrial líquido (RIL), se realizó en laboratorio de investigación de la Facultad de Ciencias Química y de la Salud de la Universidad Técnica de Machala, ubicada en el Km 5 y medio vía Pasaje. Latitud:3° 16' 0" S. Longitud:79° 59' 0" W y altura 6 metros sobre el nivel del mar. Los materiales y equipos utilizados para esta investigación fueron suministrados por la UTMACH y la empresa minera FRANROMEC CIA.LTDA.

Por otra parte, los estudios relativos a lixiviación y procesos de adsorción, se realizaron en la Compañía Minera Franco Romero & Castro "FRANROMEC CIA.LTDA" se localiza al Sur Occidente de la Provincia del Azuay, está ubicada en el sitio "La Fortuna", parroquia Zhumiral, cantón Ponce Enríquez a unos 700 m.s.n.m, a 1 h y 49 minutos de la ciudad de Machala, Provincia de El Oro con 135 Km; limita al norte con los cantones Naranjal y Cuenca, al sur con la parroquia Tendales del cantón El Guabo, al Este los cantones, Cuenca Santa Isabel y Pucará; y, al Oeste con las parroquias de Tenguel y Balao. Tiene una extensión de 639 Km<sup>2</sup>. Coordenadas UTM 651.517E; 9.665.996N.

Las muestras de mineral, reactivos industriales, reactivos de análisis y equipos piloto son propiedad de la compañía minera FRANROMEC CIA.LTDA.

Para llevar a cabo la investigación fue necesario asociar a la institución de acogida con una empresa minera con la finalidad de suplir minerales, reactivos industriales, metodologías analíticas utilizadas en procesamiento de minerales, equipamientos industriales y experiencia de procesos. Para este efecto, se logró vincular a través de un convenio inter – institucional a la UTMACH con la empresa minera FRANROMEC CIA.LTDA por el periodo de duración de la investigación.

Fase 1 de investigación (Fecha: del 11/11/2013 al 10/02/2014)

Actividades cumplidas:

- Revisión bibliográfica
- Definición de equipos materiales y métodos
- Búsqueda de empresa minera para conformar convenio estratégico interinstitucional de investigación conjunta.
- Selección de alumnos para asesoramiento de tesis

Fase 2 de investigación (Fecha: del 11/08/2014 al 10/11/2014)

Actividades cumplidas:

- Estructuración de modelos cinéticos de lixiviación
- Estructuración de modelos cinéticos de adsorción

- Estructuración de modelos cinéticos de abatimiento de cianuro y tiourea
- Redacción y firma de convenio estratégico interinstitucional de investigación conjunta entre UTMACH y empresa FRANROMEC CIA.LTDA

Fase 3 de investigación (Fecha: del 23/02/2015 al 22/05/2015)

Actividades cumplidas:

- Diseño de experimentos conducentes a obtener parametrización de modelos de lixiviación con cianuro y tiourea.
- Diseño de experimentos conducentes a obtener parametrización de modelos de adsorción en medio cianuro y tiourea.
- Diseño de experimentos conducentes a obtener parametrización de modelos de abatimiento de cianuro y tiourea con peróxido de hidrógeno.
- Puesta en marcha de experimentos de lixiviación.
- Puesta en marcha de experimentos de adsorción.
- Puesta en marcha de experimentos de abatimiento de RIL
- Asesoramiento de plan de mejoras para la UTMACH en virtud de mejorar la categorización actual.

Fase 4 de investigación (Fecha: del 11/09/2015 al 10/12/2015)

Actividades cumplidas:

- Compilación de datos experimentales y análisis de experimentales conducentes a obtener parametrización de modelos de lixiviación con cianuro y tiourea.
- Compilación de datos experimentales de experimentales y análisis conducentes a obtener parametrización de modelos de adsorción en medio cianuro y tiourea.
- Compilación de datos experimentales de experimentales y análisis conducentes a obtener parametrización de modelos de abatimiento de cianuro y tiourea con peróxido de hidrógeno.
- Parametrización de modelos de lixiviación.
- Parametrización de modelos de adsorción.
- Parametrización de modelos de tratamiento de RIL.
- Asesoramiento en la escritura de tesis de lixiviación titulada: "ESTUDIO FÍSICO – QUÍMICO COMPARATIVO DE LIXIVIACIÓN CON CIANURO Y TIOUREA EN CONCENTRADOS DE ORO, PROCEDENTE DE LA PLANTA DE BENEFICIO FRANROMEC DEL CANTÓN CAMILO PONCE ENRÍQUEZ, PROVINCIA DEL AZUAY", realizada por el aspirante al título de Ingeniero Químico, Ricardo Guerrero.
- Asesoramiento en la escritura de tesis de tratamiento de RIL titulada: "ESTUDIO FÍSICOQUÍMICO COMPARATIVO PARA REMOCIÓN DE TIOUREA Y CIANURO,

APLICANDO PERÓXIDO DE HIDROGENO ( $H_2O_2$ ) PARA EL TRATAMIENTO DE RIL DE LA PLANTA DE RECUPERACIÓN DE ORO FRANCOROMEC, UBICADA EN EL CANTÓN CAMILO PONCE ENRÍQUEZ”, realizada por la aspirante al título de Ingeniero Químico, Betsy Olarte.

- Preparación de dos artículos de lixiviación, un artículo de adsorción y dos tratamiento de RIL. Estos artículos aun están en preparación

Los contenidos estudiados en esta investigación consideran:

- Lixiviación de minerales concentrados por flotación con cianuro y tiourea:

Se realizaron una serie de evaluaciones experimentales para evaluar el proceso de lixiviación de mineral flotado mediante método de cianuración en medio alcalino. En este estudio se consideraron como variables relevantes la ley del mineral, masa de mineral, volumen operacional, pH (dependiente de dosificación de CaO), concentración de cianuro y velocidad de agitación. Estas pruebas fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente. Del mismo modo, se realizaron pruebas experimentales para evaluar el proceso de lixiviación de mineral flotado mediante método de tiourea como agente lixivante con peróxido de hidrógeno como oxidante en medio ácido sulfúrico. En esta etapa de estudio se consideró como variables relevantes la ley del mineral, masa de mineral, volumen operacional, pH (dependiente de dosificación de ácido sulfúrico), concentración de concentración de tiourea, potencial electroquímico de la solución (dependiente de la adición de peróxido) y velocidad de agitación. Estas pruebas fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente

- Adsorción de Au en medio cianuro y tiourea:

Se realizaron una serie de evaluaciones experimentales para evaluar el proceso de adsorción de Au en medio cianuro a pH alcalino. En este estudio se consideraron como variables relevantes la concentración de Au soluble, concentración de cianuro remanente, volumen operacional, pH, cantidad de carbón activo y velocidad de agitación. Estas pruebas fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente. Del mismo modo, se realizaron pruebas experimentales para evaluar el proceso de adsorción de Au en medio tiourea a pH ácido. En esta etapa de estudio se consideró como variables relevantes la concentración de Au soluble, concentración de tiourea remanente, volumen operacional, pH, cantidad de carbón activo y velocidad de agitación. Estas pruebas fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente

- Tratamiento de RIL conteniendo cianuro y tiourea:

Se realizaron una serie de evaluaciones experimentales para evaluar el proceso de abatimiento en medio alcalino. En este estudio se consideraron como variables relevantes la concentración de cianuro libre, volumen operacional, pH y peróxido de hidrógeno. Estas pruebas fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente. Del mismo modo, se realizaron pruebas experimentales para evaluar el proceso de abatimiento de tiourea a pH ácido. En esta etapa de estudio se consideró como variables relevantes la concentración de tiourea libre, concentración de peróxido de hidrógeno, volumen operacional y pH. Estas pruebas fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente

## JUSTIFICACIÓN

Tal como ha sido expuesto en secciones anteriores, la problemática fundamental de la utilización del cianuro en los procesos hidrometalúrgicos de producción de Oro desde las primeras implementaciones hasta la fecha, ha sido el manejo adecuado de este reactivo para evitar problemáticas medio – ambientales graves. Por otra parte, el cianuro es un reactivo considerado peligroso según lo establece la resolución N° 037 – 2014 de la República del Ecuador la cual establece políticas y lineamientos estratégicos para prevenir, controlar y mitigar la contaminación ambiental en los procesos de extracción, producción, consumo y pos consumo, el controlar y regular de manera integral el uso e importación de sustancias químicas peligrosas tales como el cianuro entre otras sustancias mencionadas en ese documento.

Por otra parte, es conocido el hecho de que esta metodología de procesamiento ha sido históricamente exitosa y a la vez es ampliamente utilizada en la industria metalúrgica del Oro. Sin embargo, restricciones ambientales como la planteada en resolución N° 037 – 2014 generan la necesidad de estudiar alternativas viables en el procesamiento hidrometalúrgico de Oro. En este sentido, se han perfilado bastantes posibles agentes lixiviantes y oxidantes para suplir o reemplazar el rol que desempeña el cianuro en la disolución de Oro. Dentro de las posibilidades más estudiadas por las características menos tóxicas y amigables con el medio ambiente se encuentra la utilización de la tiourea en medio ácido en conjunto con un agente oxidante tal como peróxido de hidrógeno. Del mismo modo, estas restricciones obligan a las empresas operadoras de concesiones mineras en una primera instancia, a mejorar los procesos existentes reduciendo las cantidades de reactivo utilizados y a mejorar los sistemas de tratamiento de residuos industriales.

Así, mejoras en este sector van acompañadas de desarrollo de investigaciones tendientes a dilucidar los mecanismos de acción precisos en las operaciones unitarias de los procesos existentes para implementar mejoras y desarrollo de métodos alternativos de tratamientos menos contaminantes. Por otra parte, se hace patente el desarrollo de procesos efectivos de descontaminación de los residuos industriales generados en estas operaciones. Lo anterior es posible desarrollando herramientas de evaluación de proyectos de inversión para futuras implementaciones a corto, mediano y largo plazo en las temáticas discutidas en esta sección. Estas herramientas están asociadas a la generación de modelos predictivos de comportamiento de las diferentes operaciones unitarias relativas a las tecnologías sometidas a evaluación. Estos modelos predictivos generan simulaciones que permiten diseñar equipos, procesos, controles y flujos de caja. Lo anterior permite, evaluar proyectos de inversión de diversa naturaleza y implementación responsable y bien calculada de operaciones industriales rentables, medioambientalmente responsable, mejorando la calidad de vida en términos de trabajo y salud de poblados aledaños a las operaciones evaluadas para mejoras tecnológicas.

## **OBJETIVO GENERAL**

Desarrollar modelos y evaluar parámetros de los mismos para lixiviación de oro en tanque agitado, adsorción y tratamiento de residuos líquidos en tecnologías hidrometalúrgicas que ocupan cianuro y tiourea en medio alcalino y ácido, respectivamente.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Realizar análisis crítico de la información bibliográfica en torno a los modelos fenomenológicos del proceso de lixiviación, adsorción de Oro en carbón activado y tratamiento de residuos líquidos.
2. Generar data experimental relevante del proceso de lixiviación en tanque agitado para lixiviación de Oro en medio cianuro y tiourea.
3. Generar data experimental relevante del proceso de adsorción en tanque agitado en medio cianuro y tiourea.
4. Generar data experimental relevante del proceso de abatimiento de cianuro y tiourea en RIL.
5. Evaluar los parámetros físico-químicos de los modelos de lixiviación en medio cianuro y tiourea.
6. Evaluar los parámetros físico-químicos de los modelos de adsorción de oro en medio cianuro y tiourea.
7. Evaluar los parámetros físico-químicos de los modelos de abatimiento cianuro y tiourea en RIL.

## RESULTADOS OBTENIDOS

### PAPER INDEXADO O ARTÍCULO CIENTÍFICO PUBLICADO

1. **Claudio Suarez-Authievre(\*)**, Hugo Romero, Luis Castro, Luis Correa, Patricio Carrera, Byron Lapo and Ricardo Guerrero. "STUDY OF KINETIC CONTROL OF LEACHING PROCESS WITH CIANYDE OF A FLOTATION CONCENTRATE IN STIRRED TANK TYPE DRAFT TUBE".

**Este artículo se enviará a la revista *Hydrometallurgy*, Print – ISSN 0304386X**

El presente estudio evaluó de manera clásica el control de la velocidad de lixiviación con cianuro en medio alcalino controlado por adición de CaO, de un mineral previamente flotado. Para esto se realizó un pre – tratamiento del concentrado de flotación con hipoclorito de calcio en medio alcalino, pH 12, en un tanque agitado por un periodo de tiempo de 3 horas para eliminar residuos de reactivos de flotación, los cuales pasivan la superficie activa del metal e impiden los procesos oxidativos conducentes a disolución del Au contenido en el metal. Posterior a pre – tratamiento, se realizaron una serie de experimentos manteniendo el pH constante, temperatura constante y el nivel de aereación asegurado por agitación mecánica de autosucción de aire en un reactor tipo draft – tube. Los parámetros variados para el estudio fueron velocidad de agitación y dosificación de cianuro. El análisis de los perfiles de lixiviación, permitió verificar que el control cinético de la reacción de lixiviación corresponde a transferencia de masa en ceniza producida en la reacción con dos resistencias al procesos de lixiviación de la misma naturales y conectadas en serie. Del mismo modo, este análisis se complementa con medidas SEM – EDAX confirmando que en la superficie de mineral expuesta a la solución no contiene niveles detectables de Oro.

2. **Claudio Suarez-Authievre(\*)**, Hugo Romero, Luis Castro, Luis Correa, Patricio Carrera, Byron Lapo and Ricardo Guerrero. "STUDY OF KINETIC CONTROL OF LEACHING PROCESS WITH THIOUREA IN ACID MEDIUM OF A FLOTATION CONCENTRATE IN STIRRED TANK TYPE DRAFT TUBE".

**Este artículo se enviará a la revista *Hydrometallurgy*, Print – ISSN 0304386X**

El presente estudio evaluó de manera clásica el control de la velocidad de lixiviación con tiourea en medio ácido controlado por adición de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, de un mineral previamente flotado. Para esto se realizó un pre – tratamiento del concentrado de flotación con hipoclorito de calcio en medio alcalino, pH 12, en un tanque agitado por un periodo de tiempo de 3 horas para

eliminar residuos de reactivos de flotación, los cuales pasivan la superficie activa del metal e impiden los procesos oxidativos conducentes a disolución del Au contenido en el metal. Posterior a este pre – tratamiento, se realizaron una serie de experimentos manteniendo el pH constante, temperatura constante y una dinámica de convección asegurada por agitación mecánica de autosucción de aire en un reactor tipo draft – tube. Los parámetros variados para el estudio fueron velocidad de agitación, dosificación de tiourea y peróxido de hidrógeno como agentes complejante de Oro y oxidante, respectivamente. El análisis de los perfiles de lixiviación, permitió verificar que el control cinético de la reacción de lixiviación corresponde a transferencia de masa en ceniza producida en la reacción con dos resistencias al proceso de lixiviación de la misma naturales y conectadas en serie. Del mismo modo, este análisis se complementa con medidas SEM – EDAX confirmando que en la superficie de mineral expuesta a la solución no contiene niveles detectables de Oro.

3. Nelson Salazar, **Claudio Suarez-Authievre(\*)**, Hugo Romero, Luis Castro, Luis Correa, Patricio Carrera and Byron Lapo. “PARAMETRIZATION OF NONLINEAR DIFFUSIONAL BOUNDARY LAYER MODEL OF GOLD ADSORPTION PROCESS OF CYANIDED PULPS FROM OF A ORE FLOATED AND LEACHED WITH ALCALINE CYANURE SOLUTIONS”

**Este artículo se enviará a la revista *Hydrometallurgy*, Print – ISSN 0304386X**

El presente estudio evalúa la parametrización del modelo de adsorción difusional no lineal en capa límite aplicado al proceso de adsorción de oro complejo con cianuro desde pulpas provenientes de lixiviación de mineral flotado y tratado previamente con hipoclorito de calcio a pH alcalino ajustado con óxido de calcio. De la información experimental generada se observó que el proceso de adsorción es fuertemente dependiente de la agitación del sistema, concentración inicial de oro soluble complejo y masa de carbón cargado en el reactor de tanque agitado. En efecto, se realizaron estudios de equilibrio de adsorción para verificar el tipo de isoterma, encontrándose que el mejor modelo de adsorción corresponde al modelo de Freundlich. Por otra parte, los datos experimentales cinéticos obtenidos en un reactor tipo tanque agitado fueron ajustados al modelo de adsorción difusional no lineal considerando la información de equilibrio obtenida. Así mismo, fue necesario considerar la variación del coeficiente de transferencia por efectos hidrodinámicos del medio fluido. Para esto se consideró el criterio de Sherwood que relaciona los números adimensionales de Schmidt y Reynolds permitiendo el cálculo del coeficiente de transferencia de masa relacionando fuerzas viscosas, fuerzas inerciales, difusión molecular y difusión convectiva, respectivamente.

4. **Claudio Suarez-Authievre(\*)**, Betsy Olarte, Hugo Romero, Luis Castro, Luis Correa and Byron Lapo. "ANALYSIS OF PARAMETERIZATION OF OXIDATION MECHANISTIC MODEL OF ALKALINE CYANIDE WITH HYDROGEN PEROXIDE IN WASTEWATER MINING"

**Este artículo se enviará a la revista *Journal of the Chilean Chemical Society*, Print – ISSN 07179324**

La presente investigación tiene como objetivo determinar la cinética de remoción de Cianuro y de residuos líquidos provenientes de procesos de extracción aurífera, mediante el estudio cinético basado en el empleo de Peróxido de Hidrógeno como agente oxidante en la reacción. El abatimiento de Cianuro se realizó en condiciones estequiométricas, subestequiométricas, sobreestequiométricas con respecto a la relación  $CN:H_2O_2$  y con variación de temperaturas de 293.15 a 313.15 K. Los resultados obtenidos mostraron que la cinética de abatimiento de cianuro con peróxido procede con orden de reacción uno para cianuro y cero para peróxido. Del mismo modo, en condición sobre estequiométrica se verificó, mediante análisis de pendientes, que se acoplan reacciones parásitas que consumen peróxido de hidrógeno con los productos que se generan en la reacción principal y reacciones sucesivas dada la disponibilidad de peróxido por la condición sobre estequiométrica. Finalmente, se verificó un mecanismo de reacción plausible que explica el orden uno y cero respecto a cianuro y peróxido, respectivamente.

5. **Claudio Suarez-Authievre(\*)**, Betsy Olarte, Hugo Romero, Luis Castro, Luis Correa and Byron Lapo. "ANALYSIS OF PARAMETERIZATION OF OXIDATION MECHANISTIC MODEL OF THIOUREA IN ACID MEDIUM WITH HYDROGEN PEROXIDE."

**Este artículo se enviará a la revista *Journal of the Chilean Chemical Society*, Print – ISSN 07179324**

La presente investigación tiene como objetivo determinar la cinética de abatimiento de Tiourea (TU) en residuos ácidos, mediante estudio cinético basado en el empleo de Peróxido de Hidrógeno como agente oxidante en la reacción. El abatimiento de Tiourea se realizó en condiciones estequiométricas, subestequiométricas, sobreestequiométricas con respecto a la relación  $TU:H_2O_2$  y con variación de temperaturas de 293.15 a 313.15 K. Los resultados obtenidos mostraron que la cinética de abatimiento de TU con peróxido procede de manera compleja y con estequiometrias dependientes de reacciones en serie y paralelo ocurriendo secuencialmente y simultáneas. Finalmente, se verificó un mecanismo complejo de reacción

plausible que explica el abatimiento de TU en presencia de peróxido de hidrógeno en medio ácido.

## 1. CONTRIBUCIÓN AL PLAN DEL BUEN VIVIR

La propuesta de investigación constituye un soporte al buen desarrollo y consecución de las metas planteadas en el Plan nacional del Buen Vivir, de acuerdo a: el “*Objetivo 7*” y “*Objetivo 10*”. Las políticas de estos objetivos y metas corresponden a:

“*Política 7.8*, y las Metas 7.1 y 7.2, cuyo contenido indican lo siguiente:

**Objetivo 7:** Garantizar los derechos de la naturaleza y promover la sostenibilidad ambiental territorial y global.

**Política 7.8:** Prevenir, controlar y mitigar la contaminación ambiental en los procesos de extracción, producción, consumo y posconsumo

**Meta 7.1:** Aumentar la proporción del territorio continental bajo conservación o manejo ambiental al 35,9%.

**Meta 7.2:** Aumentar la superficie del territorio marino-costero continental bajo conservación o manejo ambiental a 817 000 hectáreas.

“*Política 10.2, 10.5, 10.6, 10.7, 10.8 y 10.9* y las Metas 7.1, 7.3 y 7.4, cuyo contenido indican lo siguiente:

**Objetivo 10:** Impulsar la transformación de la matriz productiva.

**Política 10.2:** Promover la intensidad tecnológica en la producción primaria, de bienes intermedios y finales.

**Política 10.5:** Fortalecer la economía popular y solidaria –EPS–, y las micro, pequeñas y medianas empresas –Mipymes– en la estructura productiva.

**Política 10.6:** Potenciar procesos comerciales diversificados y sostenibles en el marco de la transformación productiva.

**Política 10.7:** Impulsar la inversión pública y la compra pública como elementos estratégicos del Estado en la transformación de la matriz productiva.

**Política 10.8:** Articular la gestión de recursos financieros y no financieros para la transformación de la matriz productiva.

**Política 10.9:** Impulsar las condiciones de competitividad y productividad sistémica necesarias para viabilizar la transformación de la matriz productiva y la consolidación de estructuras más equitativas de generación y distribución de la riqueza.

**Meta 10.1:** Incrementar la participación de exportaciones de productos con intensidad tecnológica alta, media, baja y basado en recursos naturales al 50,0%.

**Meta 10.3:** Aumentar la participación de la industria manufacturera al 14,5%.

**Meta 10.4:** Alcanzar el 20,0% de participación de la mano de obra calificada.

## 2. DESCRIPCIÓN DE PRODUCTOS ALCANZADOS

### ARTÍCULOS CIENTÍFICOS POR PUBLICAR

1. **Claudio Suarez-Authievre(\*)**, Hugo Romero, Luis Castro, Luis Correa, Patricio Carrera, Byron Lapo and Ricardo Guerrero. “STUDY OF KINETIC CONTROL OF LEACHING PROCESS WITH CIANYDE OF A FLOTATION CONCENTRATE IN STIRRED TANK TYPE DRAFT TUBE”.

**Este artículo se enviará a la revista *Hydrometallurgy*, Print – ISSN 0304386X**

El presente estudio evaluó de manera clásica el control de la velocidad de lixiviación con cianuro en medio alcalino controlado por adición de CaO, de un mineral previamente flotado. Para esto se realizó un pre – tratamiento del concentrado de flotación con hipoclorito de calcio en medio alcalino, pH 12, en un tanque agitado por un periodo de tiempo de 3 horas para eliminar residuos de reactivos de flotación, los cuales pasivan la superficie activa del metal e impiden los procesos oxidativos conducentes a disolución del Au contenido en el metal. Posterior a pre – tratamiento, se realizaron una serie de experimentos manteniendo el pH constante, temperatura constante y el nivel de aereación asegurado por agitación mecánica

de autosucción de aire en un reactor tipo draft – tube. Los parámetros variados para el estudio fueron velocidad de agitación y dosificación de cianuro. El análisis de los perfiles de lixiviación, permitió verificar que el control cinético de la reacción de lixiviación corresponde a transferencia de masa en ceniza producida en la reacción con dos resistencias al procesos de lixiviación de la misma naturales y conectadas en serie. Del mismo modo, este análisis se complementa con medidas SEM – EDAX confirmando que en la superficie de mineral expuesta a la solución no contiene niveles detectables de Oro.

2. **Claudio Suarez-Authievre(\*)**, Hugo Romero, Luis Castro, Luis Correa, Patricio Carrera, Byron Lapo and Ricardo Guerrero. “STUDY OF KINETIC CONTROL OF LEACHING PROCESS WITH THIOUREA IN ACID MEDIUM OF A FLOTATION CONCENTRATE IN STIRRED TANK TYPE DRAFT TUBE”.

**Este artículo se enviará a la revista *Hydrometallurgy*, Print – ISSN 0304386X**

El presente estudio evaluó de manera clásica el control de la velocidad de lixiviación con tiourea en medio ácido controlado por adición de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, de un mineral previamente flotado. Para esto se realizó un pre – tratamiento del concentrado de flotación con hipoclorito de calcio en medio alcalino, pH 12, en un tanque agitado por un periodo de tiempo de 3 horas para eliminar residuos de reactivos de flotación, los cuales pasivan la superficie activa del metal e impiden los procesos oxidativos conducentes a disolución del Au contenido en el metal. Posterior a este pre – tratamiento, se realizaron una serie de experimentos manteniendo el pH constante, temperatura constante y una dinámica de convección asegurada por agitación mecánica de autosucción de aire en un reactor tipo draft – tube. Los parámetros variados para el estudio fueron velocidad de agitación, dosificación de tiourea y peróxido de hidrógeno como agentes complejante de Oro y oxidante, respectivamente. El análisis de los perfiles de lixiviación, permitió verificar que el control cinético de la reacción de lixiviación corresponde a transferencia de masa en ceniza producida en la reacción con dos resistencias al proceso de lixiviación de la misma naturales y conectadas en serie. Del mismo modo, este análisis se complementa con medidas SEM – EDAX confirmando que en la superficie de mineral expuesta a la solución no contiene niveles detectables de Oro.

3. Nelson Salazar, **Claudio Suarez-Authievre(\*)**, Hugo Romero, Luis Castro, Luis Correa, Patricio Carrera and Byron Lapo. “PARAMETRIZATION OF NONLINEAR DIFFUSIONAL BOUNDARY LAYER MODEL OF GOLD ADSORTION PROCESS OF CYANIDED PULPS FROM OF A ORE FLOATED AND LEACHED WINTH ALCALINE CYANURE SOLUTIONS”

**Este artículo se enviará a la revista *Hydrometallurgy*, Print – ISSN 0304386X**

El presente estudio evalúa la parametrización del modelo de adsorción difusional no lineal en capa límite aplicado al proceso de adsorción de oro complejo con cianuro desde pulpas provenientes de lixiviación de mineral flotado y tratado previamente con hipoclorito de calcio a pH alcalino ajustado con óxido de calcio. De la información experimental generada se observó que el proceso de adsorción es fuertemente dependiente de la agitación del sistema, concentración inicial de oro soluble complejo y masa de carbón cargado en el reactor de tanque agitado. En efecto, se realizaron estudios de equilibrio de adsorción para verificar el tipo de isoterma, encontrándose que el mejor modelo de adsorción corresponde al modelo de Freundlich. Por otra parte, los datos experimentales cinéticos obtenidos en un reactor tipo tanque agitado fueron ajustados al modelo de adsorción difusional no lineal considerando la información de equilibrio obtenida. Así mismo, fue necesario considerar la variación del coeficiente de transferencia por efectos hidrodinámicos del medio fluido. Para esto se consideró el criterio de Sherwood que relaciona los números adimensionales de Schmidt y Reynolds permitiendo el cálculo del coeficiente de transferencia de masa relacionando fuerzas viscosas, fuerzas inerciales, difusión molecular y difusión convectiva, respectivamente.

4. **Claudio Suarez-Authievre(\*)**, Betsy Olarte, Hugo Romero, Luis Castro, Luis Correa and Byron Lapo. "ANALYSIS OF PARAMETERIZATION OF OXIDATION MECHANISTIC MODEL OF ALKALINE CYANIDE WITH HYDROGEN PEROXIDE IN WASTEWATER MINING"

**Este artículo se enviará a la revista *Journal of the Chilean Chemical Society*, Print – ISSN 07179324**

La presente investigación tiene como objetivo determinar la cinética de remoción de Cianuro y de residuos líquidos provenientes de procesos de extracción aurífera, mediante el estudio cinético basado en el empleo de Peróxido de Hidrógeno como agente oxidante en la reacción. El abatimiento de Cianuro se realizó en condiciones estequiométricas, subestequiométricas, sobreestequiométricas con respecto a la relación  $CN:H_2O_2$  y con variación de temperaturas de 293.15 a 313.15 K. Los resultados obtenidos mostraron que la cinética de abatimiento de cianuro con peróxido procede con orden de reacción uno para cianuro y cero para peróxido. Del mismo modo, en condición sobre estequiométrica se verificó, mediante análisis de pendientes, que se acoplan reacciones parásitas que consumen peróxido de hidrógeno con los productos que se generan en la reacción principal y reacciones sucesivas dada la disponibilidad de peróxido por la condición sobre estequiométrica. Finalmente, se verificó un mecanismo de reacción plausible que explica el orden uno y cero respecto a cianuro y peróxido, respectivamente.

5. **Claudio Suarez-Authievre**(\*), Betsy Olarte, Hugo Romero, Luis Castro, Luis Correa and Byron Lapo. "ANALYSIS OF PARAMETERIZATION OF OXIDATION MECHANISTIC MODEL OF THIOUREA IN ACID MEDIUM WITH HYDROGEN PEROXIDE."

**Este artículo se enviará a la revista *Journal of the Chilean Chemical Society*, Print – ISSN 07179324**

La presente investigación tiene como objetivo determinar la cinética de abatimiento de Tiourea (TU) en residuos ácidos, mediante estudio cinético basado en el empleo de Peróxido de Hidrógeno como agente oxidante en la reacción. El abatimiento de Tiourea se realizó en condiciones estequiométricas, subestequiométricas, sobreestequiométricas con respecto a la relación TU:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y con variación de temperaturas de 293.15 a 313.15 K. Los resultados obtenidos mostraron que la cinética de abatimiento de TU con peróxido procede de manera compleja y con estequiometrias dependientes de reacciones en serie y paralelo ocurriendo secuencialmente y simultaneas. Finalmente, se verificó un mecanismo complejo de reacción plausible que explica el abatimiento de TU en presencia de peróxido de hidrógeno en medio ácido.

#### **CONVENIO INTERINSTITUCIONAL DE INVESTIGACIÓN COOPERATIVA UTMACH – EMPRESA MINERA FRANROMEC CIA.LTDA.**

Se redactó un convenio interinstitucional de investigación cooperativa entre la UTMACH y la empresa minera FRANROMEC CIA.LTDA con la finalidad de generar investigación científica aplicada en la UTMACH apoyado por un componente importante del sector minero. La motivación principal de este convenio fue:

- 1) Crear nicho de investigación en el área relativo a la minería apoyado por el sector minero
- 2) Crear nicho de investigación en el área relativo al tratamiento de residuos industrial líquido (RIL)
- 3) Generar profesionales jóvenes especialista en áreas relativas a procesos de lixiviación, adsorción y tratamiento de RIL.
- 4) Generar docentes especialista en áreas relativas a procesos de lixiviación, adsorción y tratamiento de RIL.
- 5) Llevar a cabo investigación en temas relativos a procesos de lixiviación, adsorción y tratamiento de RIL.
- 6) Involucrar a la UTMACH en temas relativos a procesos de lixiviación, adsorción y tratamiento de RIL de manera conjunta con la empresa minera Ecuatoriana.

- 7) Generar en la UTMACH un polo de investigación científico – aplicada que permita dar soporte al sector minero ambiental en la provincia de El Oro.
- 8) Acercar el sector privado a la investigación científica afianzando los lazos de cooperación en virtud del bien común y mejoras en la calidad de vida de la población Ecuatoriana.

#### **ASESORIA EN REDACCIÓN DE PLAN DE MEJORAS DE LA UTMACH.**

Se asesoró a la UTMACH en la redacción del plan de mejoras tendiente a llevar a la Universidad a una nueva categorización superior. Este plan de mejoras fue presentado al órgano público correspondiente para evaluación y puesta en marcha. Se adjunta documento original presentado a la UTMACH sus los correspondientes trámites.

#### **ASESORIA EN REDACCIÓN DE PLAN DE MEJORAS DE LA UTMACH.**

Se asesoro en diseño de experimentos, análisis de cosistencia de de datos, análisis de datos, modelación y redación de las siguientes tesis de grado para la obtención del título de Ingeniero Químico de los siguientes temas y aspirantes:

#### **ESTUDIO FÍSICO – QUÍMICO COMPARATIVO DE LIXIVIACIÓN CON CIANURO Y TIOUREA EN CONCENTRADOS DE ORO, PROCEDENTE DE LA PLANTA DE BENEFICIO “FRANROMEC” DEL CANTÓN CAMILO PONCE ENRÍQUEZ, PROVINCIA DEL AZUAY.**

Tesis realizada por el aspirante al título de Ingeniero Quimico, Ricardo Guerrero en Noviembre del 2015..

#### **Resumen:**

El presente proyecto de investigación trata el estudio de lixiviación de minerales auríferos concentrados por flotación, empleando cianuro y tiourea como agentes lixiviantes. El cianuro ha sido empleado durante más de 100 años en la recuperación de oro y plata debido a que es un proceso económico y rentable, sin embargo el cianuro ha sido restringido por su carácter toxico lo que lo vuelve nocivo para el ser humado y la naturaleza. Es por esto que se ha investigado un agente lixivante diferente utilizando como alternativa tiourea para la recuperación de oro y plata. Para el desarrollo de esta investigación se plantearon los parámetros operacionales óptimos que se requieran para la lixiviación con cianuro y tiourea. Entre los parámetros de proceso para la lixiviación de cianuro y tiourea serán: control de pH, concentración de agente lixivante, velocidad de agitación y control de potencial de redox. El mineral aurífero concentrado presentó un máximo de disolución de oro de 34,13% con cianuro y 32,29% con tiourea en un tiempo de cuatro horas de

lixiviación, para el proceso de lixiviación con cianuro se determinó que existen dos etapas controlantes que son difusión externa y difusión a través de la capa de cenizas, para el proceso de lixiviación con tiourea se determinó que su etapa controlante es difusión a través de la capa de cenizas. Concluyendo que la disolución de oro con tiourea se logra realizar cuando se obtiene un potencial de redox superior a 300 mV/SHE durante todo el proceso de lixiviación.

## **TRATAMIENTO DE RESIDUOS LÍQUIDOS MINEROS, APLICANDO PERÓXIDO DE HIDROGENO EN LA EMPRESA MINERA FRANROMEC.**

Tesis presentada por la aspirante al título de Ingeniero Químico, Betsy Olarte en Noviembre del 2015.

### **Resumen:**

Para la recuperación de oro es aplicado el proceso de lixiviación con cianuro, el cual por ser un compuesto altamente tóxico, se ha propuesto la eliminación del mismo en nuestro país. En respuesta a ello, se ha planteado en el uso de un lixiviante menos nocivo como la Tiourea, no obstante, ambos procesos generan residuos líquidos, los cuales necesitan un tratamiento para abatir los contaminantes. La presente investigación tiene como objetivo determinar la cinética de remoción de Cianuro y de Tiourea de los residuos líquidos provenientes del proceso de extracción aurífera de la empresa FRANROMEC, mediante el estudio de un proceso físico-químico basado en el empleo de Peróxido de Hidrógeno ( $H_2O_2$ ). Para las cuantificaciones de Cianuro, Tiourea y Peróxido de Hidrógeno se utilizó el método colorimétrico, empleando la espectrofotometría UV-VISIBLE, del cual se obtuvieron datos de degradación de los compuestos contaminantes en el tiempo, para así realizar un análisis matemático, aplicando programas de cálculo numérico y representación gráfica como Origin y Matlab determinando los parámetros cinéticos como: constantes cinéticas ( $k$ ), ordenes de reacción, leyes de velocidad de reacción, mecanismos de reacción, energía de activación ( $E_a$ ), ecuaciones diferenciales que permiten desarrollar el balance de masa y finalmente se realizó una comparación de ajuste de los datos experimentales y los datos simulados lo que demostró un ajuste lineal. El abatimiento de Cianuro y Tiourea se realizó en condiciones estequiométricas, subestequiométricas, sobreestequiométricas con respecto a  $CN:H_2O_2$  y  $TU:H_2O_2$  y con variación de temperaturas de 20, 25, 30, 35, 40 °C. Como también se evaluó a 293 °K el porcentaje de remoción de Cianuro del 96% en condición 1:1 y el 89,44% de eliminación de Tiourea en condición 1:4 ya que para la condición 1:1 de  $TU:H_2O_2$ , se determinó el 32% de remoción, manifestando que el mejor resultado de degradación de Tiourea se consiguió en la condición sobreestequiométrica.

## **ESTUDIO COMPARATIVO DE LA CORROSIÓN DE MATERIALES EN ACERO EN MEDIOS CIANURADOS Y DE TIUREA SUCEPTIBLES AL DETERIORO UTILIZANDO TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EN LA EMPRESA MINERA FRANROMEC, UBICADA EN EL CANTÓN CAMILO PONCE ENRÍQUEZ, PROVINCIA DEL AZUAY, 2015.**

Tesis presentada por la aspirante al título de Ingeniero Químico, Diana Tello en Agosto del 2015.

### Resumen:

La actividad minera en el Ecuador se haya en un sitio muy transitorio, y uno de los grandes problemas que enfrentan las empresas mineras es la inestabilidad de los materiales de construcción para sus equipos expuestos a medios ambientales muy abrasivos así como agresivos, los cuales podrían afectar seriamente la eficiencia de los procesos productivos . Así, el área de estudio se ve vinculada a la planta de beneficio “ Paz- Borja “, misma que, presta servicios de procesamiento de mineral a las compañías más cercanas con el fin de procesar las arenas, mismas que, pueden incluir las etapas de trituración y molienda, lixiviación por cianuración así como flotación, cuyo mineral de estudio puede definirse como sulfurado, para tales referencias.

Enfocando dicha investigación propuesta al proceso de lixiviación y sus alcances específicamente, podremos afirmar según la literatura, que en todos los casos donde el oro es sometido a un proceso de lixiviación con cianuro, la disolución está regida por los principios electroquímicos corrosión, en donde el mecanismo de reacción depende de cada sustancia lixivante. Razón por la que, como parte del estudio de pre factibilidad de un supuesto cambio de tecnología para la compañía minera FRANROMEC, se presente estudiar al factor de la corrosión de materiales que se encuentran en medio aeróbico y que son los más susceptibles a deterioro principalmente.

Desde la perspectiva industrial, la corrosión de los materiales es una causa de accidentes frecuentes y por tanto es de interés conocer los fenómenos y formas de prevención de éstos así como evitar reducciones en la vida de equipos y estructuras, considerando lo antes expuesto se propone el uso de las técnicas electroquímicas, así como las espectroscópicas, las cuales servirán para comparar los aceros en los medios más susceptibles al deterioro en una planta de procesamiento de mineral aurífero y así, determinar los mecanismos de corrosión en un medio dado, mismas en las que se pueden obtener parámetros de corrosión directamente relacionados con la cinética de los procesos.

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. En el tema de lixiviación de mineral flotado, se desarrolló en forma sistemática métodos de análisis que permitieron definir de manera técnica la naturaleza de físico – química de los procesos involucrados en la disolución de minerales que contienen Oro en sus diversas formas geológicas. En efecto, el estudio llevado a cabo develó el control y actividad cinética del proceso oxidativo en la matriz del material concentrado, encontrándose que el modo de ataque lixiviativo de los agentes químicos involucrados en el proceso corresponde a limitación de la velocidad de reacción ocurre por transferencia de masa del lixivante en el interior de la estructura mineral hasta alcanzar la superficie activa del oro. Del mismo modo, se verificó que este control es exclusivo y no combinado con otro tipo de controles ya que el proceso de lixiviación es insensible a cambios en la velocidad de agitación del sistema, descartándose por completo la posibilidad de control combinado con transferencia de masa al exterior de partícula, el cual está íntimamente ligado a la condición hidrodinámica del sistema. Por otra parte, se evidenció que la transferencia de masa al interior de las partículas ocurre con dos resistencias conectadas en serie lo cual produce un cambio de control de la velocidad de lixiviación debido probablemente a diferentes fases minerales presentes en las cercanías del núcleo de las partículas. Estas evidencias conducen a la estructuración de un modelo disolutivo que da cuenta de manera cualitativa y cuantitativa del proceso de lixiviación en medio cianurado alcalino y tiourea e medio ácido sulfúrico, respectivamente.
2. En el tema de adsorción de oro soluble, se desarrolló en forma sistemática métodos de análisis que permitieron definir de manera técnica la naturaleza de físico – química de los procesos involucrados en la adsorción de Oro en carbón activado para recuperación de oro desde pulpas lixiviadas. En efecto, en este caso se determinó que el proceso de adsorción ocurre con una cinética controlada fuertemente por procesos difusionales. De este modo, los datos experimentales se ajustaron a un modelo de comportamiento difusional no lineal en capa límite que considera la difusión de especies solubles hacia la superficie de la fase adsorbente, concentración inicial de especies, características físico – química del material adsorbente, relación de líquido – sólido en el sistema reactivo y condiciones hidrodinámicas imperantes en el sistema de reacción. Se verificó que la composición de la solución tiene una influencia mínima en el transporte de masa y el proceso predominante

de la difusividad del sistema fuertemente ligado a la condición hidrodinámica del reactor. Estas evidencias conducen a la estructuración de un modelo de adsorción en tanque agitado, el cual da cuenta de manera cualitativa y cuantitativa del proceso de adsorción de oro en carbón activo.

3. En el tema de abatimiento de RIL, se desarrolló en forma sistemática métodos de análisis que permitieron definir de manera técnica la naturaleza de físico – química de los procesos involucrados en tratamiento de cianuro y tiourea en soluciones líquidas. En ambos casos, se logró estructurar los modelos cinéticos de abatimiento de cianuro y tiourea, respectivamente.
  
4. El desarrollo de modelos, permite diseñar y evaluar proyectos de mejora y nuevos proyectos de inversión en el sector industrial y minero. En este caso particular, con los modelos fenomenológicos desarrollados se realizarán estudios de evaluación, en conjunto con la empresa minera FRANROMEC, para realizar mejoras tecnológicas y propuestas de diseños de nuevos procesos que mejoren la performance de los procesos actuales y que tengan un comportamiento más amigables con el medio ambiente. Del mismo modo, este modelo de análisis ha sido transferido a la academia y al sector productivo, afianzando los criterios comunes de ambos para producir nuevas y futuras investigaciones tendientes a producción científica aplicada, mejoras en el sector productivo, procesos bien diseñados, medioambientalmente viables, generación de talento humano académico – técnico y mejorar la calidad de vida de la población en general.

## LIMITACIONES

El éxito de futuras investigaciones tendientes a desarrollar estudios en el campo de la minería y tratamiento de residuos industrial, va a depender de las facilidades que SENESCYT de a la UTMACH en estos tópicos. Es fundamental crear espacios de investigación y posibilidad de financiamiento de proyectos y programas de investigación que permitan desarrollar este tipo de estudios. En la presente investigación, ya se ha probado la posibilidad de cooperación entre el sector privado y la academia, por lo cual se verifica la potencialidad de futuras alianzas para fortalecer la sinergia entre la academia y el sector privado para asegurar mejoras en el sector universitario, sector productivo y medioambiental.

Por otra parte, no se pudo desarrollar el objetivo de asesorar en programas de postgrado ya que la categorización de la UTMACH no le permite realizar ese tipo de actividades.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Dimitrios Filippou, George P. Demopoulos, *Journal of Metals* (1997). Vol. 49(12), pp. 52 – 55.
2. K.G. Thomas, *Developments in Mineral Processing* (2005). Vol.15, pp. 346 – 369.
3. Thomas, KG and Cole AP, *Developments in Mineral Processing* (2005). Vol.15, pp. 403 – 432.
4. K.S. Fraser, R.H. Walton, J.A. Wells, *Minerals Engineering* (1991). Vol. 4, pp. 1029 – 1041.
5. Lars D. Hylander, David Plath, Conrado R. Miranda, Sofie Lucke, Jenny Ohlander and Ana T. F. Rivera, *Clean* (2007). Vol. 35(1), pp. 52 - 61.
6. D. M. Muir; M. G. Aylmore, *Processing and Extractive Metallurgy* (2004). Vol. 113(1), pp. 2 – 12.
7. Gavin Hilson<sup>a</sup>, A.J. Monhemius, *Journal of Cleaner Production* (2006). Vol. 14(12 - 13), pp. 1158 – 1167.
8. M.G. Aylmore, *Developments in Mineral Processing* (2005). Vol. 15, pp. 501 – 539.
9. Rickford Vieira, *Journal of Cleaner Production* (2006). Vol. 14(3 – 4), pp. 448 – 454.
10. Fleming C. A., McMullen J., Thomas K. G., Wells J. A., *Minerals & Metallurgical Processing* (2003). Vol. 20(1), pp. 1 – 9.
11. PL Breuer, MI Jeffrey, *Minerals Engineering* (2000). Vol. 13(10 – 11), pp. 1071 – 1081.
12. Morteza Baghalha, *International Journal of Mineral Processing* (2007). Vol. 82(4), pp. 178 – 186.
13. S Ubaldini, P Fornari, R Massidda, C Abbruzzese, *Hydrometallurgy* (1998). Vol. 48(1), pp. 113 – 124.
14. S Örgül' , Ü Atalay, *Hydrometallurgy* (2002). Vol. 67(1 – 3), pp. 71 – 77.
15. S. Aguayo Salinas, M.A. Encinas Romero, I. Gonzales, *Journal of Applied Electrochemistry* (1996). Vol. 28, pp. 417 – 422.
16. F.K. Crundwell, *Hydrometallurgy* (1995). Vol. 39(1 – 3), pp. 321 – 335.
17. K.L Rees, J.S.J Van Deventer, *Minerals Engineering* (2001). Vol. 14(7), pp. 753 – 773.
18. R. Poulin, R.W. Lawrence, *Minerals Engineering* (1996). Vol. 9(8), pp. 799 – 810.
19. M. Cross, C.R. Bennett, T.N. Croft, D. McBride, J.E. Gebhardt, *Minerals Engineering* (2006). Vol. 19(10), pp. 1098 – 1108.
20. L.R.P. de Andrade Lima' , D. Hodouin, *Minerals Engineering* (2005). Vol. 18(7), pp. 671 – 679.
21. M. King, R. Kelley, D. Abbey, Feasibility Study Reserve Estimation and Lithium Carbonate and Potash Production at the Cauchari-Olaroz Salars, Jujuy Province, Argentina, NI 43 – 101 Technical Report prepared on behalf of LITHIUM AMERICAS CORP.
22. F. Sandoval, *Mining, Minerals and Sustainable Development* (2001). Vol. 75, pp. 1 – 31.
23. McNab B., Exploring HPGR Technology For Heap Leaching of Fresh Rock Gold Ores, IIR Crushing & Grinding Conference (2006), Townsville, Australia, March 29–30.

24. F. Habashi, *Handbook of Extractive Metallurgy*. Vol.III, WILEY – VCH (1997), pp. 1183 – 1269.
25. O. Levenspiel, *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Segunda Edición, EDITORIAL REVERTE (1986), pp. 393 – 446.
26. J. M. Smith, *Ingeniería de la Cinética Química*. Sexta Edición, MCGRAW – HILL (1991), pp. 735 – 763.
27. P. Jongpaiboonkit (2003), *Dynamic Modelling and Optimisation of Carbon Management Strategies in Gold Processing*. School of Engineering AJ Parker CRC for Hydrometallurgy, Murdoch University.
28. J. D. Le Roux, A. W. Bryson, B. D. Young, *Journal- South African Institute of Mining and Metallurgy* (1991). Vol. 91(3), pp. 95 – 103.
29. W. McCabe, J. Smith, P. Harriott, *Unit Operations of Chemical Engineering*. 7th edition, McGraw Hill Chemical Engineering Series (2005). pp. 1130.
30. J. Welty, C. Wicks, R. Wilson, *Fundamentos de Transferencia Momento Calor y Masa*. Segunda Edición, Limusa (2002), pp. 887.
31. R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, *Fenómenos de transporte: un estudio sistemático de los fundamentos del transporte de materia, energía y cantidad de movimiento*. Reprint (1996). pp. 895.
32. A. Tamas, R. Martagiu, R. Minea, *Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timișoara)* (2007). Vol. 52(66) 1 – 2, pp. 133 – 138.
33. S.P. Liebenberg, J.S.J. Van Deventer, *Minerals engineering* (1997). Vol. 10(9), pp. 959 – 972.

FIRMA DEL INVESTIGADOR /DOCENTE	(rúbrica)
FIRMA CONTRAPARTE INSTITUCIONAL 1	(rúbrica)
FIRMA CONTRAPARTE INSTITUCIONAL 2	(rúbrica)

## **ANEXOS**

Aquí se ubicarán secciones adicionales que han sido necesarios para el desarrollo del trabajo y que no se ha considerado otro lugar para ellos en el documento, el objetivo es presentar información adicional importante, ya sea para prolongar la explicación de los datos, como también para confirmarlos. Cabe indicar que un ANEXO NECESARIO es la “Carta Final de la Institución”, formato el cual se le envía adjunto, para que al final del periodo de vinculación sea redactado por la Institución de acogida.

Ejemplo de anexos: copias de documentos, mapas, planos, cuestionarios, guías de entrevista y observación, proyectos, cuadros, gráficos, diagramas, resultados de laboratorios, cronogramas, presentación de la exposición y los productos finales completos.

Los siguientes anexos son adjuntos en versión electrónica

### **COMPONENTE DE INVESTIGACIÓN**

- **TESIS DE INGENIERO QUIMICO**
- **PAPER EN VIAS DE PUBLICACIÓN**

### **CONVENIO FRANROMEC – UTMACH**

### **ASESORIA PLAN DE MEJORAS UTMACH**