



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES DE MATERIALES
MATERIALES POLIMÉRICOS

Modelado Reológico de Fluidos Complejos Producto de la Biolixiviación y Cianuración
de Minerales en Flujo Oscilatorio

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
I. Q. MARÍA ELENA GRIS CORTÉS

DIRECTOR DE TESIS:
DR. OCTAVIO MANERO BRITO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:
DR. LUIS MEDINA TORRES
FACULTAD DE QUÍMICA
DR. FAUSTO CALDERAS GARCÍA
FES ZARAGOZA

CIUDAD DE MÉXICO MARZO 2019.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Contenido

Resumen	6
Abstract	9
1. Introducción	10
2. Objetivos e hipótesis	13
2.1. Objetivo	13
2.1.1. Objetivos particulares	13
2.2. Hipótesis	13
3. Marco teórico	14
3.1. Caracterización reológica de fluidos	14
3.1.1. Flujo de corte simple	14
3.1.2. Flujo de corte oscilatorio de baja amplitud	15
3.1.2.1. Viscoelasticidad lineal	16
3.2. Modelado reológico de un material viscoelástico	17
3.3. Cianuración	18
3.4. Biolixiviación	19
3.4.1. Mecanismo directo	20
3.4.2. Mecanismo indirecto	20
3.4.3. Biolixiviación de minerales de manganeso y plata	21
3.5. Geles	22
3.5.1. Punto de Gel	23
3.5.2. Criterio de Winter y Chambon	24
3.5.3. Criterio de Winter y Mours	25
4. Desarrollo experimental	27
4.1. Preparación de las pulpas minerales	27
4.2. Análisis por espectroscopia infrarroja (FTIR)	27
4.3. Escaneo por microscopia electrónica (SEM)	27
4.4. Pruebas reológicas	28
4.4.1. Reometrías de flujo de corte simple	28
4.4.2. Reometrías de flujo de corte oscilatorio (zona de viscoelasticidad lineal)	28
4.5. Modelado reológico de los datos experimentales.	28

5. Resultados	29
5.1. Análisis por espectroscopia infrarroja (FTIR)	29
5.2. Escaneo por microscopía electrónica (SEM)	31
5.3. Flujo de corte simple	32
5.4. Flujo de corte oscilatoria	34
5.4.1. Tiempo de proceso	34
5.4.2. Módulos viscoso y elástico	35
5.4.2.1. Biolixiviación	35
5.4.2.2. Cianuración	38
5.5. Tiempo característico	41
5.6. Punto de gel	44
5.6.1. Criterio de Winter-Chambon	44
5.6.1.1. Biolixiviación	44
5.6.1.2. Cianuración	45
5.6.2. Criterio de Winter-Mours	47
5.6.2.1. Biolixiviación	47
5.6.2.2. Cianuración	48
5.6.3. Estimación de parámetros.	50
5.7. Modelado reológico	51
5.7.1. Modelado por criterio de Winter-Mours	51
6. Análisis	54
7. Conclusiones	57
Apéndices	59
Bibliografía	66

Índice de diagramas, figuras y tablas.

Diagrama 1. Placas paralelas separadas b distancia una de otra, de las cuales la placa superior se mueve a una velocidad constante (Barnes & Hutton, 1989).....	14
Diagrama 2. Flujo oscilatorio, el material se mueve en ambas direcciones. El flujo oscilatorio presenta un desfase entre el esfuerzo y la deformación.....	15
Diagrama 3 Gráfico del número de Deborah contra la amplitud de deformación. Se muestra la zona de viscoelasticidad lineal. (Macosko, 1994).....	17
Diagrama 4. Mecanismos directo e indirecto del proceso de biolixiviación.....	20
Diagrama 5. Gráfico de frecuencia contra los módulos viscoso y elástico de la zona de equilibrio de un gel.....	23
Diagrama 6. Gráfico de la tangente de delta contra la frecuencia a diferentes tiempos de proceso.....	25
Diagrama 7. Gráfico de la $\tan\delta$ contra el tiempo de proceso a distintas frecuencias... ..	26
Diagrama 8. Espectro FTIR de muestras a diferentes tiempos de proceso del proceso de biolixiviación.....	29
Diagrama 9. Espectro FTIR de muestras extraídas a diferentes tiempos de proceso del proceso de cianuración.....	29
Diagrama 10. Micrográficas SEM y análisis de elementos en diferentes tiempos de proceso del proceso de biolixiviación. a) 0 h, b) 24 h, c) 48 h, d) 72 h.....	31
Figura 1. Viscosidad en función del tiempo de proceso para una prueba de corte simple.....	33
Figura 2. Viscosidad compleja en función del tiempo de proceso para cianuración y biolixiviación a rapidez de deformación de 5 s^{-1}	34
Figura 3. Representación logarítmica de los módulos viscoso y elástico en función de la frecuencia a distintos tiempos de proceso de biolixiviación.....	35
Figura 4. Modulo elástico en función de la frecuencia a distintos tiempos de proceso de biolixiviación.....	36
Figura 5. Representación logarítmica del módulo viscoso en función de la frecuencia a distintos tiempos de proceso de biolixiviación.....	37
Figura 6. Representación logarítmica de los módulos viscoso y elástico en función de la frecuencia a distintos tiempos de proceso de cianuración.....	38
Figura 7. Módulo elástico en función de la frecuencia a distintos tiempos de proceso de cianuración.....	39
Figura 8. Módulo viscoso en función de la frecuencia a distintos tiempos de proceso de cianuración.....	40
Figura 9. Frecuencia del tiempo característico en función del tiempo de proceso para cianuración y biolixiviación a rapidez de deformación de 5 s^{-1}	41

Figura 10. Tiempo característico en función del tiempo de proceso para cianuración y biolixiviación a rapidez de deformación de 5 s^{-1}	42
Figura 11. Representación log-log de la tangente del ángulo de fase en función de la frecuencia a diferentes tiempos de proceso de biolixiviación.....	44
Figura 12. Representación log-log de la tangente del ángulo de fase en función de la frecuencia para distintos tiempos de proceso de cianuración.....	45
Figura 13. Representación log-log de la tangente del ángulo de fase en función del tiempo de proceso a distintas frecuencias del proceso de biolixiviación.....	47
Figura 14. Representación log-log de la tangente del ángulo de fase en función del tiempo de proceso a distintas frecuencias del proceso de cianuración.....	48
Figura 15. Representación logarítmica de los módulos viscoso y elástico en función de la frecuencia para un tiempo de proceso de biolixiviación de 48 h.	51
Figura 16. Representación logarítmica de los módulos viscoso y elástico en función de la frecuencia para un tiempo de proceso de cianuración de 72 h.	52
Tabla 1. Tiempo óptimo de proceso para la prueba de flujo de corte simple.	33
Tabla 2. Tiempo característico para cada tiempo de proceso de la biolixiviación y cianuración.....	43
Tabla 3. Valor del punto de gel para el criterio de Winter-Chambon.....	46
Tabla 4. Valor del punto de gel con el criterio Winter-Mours.....	49
Tabla 5. Resumen de los resultados del tiempo de proceso al que se presentan la viscosidad, viscosidad compleja máxima y criterios de Winter-Chambon y Winter-Mours.	49
Tabla 6. Parámetros del punto de gel del criterio de Winter-Chambon.....	50
Tabla 7. Parámetros del punto de gel del criterio de Winter-Mours.....	50

Resumen

Este trabajo presenta el modelado de la respuesta reológica de pulpas minerales, para diferentes tiempos de proceso (0, 24, 48, 72 y 96h) a nivel industrial, para la recuperación de plata mediante la cianuración y biolixiviación. De acuerdo con el análisis de las propiedades mecánicas del sistema, módulos viscoso y elástico, en el flujo oscilatorio de baja amplitud de deformación, se observó que el sistema tiene las características del comportamiento de un gel débil; es por esta razón que se hace énfasis en la determinación del punto de gel por medio de los criterios de Winter-Chambon y el de Winter-Mours.

El análisis de los distintos modelos viscoelásticos y de los criterios arriba señalados sugiere que el proceso de biolixiviación tiene como máximo de su respuesta mecánica a las 48h, mientras que en el de cianuración esto se presenta a las 72h. Dichos resultados concuerdan con lo reportado en la primera etapa de este proyecto (Ramírez Torres, 2016), realizados en corte simple.

Se determinó que la transición al estado sólido de este sistema, ocurre en los tiempos de procesos mencionados y con una relación entre los módulos viscoso y elástico ($\tan \delta$) de 2.5 para la biolixiviación y 1.7 en el caso de la cianuración.

En este trabajo se concluyó que el criterio de Winter-Mours describe correctamente la zona en que el fluido presenta un comportamiento de gel débil, mientras que la zona que se encuentra cerca del punto de cruce de los módulos (G' y G'') se describe mejor por medio del modelo de Maxwell.

Abstract

This paper presents the modeling of the rheological response of mineral pulps characterized in small amplitude tests at different process times (0, 24, 48, 72 and 96h) for the industrial recovery of silver through cyanidation and bioleaching. The analysis of the mechanical properties of the system, viscous and elastic modules, in oscillatory flow of low amplitude of deformation shows that the system has characteristics of a weak gel behavior; for this reason, the determination of a gel point is carried out through the criteria of Winter-Chambon and Winter-Mours.

The analysis of different viscoelastic models and the criteria mentioned above suggests that the bioleaching process has a maximum in the mechanical response at 48h, while in the cyanidation process occurs at 72h, which is in accordance to the results previously by Ramirez Torres (2016) for simple shear flow.

The transition to solid state occurs at the process times mentioned above and with a relation between viscous and elastic moduli ($\tan \delta$) of 2.5 for bioleaching and 1.7 in the case of cyanidation.

It is concluded that the Winter-Mours criteria correctly describes the behavior of the fluid as a weak gel, while close to the crossing point of the modules (G' and G''), the fluid behavior is best described by Maxwell model.

1. Introducción

La mayoría de las ciencias han cambiado drásticamente en los últimos años, sin embargo, el procesamiento de minerales continúa con algunos de los procesos de extracción convencionales (cianuración) para la recuperación de materiales. Las principales técnicas incluyen un proceso para fragmentar en pequeñas partículas sólidas y separar aquellos minerales que tengan valor comercial. Muchas de las operaciones de procesamiento de minerales se llevan a cabo mediante un líquido, usualmente agua o una solución acuosa, que sirve para el transporte de los fragmentos sólidos, definido como pulpa mineral.

La cianuración, consiste en la disolución de las pulpas minerales en condiciones reductoras para liberar la plata, que posteriormente es extraída con disolventes. Métodos como la cianuración, a pesar de ser eficientes y de bajo costo (Rojas R. & Bustamante R., 2007), tienen un impacto ambiental importante debido al cianuro, los metales pesados e incluso los sulfuros que utiliza; por ello, ha surgido un interés por buscar procesos que disminuyan este impacto sin aumentar en demasía los costos de operación, una de esas alternativas es la biolixiviación. La biolixiviación es un proceso en el cual se agregan microorganismos capaces de separar la fase soluble de la insoluble (plata).

El estudio de las propiedades reológicas de las pulpas minerales (una suspensión) sigue siendo un problema de interés actual, tanto desde el punto de vista experimental como teórico, ya que resultan tecnológicamente importantes en muchas aplicaciones industriales, como el bombeo y diseño de equipos y sistemas de transporte por ductos, operaciones de sedimentación, mezclado y transferencia de calor, entre muchas otras.

El comportamiento reológico de las pulpas minerales es de suma importancia debido al papel crítico que desempeña en muchas de las operaciones del procesamiento de minerales. Las distintas propiedades físicas, químicas y reológicas de las pulpas minerales pueden intervenir en el rendimiento en la recuperación selectiva y la recuperación en general de los distintos minerales (Patra, Nagaraj, & Somasundran, 2010). Debido a la gran importancia que tienen metales como la plata, utilizada para hacer monedas, aparatos eléctricos, en fotografía y como reactivo químico, y el manganeso, usado principalmente para aumentar la resistencia del acero, su recuperación sigue siendo un tema estudiado para aumentar el rendimiento que se obtiene sobre los procesos que se llevan a cabo actualmente.

A pesar de esto, es poca la investigación que se ha realizado sobre la reología de las pulpas minerales; los estudios que se han hecho sobre éstas son, en general, de carácter cualitativo, con el fin de observar sus propiedades, como las interacciones que se generan entre las partículas de una suspensión o los mecanismos en los que participan las bacterias en la biolixiviación (Rodríguez, Ballester, Blázquez, González, & Muñoz, 2001). A lo largo de esta investigación se realizó una búsqueda en la literatura sobre sistemas similares al que se presenta en este proyecto y no se encontró alguno que tenga el mismo comportamiento; principalmente, debido a que el sistema no era el mismo, aunque presentara algunas semejanzas. En el caso de algunos sistemas resultantes de la lixiviación ácida (Pérez García, Cardero Llopiz, Lamoth Bastardo, & Garcell Puyáns, 2008), se ha encontrado que el comportamiento reológico está ligado, no sólo a la concentración del sólido en las suspensiones, sino al pH de las pulpas. En algunos otros sistemas se estudia el comportamiento de la viscosidad de las pulpas

minerales en función del esfuerzo, la concentración de sólidos o el avance de la reacción, pero es poca la información que puede encontrarse sobre el análisis de las propiedades en flujo de corte oscilatorio.

De acuerdo con los datos reportados por el Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI), el estado de Durango, es el tercer productor de plata del país con una participación del 16%. A nivel internacional, México ocupa el primer lugar como productor de plata y el onceavo en el caso del manganeso. (Servicio Geológico Mexicano, 2017).

2. Objetivos e hipótesis

2.1. Objetivo

Modelar la respuesta reológica en flujo de corte oscilatorio de baja amplitud de pulpas minerales a diferentes tiempos de proceso para la recuperación de plata mediante la biolixiviación y cianuración a nivel industrial. Además, determinar el punto de gel y analizar el comportamiento que tiene el fluido resultante de estos procesos en dicho punto.

2.1.1 Objetivos particulares

- Evaluar la respuesta reológica de pulpas minerales en los procesos de biolixiviación y cianuración.
- Realizar simulaciones con distintos modelos para materiales viscoelásticos con los datos experimentales.
- Analizar qué modelo reproduce mejor los datos experimentales.

2.2 Hipótesis

Debido a que los modelos viscoelásticos permiten el estudio del comportamiento elástico y viscoso de los materiales, será posible reproducir los datos experimentales en flujo de corte oscilatorio de baja amplitud mediante alguno de estos modelos.

3. Marco teórico

3.1. Caracterización reológica de fluidos

Mediante el uso de distintas pruebas, en varios tipos de flujo controlado, es posible obtener gran cantidad de información a partir de las mediciones que se realizan en un reómetro. El tipo de propiedades que pueden medirse de un material, depende en gran medida, del tipo de prueba reológica al que es sometido.

3.1.1. Flujo de corte simple

Si se coloca un sistema de placas paralelas, la placa superior se mueve a velocidad (V_i) y dirección constantes, provocando un flujo por arrastre, lo que permite determinar la función de viscosidad y los coeficientes de esfuerzos normales.

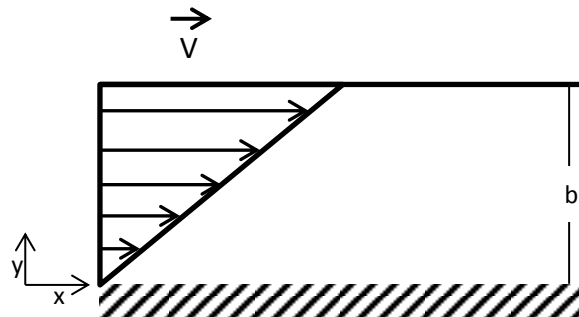


Diagrama 1. Placas paralelas separadas b distancia una de otra, de las cuales la placa superior se mueve a una velocidad constante (Barnes & Hutton, 1989).

$$V_x = \dot{\gamma}y, \quad (1)$$

$$V_y = V_z = 0. \quad (2)$$

3.1.2. Flujo de corte oscilatorio de baja amplitud

Los análisis oscilatorios son frecuentemente el tipo de prueba viscoelástica más utilizado, esta prueba consiste en someter un fluido a un esfuerzo (τ) o deformación (γ) sinusoidal de una frecuencia dada (ω). Durante este movimiento periódico, el esfuerzo y la rapidez de deformación ($\dot{\gamma}$) evolucionan sinusoidalmente en función del tiempo con la misma pulsación, pero presentando un cierto desfase (δ) una con respecto a la otra.

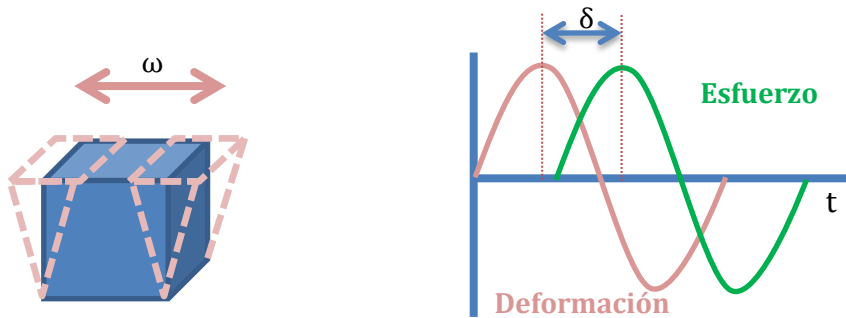


Diagrama 2. Flujo oscilatorio, el material se mueve en ambas direcciones. El flujo oscilatorio presenta un desfase entre el esfuerzo y la deformación.

Con esta prueba se obtienen propiedades complejas como los módulos viscoso y elástico; es de baja amplitud para que no se presenten problemas de no linealidad.

Cuando un material presenta propiedades como las de un sólido, a cualquier frecuencia, éstas son representadas por el módulo elástico (G'), mientras que si las propiedades del material son las de un líquido, se representan por el módulo viscoso (G''). En el sistema internacional, las unidades de estos dos módulos son Pascal (Pa) y están definidos de la siguiente manera:

$$G' = G^* \cos(\delta), \quad (3)$$

$$G'' = G^* \sin(\delta), \quad (4)$$

$$G^* = \frac{\tau^*}{\gamma^*} \quad . \quad (5)$$

Todas estas propiedades reológicas varían con respecto al fluido considerado y a la temperatura. Además, en algunos casos dependen también de la frecuencia (ω) de corte. Por lo tanto, un fluido puede tener un comportamiento muy viscoso a cierta frecuencia y un comportamiento elástico a otra.

3.1.2.1. Viscoelasticidad lineal

A mediados del siglo XIX los científicos descubrieron que la respuesta elástica de diversos materiales dependía del tiempo. Los materiales viscoelásticos exhiben propiedades tanto elásticas como viscosas simultáneamente (Winter H. H., Mours, Ewen, Richter, & Shiga, 1997); es decir, son sustancias que se encuentran entre los materiales completamente elásticos (idealmente elásticos) y los líquidos viscosos (fluidos newtonianos).

El predominio de unas propiedades sobre las otras puede ser medido mediante la constante de tiempo característico del material. La relación entre el tiempo característico y el tiempo de observación es conocida como el número de Deborah, utilizado para determinar el estado de agregación en que se encuentra el material.

$$De = \frac{\text{tiempo característico}}{\text{tiempo de observación}} = \frac{\lambda_0}{t}. \quad (6)$$

Un sólido elástico presenta un número de Deborah mayor a la unidad ($De \gg 1$), en el caso contrario se encuentran los líquidos viscosos ($De \ll 1$). Un material viscoelástico se encuentra en el rango entre los dos anteriores (Tadmor & Gogos, 2006).

Por encima de cierto valor de deformación, los sólidos tienden a alejarse de la relación lineal marcada por la ley de Hooke. En el caso de los líquidos, por encima de cierto valor de rapidez de deformación se alejan de la ley de Newton. En el caso de los materiales viscoelásticos suele presentarse un fenómeno similar, para deformaciones muy bajas, cercanas al equilibrio, existe una relación lineal entre esfuerzo y deformación, lo que se denomina zona de viscoelasticidad lineal. Para deformaciones mayores, esa relación lineal se pierde y se alcanza la zona de viscoelasticidad no lineal. (Macosko, 1994).

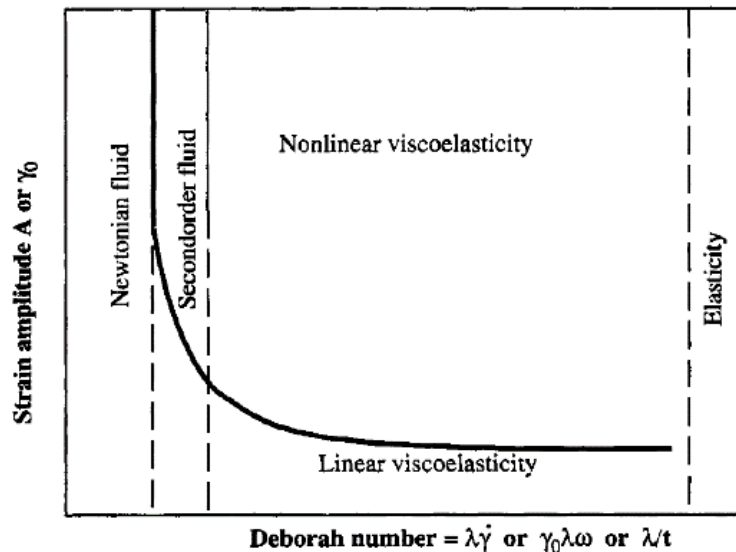


Diagrama 3 Gráfico del número de Deborah contra la amplitud de deformación. Se muestra la zona de viscoelasticidad lineal. (Macosko, 1994)

3.2. Modelado reológico de un material viscoelástico

Un modelo reológico es aquel que es capaz de predecir el comportamiento de algunas de las propiedades del material, usualmente se utilizan los módulos viscoso y elásticos. En la actualidad existen una gran cantidad de modelos para materiales con distintas características y propiedades.

La distinción entre materiales viscosos y elásticos se ilustra mejor con sus respuestas a una deformación repentina: tensiones creadas en un material elástico permanecen constantes en el tiempo durante el tiempo que la deformación se lleve a cabo, mientras que las tensiones en un fluido viscoso desaparecen en una escala gobernada por su viscosidad. (Morozov & Spagnoile, 2015) En un material viscoelástico se presentan ambos comportamientos. Los modelos lineales generales son los de Maxwell y Kelvin-Voigt que representan la conexión entre estos comportamientos en paralelo y en serie, respectivamente (Barnes & Hutton, 1989). El modelo de Maxwell se utiliza para fluidos, mientras que el de Kelvin-Voigt para sólidos; además existen modelos que representan una combinación de los modelos generales, como es el caso del modelo de Burgers (Skrzypek & Ganczarski, 2015).

Otro tipo de modelos son aquellos que consideran las características del material y que son más específicos. Algunos de ellos utilizan parámetros relacionados con las propiedades del material y no sólo con su respuesta mecánica. Tal sería el caso de los modelos utilizados en suspensiones o en geles, que requieren parámetros como la densidad, el tamaño de la partícula o la fracción de empaquetamiento (Barnes H., 2000).

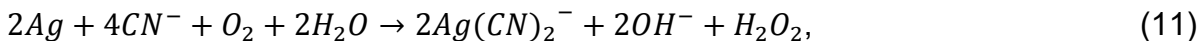
3.3. Cianuración

Existe una gran preocupación por el uso del cianuro en los procesos industriales debido a que es una sustancia tóxica que puede ser letal si se ingiere o inhala en cantidad suficiente; sin embargo, al ser un proceso de bajo costo, la cianuración aún es

usada con frecuencia. El proceso de cianuración consiste en la disolución de los metales preciosos de un mineral molido en una solución alcalina diluida de cianuro, normalmente de sodio o potasio. (Nava-Alonso, Elorza-Rodríguez, Uribe-Salas, & Pérez-Garibay, 2007) El mecanismo de cianuración puede ser representado de la siguiente manera (Habashi, 1967):



La reacción general:



3.4. Biolixiviación

La biolixiviación se presenta como un tratamiento alternativo para la obtención de metales a partir de sulfuros metálicos. El proceso de biolixiviación se produce por la catálisis de microorganismos durante la disolución de algunas menas minerales. El microorganismo emplea el mineral como combustible, utilizando la transferencia de electrones para su supervivencia y liberar metales, sin requerir una alimentación externa de energía. (Rodríguez, Ballester, Blázquez, González, & Muñoz, 2001)

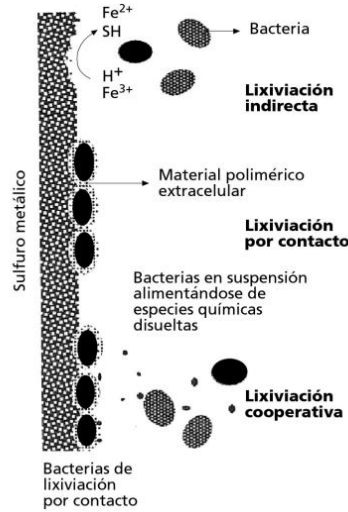
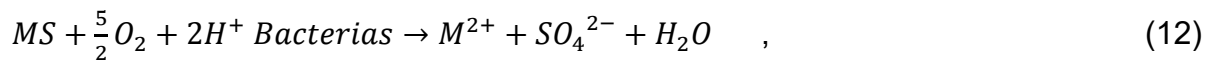


Diagrama 4. Mecanismos directo e indirecto del proceso de biolixiviación.

3.4.1. Mecanismo directo

La bacteria ataca al sulfuro metálico de forma directa, por medio de su adherencia a la superficie mineral y por transporte de electrones, usualmente del sulfuro al oxígeno disuelto, una oxidación enzimática.

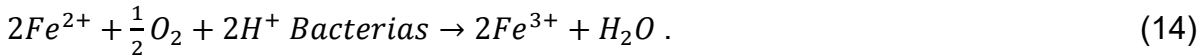


La adherencia de los microorganismos a la superficie del mineral es indispensable para este proceso, ya que ha habido estudios que señalan que las bacterias adheridas pueden secretar sustancias que ataquen al metal.

3.4.2. Mecanismo indirecto

La biolixiviación por mecanismo indirecto tiene lugar mediante la interacción del mineral con productos intermedios o finales del metabolismo de las bacterias. Al no

haber tantas reacciones enzimáticas que actúen directamente sobre el sulfuro y el agente de lixiviación, el Fe^{3+} es regenerado por el microorganismo mediante las siguientes reacciones (Rodríguez, Ballester, Blázquez, González, & Muñoz, 2001):



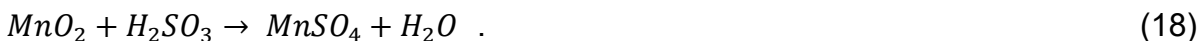
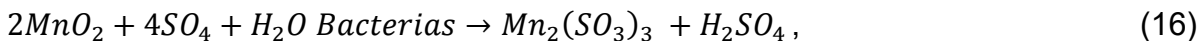
El azufre elemental que se forma por medio de estas reacciones, es oxidado a ácido sulfúrico por la misma bacteria; esto disminuye el pH, acelera el proceso y mejora las condiciones ambientales para las bacterias.



3.4.3. Biolixiviación de minerales de manganeso y plata

Al someter el mineral a biolixiviación se persiguen dos objetivos:

Solubilizar, con el mejor rendimiento posible, el manganeso presente en el mineral. Está demostrado que el manganeso se solubiliza como sulfato de manganeso (II) a partir del óxido de manganeso (IV) por la acción de las bacterias, mediante las siguientes reacciones:



Por otro lado, se busca lograr una mayor extracción de plata, ya que se supone que, al someter al mineral a la biolixiviación, la plata se libera más fácilmente de la matriz y, por tanto, podrían obtenerse mayores rendimientos al cianurar el mineral después de la extracción del manganeso (Porro & Tedesco, 1988).

3.5. Geles

Un gel es una red coloidal no fluida o red de polímeros que se expande a través de todo su volumen mediante un fluido; es decir, que consiste de un polímero entrecruzado y un solvente (Winter H. H., Mours, Ewen, Richter, & Shiga, 1997).

Un gel es un sólido suave, sólido o material tipo sólido que consiste al menos de dos componentes, uno del cual es un líquido presente abundantemente y el otro, partículas de una suspensión, por ejemplo. El carácter elástico y resistente puede ser observado por el ojo humano, es consecuencia, en escala de tiempo en segundos, un gel no muestra un flujo bajo la influencia de su propio peso. La característica de un gel está definida en términos de dos mecanismos dinámicos: un módulo elástico (o de almacenamiento), $G'(\omega)$ y un módulo viscoso (o de pérdida), $G''(\omega)$, que cuando se grafican con el tiempo (o frecuencia), exhibe una pronunciada meseta extendiéndose por el tiempo al menos en orden de segundos. Es decir, muestran independencia de la frecuencia (ω).

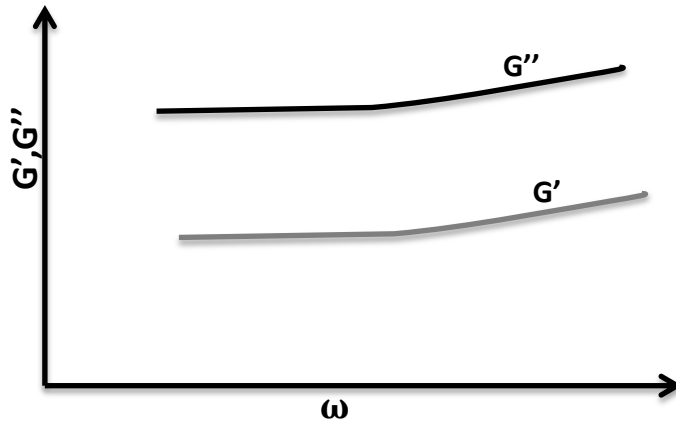


Diagrama 5. Gráfico de frecuencia contra los módulos viscoso y elástico de la zona de equilibrio de un gel.

Si el módulo viscoso es mayor que el elástico, indica que el material tiene un comportamiento de gel débil ($G'' > G'$), ya que domina el comportamiento viscoso. Por el contrario, si el módulo elástico es mayor que el viscoso ($G' > G''$), el material tendría un comportamiento de gel fuerte debido a que domina el comportamiento elástico (Douglas, 2018).

3.5.1. Punto de Gel

El punto de gel se define como el punto de formación de la red incipiente en un proceso que forma una red física o química. En la literatura se pueden encontrar distintos métodos para determinar el punto de gel, ya sean físicos o reológicos. Originalmente, se consideraba el punto de gel como el punto de intersección de los módulos viscoso y elástico (Winter & Chambon, 1985), pero al ser dependiente de la frecuencia, presentaba desviaciones con los datos experimentales.

3.5.2. Criterio de Winter y Chambon

Winter y Chambon han desarrollado un criterio experimental que estima el punto de gel a través de medidas reológicas. De acuerdo con este criterio, el punto de gel se identifica con el instante en que los módulos elástico y viscoso escalan con la frecuencia de la misma manera (Winter & Chambon, 1986).

$$G', G'' \propto \omega^n, \quad (19)$$

$$G' = G'' = \sqrt{\frac{\pi}{2}} S \omega^n. \quad (20)$$

Donde n es denominado el exponente de relajación y se relaciona con parámetros microestructurales y S es la fuerza del gel. Posteriormente, se estipula que la tangente de pérdida $\tan(\delta)$, es independiente de la frecuencia; es decir, es constante en el punto de gel (Chambon & Winter, 1987).

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} = \text{constante}, \quad (21)$$

$$\delta = n \frac{\pi}{2}. \quad (22)$$

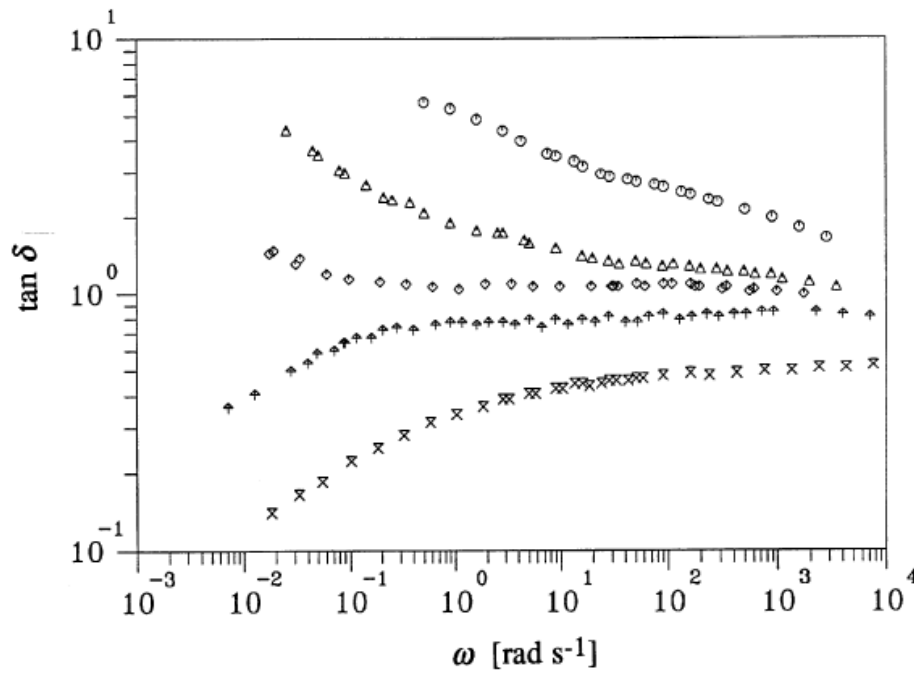


Diagrama 6. Gráfico de la tangente de delta contra la frecuencia a diferentes tiempos de proceso, puede observarse la región donde la $\tan\delta$ es independiente de la frecuencia (Winter & Mours, 1997). Identificado como el punto de gel, de acuerdo al criterio de Winter-Chambon.

3.5.3. Criterio de Winter y Mours

En contraste con el criterio de Winter-Chambon, el criterio de Winter-Mours se identifica con la $\tan(\delta)$ y el tiempo de proceso. El punto de intersección de las líneas de datos a diferentes frecuencias representa el punto de gel. En adición a esto, se considera que la fuerza de gel (S) es dependiente de la frecuencia (ω).

$$n = \frac{2}{\pi} \left(\frac{G''}{G'} \right) , \quad (23)$$

$$S(\omega) = \frac{G'(\omega)}{\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \Gamma(1-n)} . \quad (24)$$

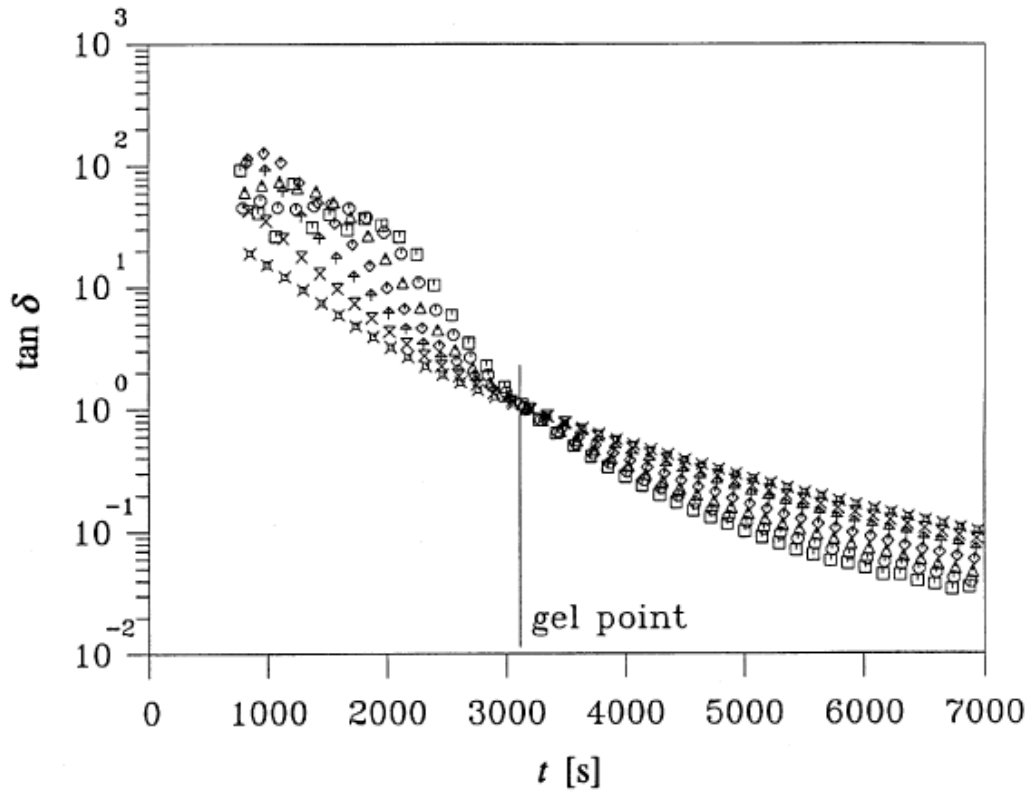


Diagrama 7. Gráfico de la $\tan \delta$ contra el tiempo de proceso a distintas frecuencias. El punto de cruce representa el punto de gel de acuerdo al criterio de Winter-Mours (Winter & Mours, 1997).

4. Desarrollo experimental

4.1. Preparación de las pulpas minerales

Las muestras extraídas del proceso en la planta First Majestic en el estado de Durango, fueron analizadas en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Las pulpas minerales fueron tomadas a diferentes tiempos de proceso a nivel industrial, para la recuperación de plata mediante biolixiviación y cianuración (0, 24, 48, 72, 96 h) en condiciones estándar de 25°C. (Ramírez Torres, 2016).

4.2. Análisis por espectroscopia infrarroja (FTIR)

Posterior a los procesos de biolixiviación y cianuración, las pulpas minerales se analizaron mediante FTIR. El análisis se llevó a cabo con una punta de diamante FTIR Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific, EE. UU.), mediante la técnica del disco de bromuro de potasio (KBr). Se realizaron 100 exploraciones a una resolución de 1 cm⁻¹, de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹.

4.3. Escaneo por microscopia electrónica (SEM)

La muestra se fijó con cinta adhesiva en una superficie de cobre y se recubrió al vacío con oro a 10 mbar durante 90 segundos (modelo Desk II, Denton Vacuum, NJ, EE. UU.), se examinó en un microscopio electrónico de barrido (JEOL Mod. JSM6300 Jeol, Japón) con un voltaje de aceleración de 20 kV y un aumento de 1000X.

4.4. Pruebas reológicas

4.4.1. Reometrías de flujo de corte simple

Se realizaron por duplicado las pruebas reológicas en un intervalo de frecuencias de 0.1 a 300 s^{-1} en flujo de corte simple ($\dot{\gamma}$). Dichas pruebas se realizaron en un Reómetro AR-G2 de esfuerzo controlado (Lab Companio, RW-0525G) a temperatura controlada a 25°C utilizando una geometría de paleta tipo Vane.

4.4.2. Reometrías de flujo de corte oscilatorio (zona de viscoelasticidad lineal)

De las pruebas de flujo en corte simple, pudo observarse el intervalo de la región de viscoelasticidad lineal ($\dot{\gamma}$), por lo que se realizó un barrido de deformación en la zona de viscoelasticidad lineal, la deformación fija fue de 30%. Se estimaron las propiedades viscoelásticas, el comportamiento de los módulos viscoelásticos (G' , G'' y δ) con respecto a la frecuencia (ω). La prueba de corte oscilatorio se realizó en un intervalo de bajas de frecuencias (ω) de 0.1-100 $\left(\frac{\text{rad}}{\text{s}}\right)$, que marca el intervalo de deformaciones al cual la señal fue reproducible (Ramírez Torres, 2016).

4.5. Modelado reológico de los datos experimentales.

Los datos experimentales obtenidos para ambos procesos a diferentes tiempos, se modelaron utilizando varias ecuaciones y criterios por medio de algoritmos matemáticos desarrollados mediante los softwares Wolfram Mathematica y Microsoft Excel.

5. Resultados

5.1. Análisis por espectroscopia infrarroja (FTIR)

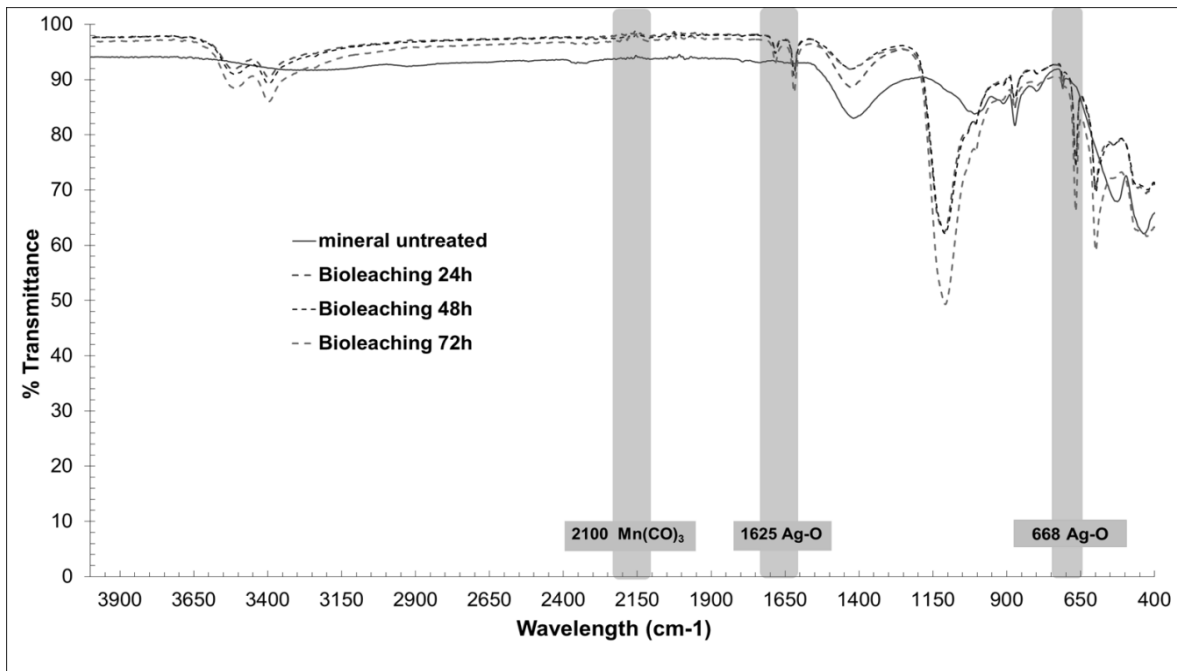


Diagrama 8. Espectro FTIR de muestras a diferentes tiempos de proceso del proceso de biolixiviación.

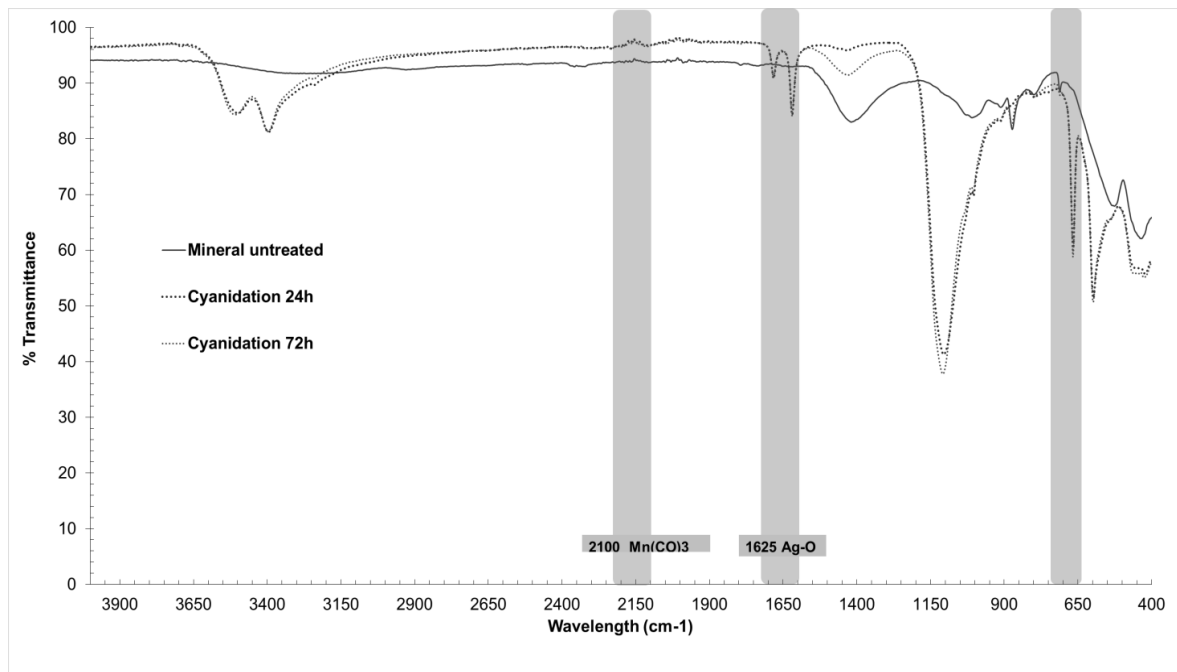
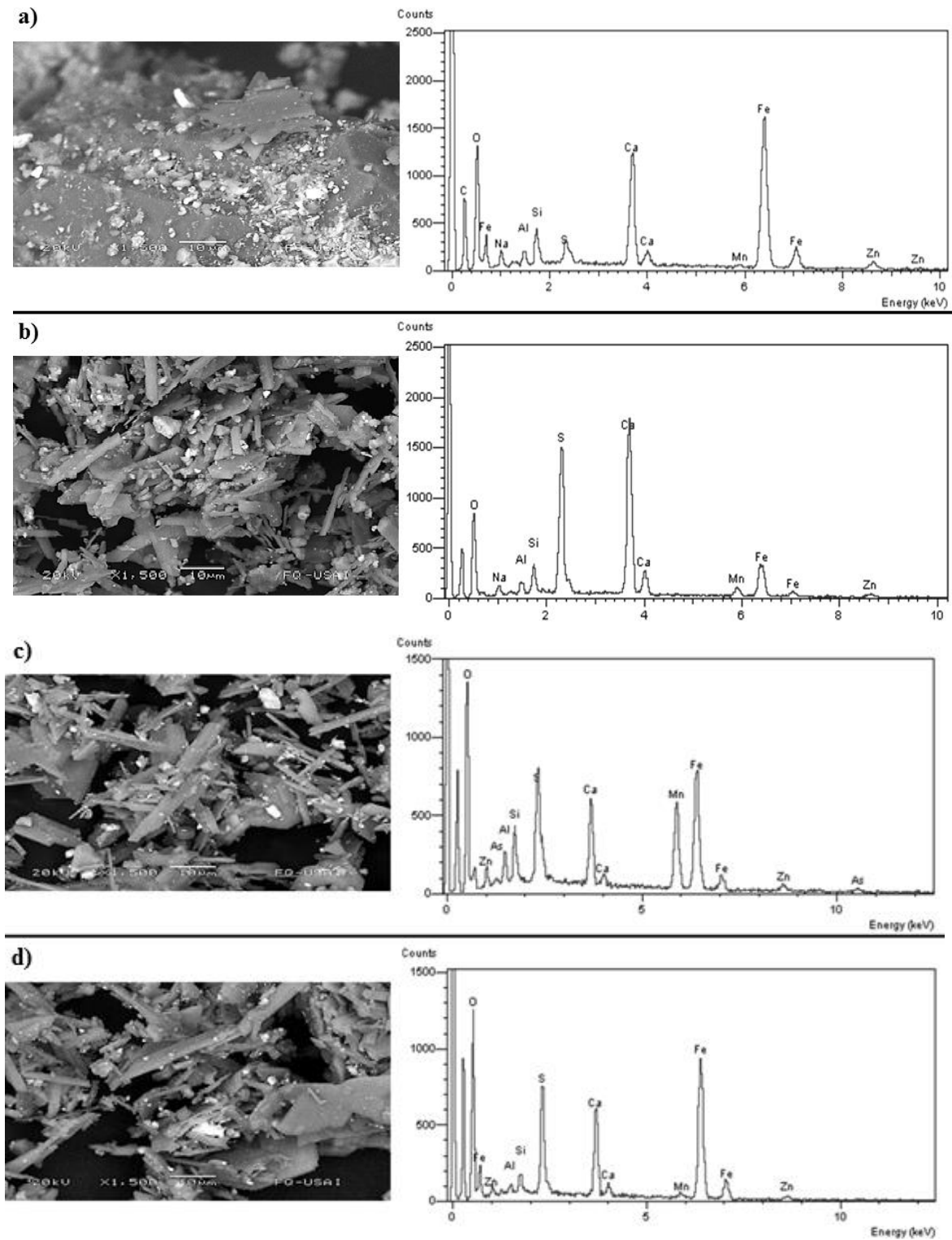


Diagrama 9. Espectro FTIR de muestras extraídas a diferentes tiempos de proceso del proceso de cianuración.

El Diagrama 8 muestra los espectros de FTIR para Ag y Mn para diferentes muestras extraídas en diferentes momentos del proceso de biolixiviación. Para el caso de Ag, los picos de absorción típicos se observan en 1625 y 668 cm^{-1} que corresponden al enlace de estiramiento y deformación de Ag-O respectivamente, estos valores están de acuerdo con los reportados en la literatura (Rao, 1963). Para el mineral no tratado, estos enlaces no están presentes, estos picos aparecen a medida que avanza el proceso de biolixiviación, que se toma aquí como una indicación de más Ag libre presente en los medios de cultivo a medida que se realiza la biolixiviación. El Diagrama 8 no muestra un cambio apreciable en las bandas de absorción correspondientes a Mn. Para el caso de los procesos de cianuración.

El Diagrama 9 muestra los espectros FTIR para muestras extraídas en diferentes momentos durante el proceso de cianuración, revelando la exposición de plata a las 24h. También es apreciable que el pico correspondiente a la plata, en el Diagrama 8, progresa con respecto al tiempo, siendo más pronunciado al tiempo de proceso de 72h, mientras que en contraste con el proceso de cianuración, en el Diagrama 9, se observa que después de las 24h, el pico se muestra constante en función del tiempo de proceso.

5.2. Escaneo por microscopía electrónica (SEM)



El desgaste de la superficie mineral se observa en las micrografías a medida que evoluciona el proceso de biolixiviación. Se está formando una morfología más fibrosa a medida que avanza la biolixiviación; esto se atribuye a la corrosión y al desgaste por la acción de los microorganismos en la superficie del mineral.

También es posible observar en el Diagrama 10, que al tiempo de proceso de 24 horas se muestra una mayor concentración de partículas y que la recuperación del manganeso y plata son más representativos entre las 24 y 48 horas del proceso de biolixiviación.

5.3. Flujo de corte simple

En una etapa anterior de este proyecto se realizaron las pruebas reológicas de las muestras y se analizó el comportamiento en pruebas de corte simple (Torres, 2016), utilizando modelos para fluidos no newtonianos, como el de ley de la potencia, el modelo de Cross y el BMP (Bautista-Manero-Puig) para determinar cuál de ellos reproducía mejor los valores experimentales, en este caso, la viscosidad. Se obtuvieron los resultados que se muestran en la Figura 1, que exhiben el comportamiento de la viscosidad en función del tiempo de proceso para el flujo en corte simple, donde se observan máximos a las 48h en el caso de la biolixiviación y de 72h para la cianuración. En este punto, la viscosidad es mayor, por lo que los procesos se encuentran en su mayor desarrollo, por eso es el tiempo óptimo.

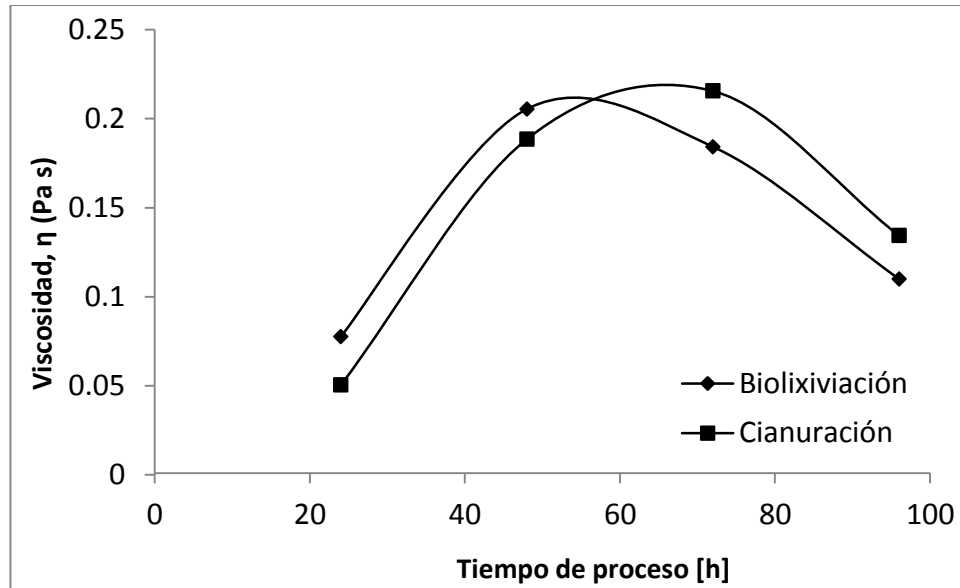


Figura 1. Viscosidad en función del tiempo de proceso para una prueba de corte simple, para los procesos de biolixiviación y cianuración a una rapidez de deformación de 5 s^{-1} .

Tabla 1. Tiempo óptimo de proceso para la prueba de flujo de corte simple.

Proceso	Tiempo óptimo	Modelo representativo
Biolixiviación	48 horas	BMP
Cianuración	72 horas	Cross

5.4. Flujo de corte oscilatoria

5.4.1. Tiempo de proceso

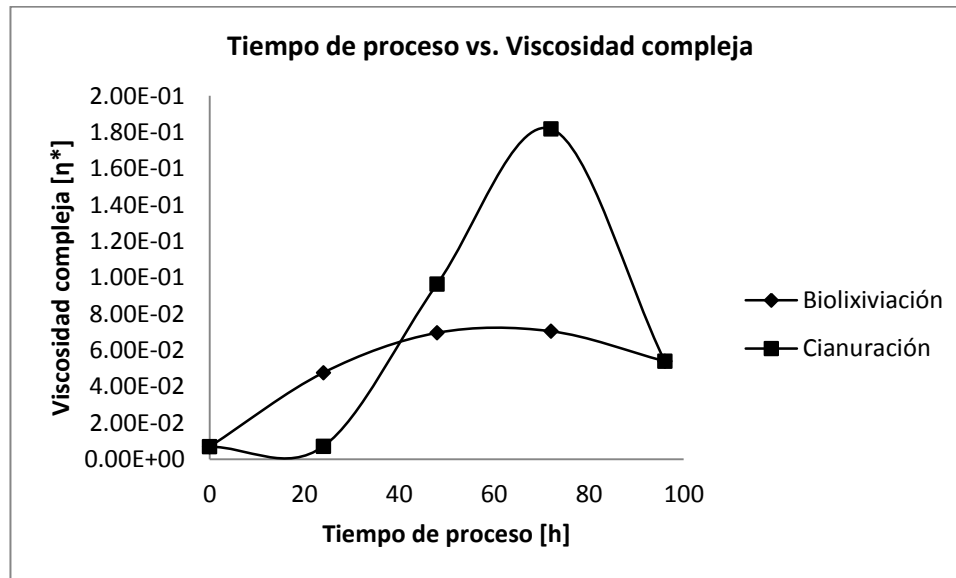


Figura 2. Viscosidad compleja en función del tiempo de proceso para cianuración y biolixiviación a rapidez de deformación de 5 s^{-1} .

En la Figura 2 se muestran las curvas de viscosidad compleja en función del tiempo de proceso para los tratamientos de biolixiviación y cianuración estudiados. Las muestras fueron extraídas de cada tratamiento en cada tiempo indicado en la gráfica. A cada muestra se le aplicó un barrido de frecuencias para medir los módulos viscoso y elástico en una prueba de flujo oscilatorio dentro del intervalo viscoelástico lineal, a partir de estos datos se obtuvo el valor de la viscosidad compleja. Ambas curvas muestran un máximo de viscosidad compleja pero en diferentes tiempos de proceso, para la curva de biolixiviación el máximo está alrededor de las 60h de proceso, mientras que para la curva de cianuración, el máximo se presenta a las 72h. Este máximo podría estar relacionado con el máximo avance de reacción en ambos casos. Cabe mencionar que el máximo de la curva de cianuración es mayor que el de la curva de biolixiviación y tiene un valor casi del triple.

5.4.2. Módulos viscoso y elástico

5.4.2.1. Biolixiviación

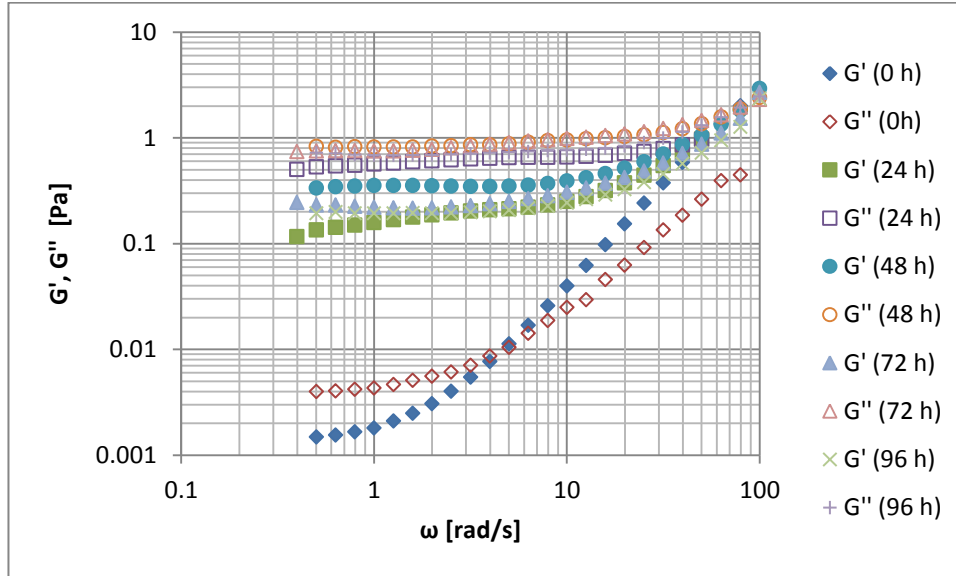


Figura 3. Representación logarítmica de los módulos viscoso y elástico en función de la frecuencia a distintos tiempos de proceso de biolixiviación.

En la Figura 3 se muestran las curvas de los módulos viscoso y elástico en función de la frecuencia a diferentes tiempos de proceso para la biolixiviación. Las muestras fueron extraídas en cada tiempo indicado en la gráfica. Puede notarse que para el proceso de biolixiviación, el punto en el que se intersectan las curvas de G' y G'' correspondientes a cada tiempo de proceso (Tabla 2), con excepción de las de 0 h, es aproximadamente el mismo, cercano a los 100 s^{-1} .

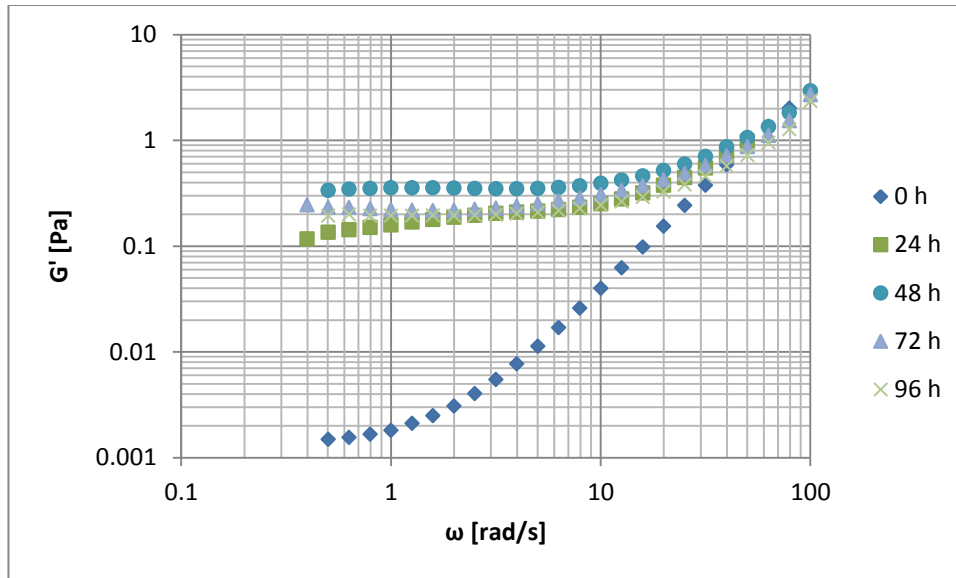


Figura 4. Módulo elástico en función de la frecuencia a distintos tiempos de proceso de biolixiviación.

En la Figura 4 se muestran las curvas del módulo elástico en función de la frecuencia a diferentes tiempos de proceso para la biolixiviación. Puede observarse que la meseta que presenta este módulo aumenta con el tiempo de proceso, alcanzando un valor máximo a las 48h y después, dicho valor disminuye. Esto también es congruente con lo señalado en la Figura 2 del máximo de viscosidad compleja; también puede notarse que aproximadamente en la frecuencia de 100 s^{-1} coinciden la mayoría de las curvas.

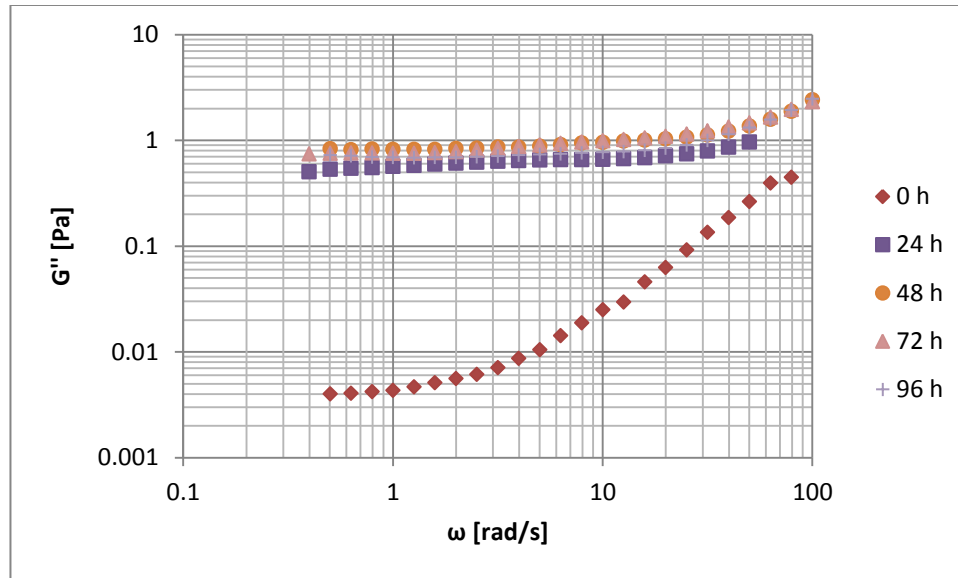


Figura 5. Representación logarítmica del módulo viscoso en función de la frecuencia a distintos tiempos de proceso de biolixiviación.

En la Figura 5 se muestran las curvas del módulo viscoso en función de la frecuencia a diferentes tiempos de proceso para la biolixiviación. Puede observarse que este módulo presenta una meseta que crece con respecto al tiempo de proceso y que el valor máximo, de las mesetas de las curvas, se presenta a las 48h y que después permanece prácticamente constante. También puede notarse que después del crecimiento inicial no se presenta un aumento significativo en los valores de este módulo.

En las Figuras 4 y 5 se puede observar la evolución de los módulos con respecto al tiempo de proceso. El cambio inicial es notorio en ambos módulos, sin embargo, puede observarse que el módulo elástico presenta más variación a lo largo del proceso que el módulo viscoso.

5.4.2.2. Cianuración

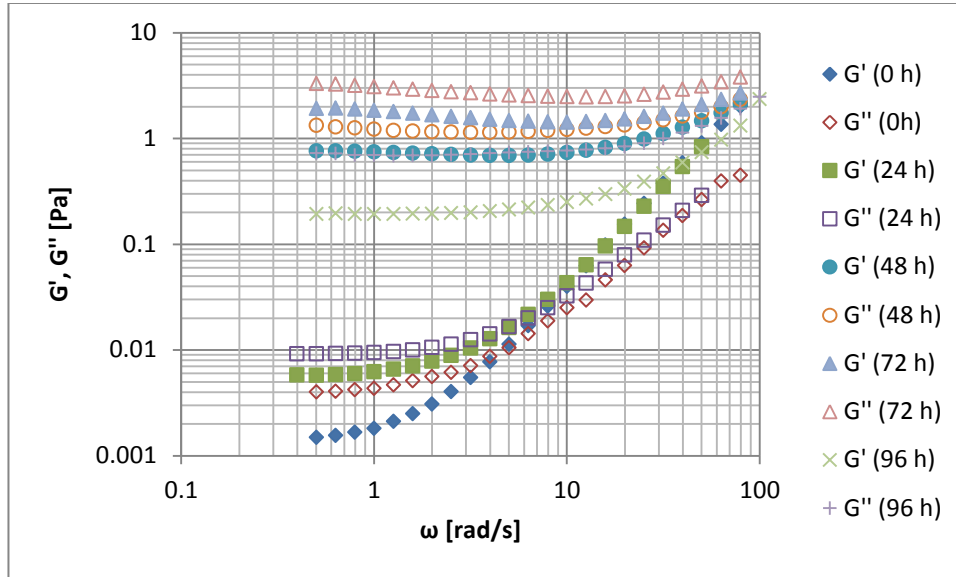


Figura 6. Representación logarítmica de los módulos viscoso y elástico en función de la frecuencia a distintos tiempos de proceso de cianuración.

En la Figura 6 se muestran las curvas de los módulos viscoso y elástico en función de la frecuencia a diferentes tiempos de proceso para la cianuración. Las muestras fueron extraídas en cada tiempo indicado en la gráfica. A cada muestra se le aplicó un barrido de frecuencias para medir los módulos viscoso y elástico en una prueba de flujo oscilatorio dentro del intervalo viscoelástico lineal. Puede notarse que para el proceso de cianuración no se observa el punto en el que se intersectan las curvas de G' y G'' correspondientes a cada tiempo de proceso, con excepción de las de 0 y 24 h; sin embargo, al igual que en el caso de la biolixiviación, las curvas se aproximan al acercarse a la frecuencia de 100 s^{-1} .

Si se comparan las Figuras 3 y 6 puede observarse que el proceso de cianuración tiene un comportamiento ligeramente distinto al de la biolixiviación. En el caso de la cianuración, los datos de las 0 y 96 h se desvían del resto debido a que la viscosidad

se encuentra en sus niveles más bajos; mientras que el punto de intersección de las curvas de G' y G'' también es aproximadamente el mismo, es decir, que la frecuencia a la que el módulo elástico supera al viscoso es semejante en todos los tiempos de proceso, pero no es tan claro como el de la biolixiviación.

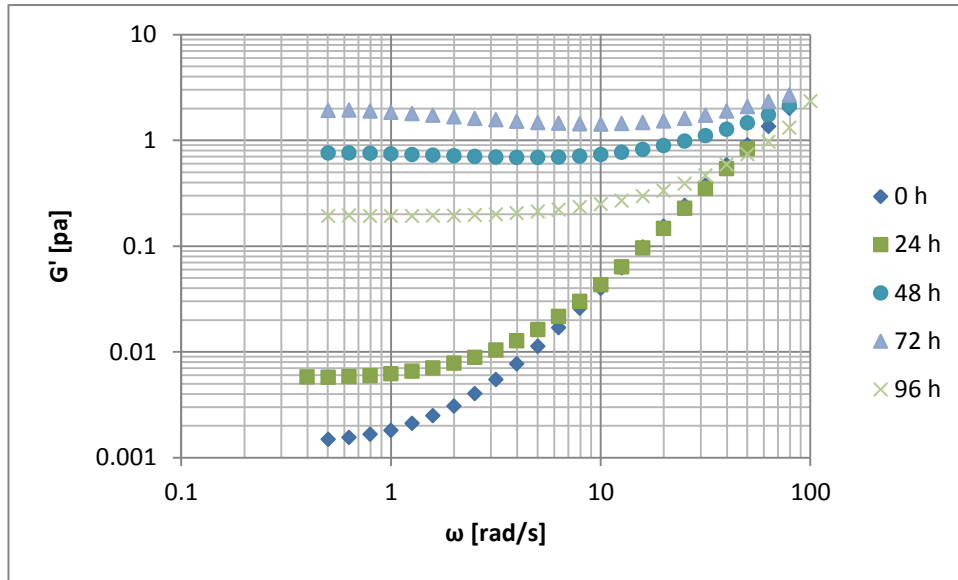


Figura 7. Módulo elástico en función de la frecuencia a distintos tiempos de proceso de cianuración.

En la Figura 7 se muestran las curvas del módulo elástico en función de la frecuencia a diferentes tiempos de proceso para la cianuración. Puede observarse que este módulo crece con respecto al tiempo de proceso presentando una meseta con un valor máximo a las 72h y después dicho valor disminuye. Esto es congruente con lo señalado en la Figura 2 del máximo de viscosidad compleja.

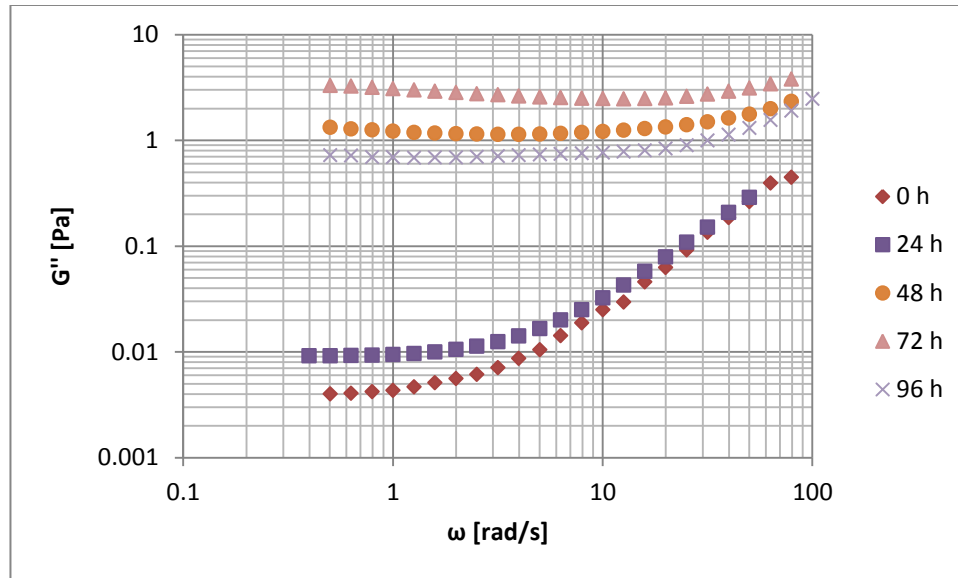


Figura 8. Módulo viscoso en función de la frecuencia a distintos tiempos de proceso de cianuración.

En la Figura 8 se muestran las curvas del módulo viscoso en función de la frecuencia a diferentes tiempos de proceso para la cianuración. Puede observarse que este módulo crece con respecto al tiempo de proceso presentando una meseta de mayor valor a las 72h. y después decrece. También puede notarse que, al contrario de lo ocurrido en el proceso de biolixiviación, no se presenta un crecimiento marcado en este módulo hasta después de las 24 h. Después de ese crecimiento se observa que para los tiempos de proceso restantes, para frecuencias menores a 30 s^{-1} , el módulo viscoso no depende de la frecuencia.

En las Figuras 7 y 8 se observa que ambos módulos presentan una evolución con el tiempo, si bien en este caso también es más importante el cambio en el módulo elástico se presenta un comportamiento distinto al de la biolixiviación, esto puede deberse a las distintas características de las partículas de la suspensión.

5.5. Tiempo característico

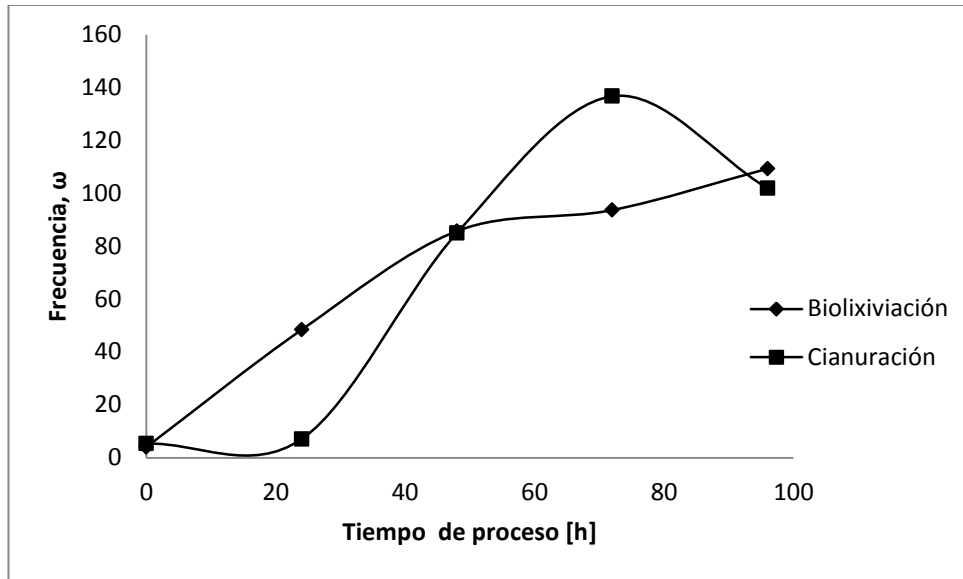


Figura 9. Frecuencia del tiempo característico en función del tiempo de proceso para cianuración y biolixiviación a rapidez de deformación de 5 s^{-1} .

En la Figura 9 se muestran las curvas de frecuencia del tiempo característico en función del tiempo de proceso para la biolixiviación y cianuración. A partir de los datos obtenidos en las pruebas reológicas oscilatorias, se obtuvo el valor de la frecuencia en el tiempo característico para cada tiempo de proceso, la curva de cianuración a las 72h, presenta el valor más alto. Cabe mencionar que, como puede observarse en la Figura 6, las curvas de los módulos viscoso y elástico no se cruzan en el intervalo de frecuencias estudiado, por lo que ese valor fue aproximado matemáticamente. En el caso de la biolixiviación entre las 48 y 72h se observa una meseta.

Lo observado en esta gráfica, en general, es congruente con lo que se muestra en las Figuras 1 y 2, que representan máximos y mesetas en la viscosidad y viscosidad compleja a los mismos tiempos de proceso de la cianuración y biolixiviación, respectivamente.

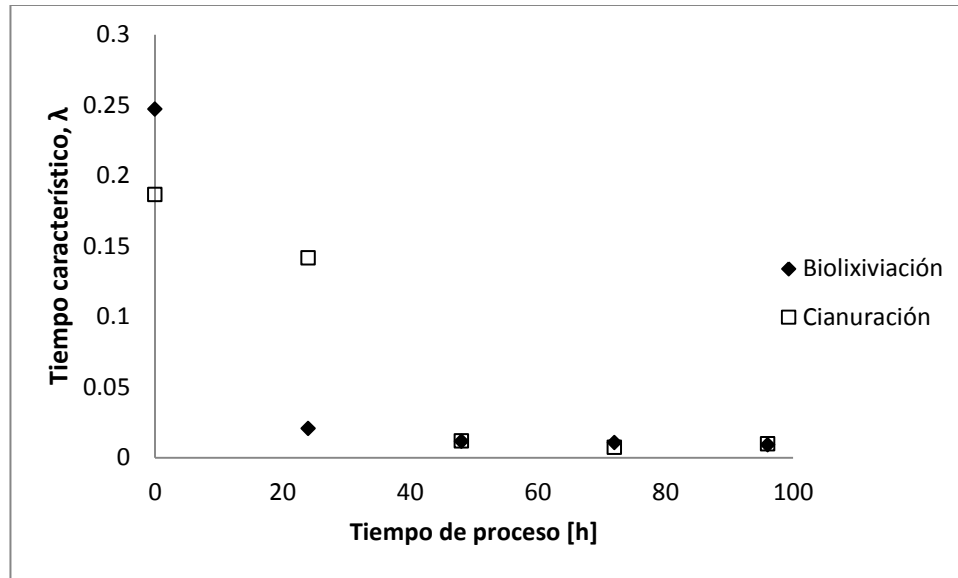


Figura 10. Tiempo característico en función del tiempo de proceso para cianuración y biolixivación a rapidez de deformación de 5 s^{-1} .

En la Figura 10 se muestran las curvas de tiempo característico en función del tiempo de proceso para la biolixivación y cianuración, a partir de estos datos se obtuvo el valor del tiempo característico. La curva de cianuración decae hasta llegar a las 48 horas, donde comienza una zona donde el tiempo característico es constante; en contraste, la biolixivación alcanza la zona de tiempo característico constante más rápido, empezando a las 24 horas. Además de estos datos, en la Tabla 2, se puede ver que en ambos casos, del tiempo de proceso de 48 horas en adelante, la variación en el valor del tiempo característico es mínima. Es importante considerar que para el tiempo de proceso de 72 horas en la cianuración se hizo una estimación matemática, ya que no se presentó el punto de cruce entre los módulos viscoso y elástico dentro del rango de frecuencia estudiado.

Tabla 2. Tiempo característico para cada tiempo de proceso de la biolixiviación y cianuración.

Tiempo de Proceso	Biolixiviación		Cianuración	
	ω	λ	ω	λ
0	4.05	0.25	5.36	0.19
24	48.40	0.02	7.06	0.14
48	85.72	0.01	85.00	0.01
72	93.66	0.01	136.73	0.01
96	109.31	0.01	101.91	0.01

5.6. Punto de gel

5.6.1. Criterio de Winter-Chambon

5.6.1.1. Biolixiviación

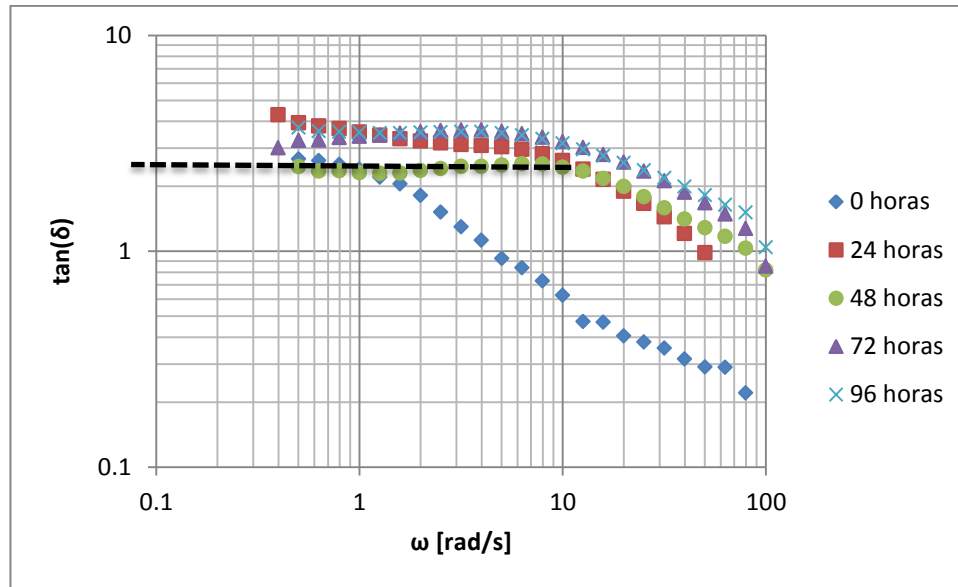


Figura 11. Representación log-log de la tangente del ángulo de fase en función de la frecuencia a diferentes tiempos de proceso de biolixiviación.

En la Figura 11 se muestran las curvas de la tangente del ángulo de fase en función de la frecuencia para los diferentes tiempos de proceso para los que fueron tomadas muestras del proceso de biolixiviación. El ángulo de fase es una relación entre los módulos viscoso y elástico, puede observarse que para tiempos mayores al tiempo cero y bajo el intervalo de frecuencias entre 0.3 y 10 s^{-1} existe la tendencia a la independencia del valor de la tangente con respecto a la frecuencia, mas no con el tiempo de proceso. La línea punteada marca el valor de la tangente en el que se cumple la condición del punto de gel según Winter y Chambon, es decir la $\tan(\delta)$, es constante.

5.6.1.2. Cianuración

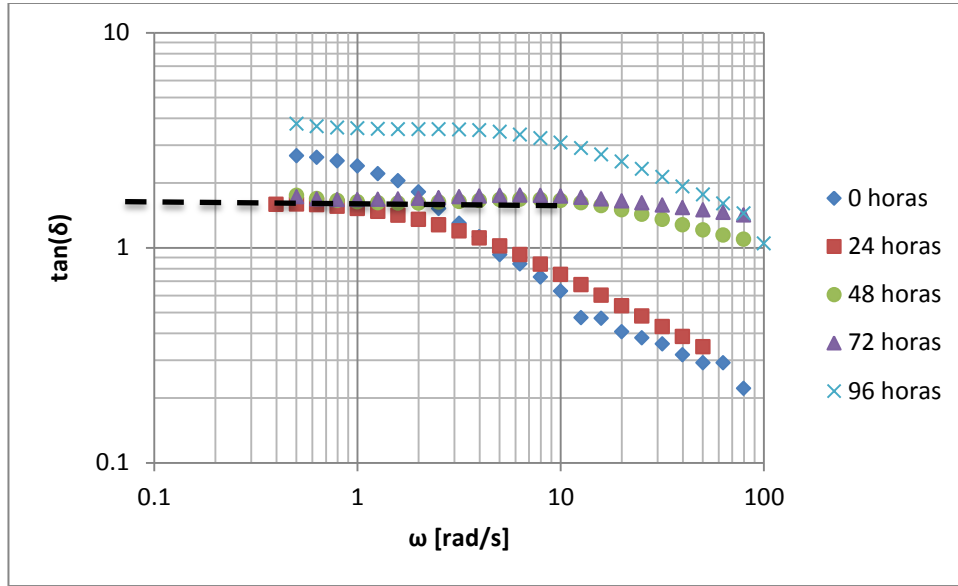


Figura 12. Representación log-log de la tangente del ángulo de fase en función de la frecuencia para distintos tiempos de proceso de cianuración.

En la Figura 12 se muestran las curvas de la tangente del ángulo de fase en función de la frecuencia para los diferentes tiempos de proceso para los que fueron tomadas muestras del proceso de cianuración. Puede observarse que, al contrario que en el caso de biolixiviación, a los tiempos de proceso de 0 y 24h existe dependencia del valor de la tangente con respecto a la frecuencia; mientras que para los tiempos mayores, en el intervalo de frecuencias entre 0.3 y 10 s^{-1} , se presenta nuevamente la tendencia a la independencia del valor de la tangente con respecto a la frecuencia, mas no con el tiempo de proceso.

Según el criterio de Winter y Chambon, el punto de gel es aquel en el que el valor de $\tan(\delta)$ es constante. La línea punteada marca el valor de la tangente en el que se cumple dicha condición del punto de gel. En ese sentido, en las gráficas anteriores, es posible observar que para determinado intervalo de bajas frecuencias, menores a 10 s^{-1}

existe dicha tendencia, al menos en los tiempos de proceso de 24 a 72 h. Sin embargo, no se presenta un caso en el que se cumpla para todo el intervalo de frecuencia, es decir, que fuera de dicho intervalo, la muestra no presenta un comportamiento de gel.

Para todas las curvas, en la Figura 12, se observa que cuando el valor de $\tan(\delta)$ no es constante, éstas presentan una pendiente negativa, lo que es indicativo de un comportamiento líquido (Winter & Mours, 1997).

Usualmente, el comportamiento que se presenta en este tipo de gráficas es el de un cambio de pendiente; es decir, se pasa de la pendiente negativa (comportamiento líquido) a la positiva (comportamiento sólido) pasando por la pendiente cero (punto de gel).

Si se considerara únicamente el intervalo de frecuencias menores a 10 s^{-1} y dejando fuera los datos de 0 y 96 h, puede observarse que para el caso de la biolixiviación, la curva que mejor representa la independencia de la $\tan(\delta)$ es la de 48 h; mientras que en el caso de la cianuración, las curvas de 48 y 72 h son prácticamente iguales.

Tabla 3. Valor del punto de gel para el criterio de Winter-Chambon.

Proceso	Tan(δ)
Biolixiviación	2.4
Cianuración	1.9

5.6.2. Criterio de Winter-Mours

5.6.2.1. Biolixiviación

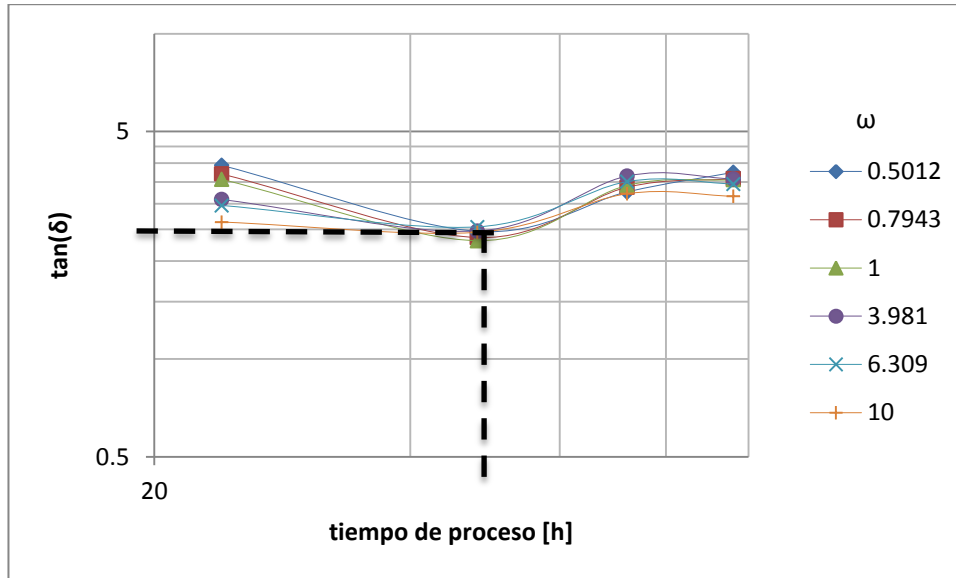


Figura 13. Representación log-log de la tangente del ángulo de fase en función del tiempo de proceso a distintas frecuencias del proceso de biolixiviación.

En la Figura 13 se muestran las curvas de la tangente del ángulo de fase en función del tiempo de proceso para diferentes frecuencias, los datos fueron tomados de las pruebas de barrido de frecuencia de los módulos viscoso y elástico en una prueba de flujo oscilatorio par el intervalo de viscoelasticidad lineal del proceso de biolixiviación. Puede observarse que existe un único punto en el que se intersectan todas las curvas de la tangente, aproximadamente al tiempo de proceso de 48 h. Alrededor del punto de las 72 h se presenta también el cruce de las curvas a distintas frecuencias, sin embargo, no es tan claro como el primero. Cabe señalar que, como se observa en la Figura 2, el intervalo comprendido entre estos dos puntos es en el que se presenta una

viscosidad compleja máxima para este proceso. Las líneas punteadas son para marcar el punto en que las curvas se intersectan y en qué tiempo del proceso ocurre esto.

5.6.2.2. Cianuración

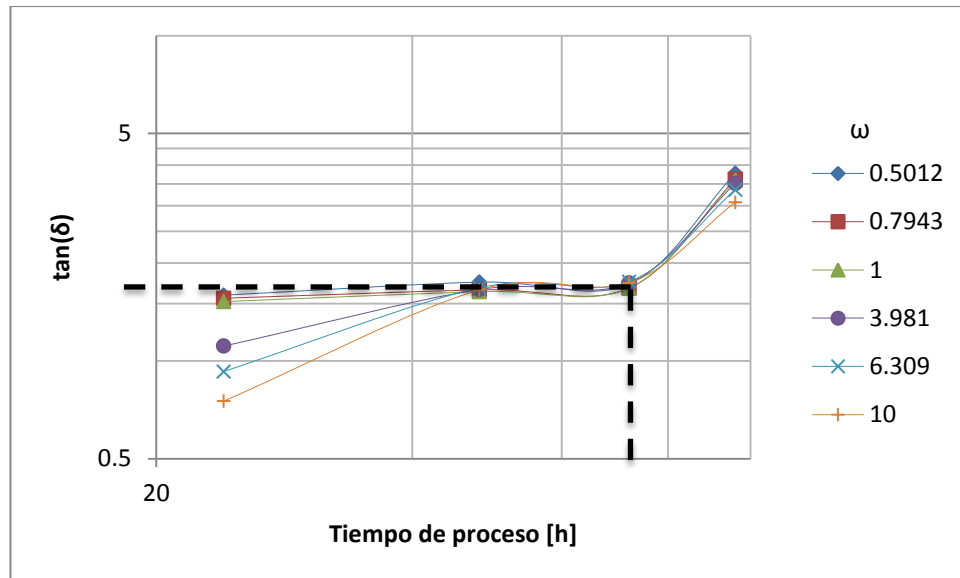


Figura 14. Representación log-log de la tangente del ángulo de fase en función del tiempo de proceso a distintas frecuencias del proceso de cianuración.

En la Figura 14 se muestran las curvas de la tangente del ángulo de fase en función del tiempo de proceso para diferentes frecuencias del proceso de cianuración. Puede observarse que existe un único punto en el que se intersectan todas las curvas de la tangente, al tiempo de proceso de 72h. Cabe señalar que, como se observa en la Figura 2, este punto es en el que se presenta una viscosidad compleja máxima para este proceso.

En las Figuras 11 y 12 se muestra el procedimiento para determinar el tiempo de proceso en el que ocurre el punto de gel. (Winter & Mours, 1997). Puede observarse también que, en ambos casos, dicho punto coincide con los puntos del proceso donde

la viscosidad y la viscosidad compleja alcanzan un máximo. Para cada uno de los procesos los puntos críticos de gel son los siguientes:

Tabla 4. Valor del punto de gel con el criterio Winter-Mours.

Proceso	Tiempo	$\tan(\delta)$
Bioliixiviación	48 h	2.5
Cianuración	72 h	1.7

Tabla 5. Resumen de los resultados del tiempo de proceso al que se presentan la viscosidad, viscosidad compleja máxima y criterios de Winter-Chambon y Winter-Mours.

Proceso	Corte Simple	Corte oscilatorio				
	Viscosidad Máxima	Viscosidad Compleja Máxima	Winter-Chambon		Winter-Mours	
			Tiempo	$\tan(\delta)$	Tiempo	$\tan(\delta)$
Bioliixiviación	48 h	48 h	48 h	2.4	48 h	2.5
Cianuración	72 h	72 h	72 h	1.9	72 h	1.7

En la Tabla 5 se presentan los resultados obtenidos de los puntos de gel, para los procesos de bioliixiviación y cianuración, de los dos criterios analizados. Puede observarse que ambos criterios se cumplen a los mismos tiempos de procesos y que, además, coinciden con los puntos en los que, tanto la viscosidad como la viscosidad compleja alcanzan su valor máximo.

Los valores de la $\tan(\delta)$ son aproximados, no sólo son de la misma magnitud, sino que sus valores son cercanos para cada proceso. Es decir, que la relación entre los valores de los módulos viscoso y elástico en estos puntos es similar.

5.6.3. Estimación de parámetros.

Se considera el punto en el que ocurre la gelación como el punto de intersección de G' y G'' (Winter & Chambon, 1986) y se estimaron los valores del exponente de relajación (n) y de la fuerza del gel (S) enfocándose en los tiempos de proceso donde se presenta el máximo de viscosidad.

$$G' = G'' = \sqrt{\frac{\pi}{2}} S \omega^n. \quad (25)$$

Tabla 6. Parámetros del punto de gel del criterio de Winter-Chambon.

Proceso	Tiempo	n	S
Bioliixiviación	48 h	0.698	0.073
Cianuración	72 h	0.779	0.095

Pero si se considera el punto de gel como la intersección de las curvas de la $\tan(\delta)$ se obtienen:

Tabla 7. Parámetros del punto de gel del criterio de Winter-Mours.

Proceso	Tiempo	n
Bioliixiviación	48 h	0.758
Cianuración	72 h	0.657

En este caso, para un fluido viscoelástico Winter y Mours señalan que S es dependiente de la frecuencia.

$$n = \frac{2}{\pi} \left(\frac{G''}{G'} \right), \quad (26)$$

$$S(\omega) = \frac{G'(\omega)}{\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \Gamma(1-n)}. \quad (27)$$

5.7. Modelado reológico

5.7.1. Modelado por criterio de Winter-Mours

Mediante la transformada de Fourier del módulo complejo es posible evaluar las propiedades mecánicas (Negi, Redmon, Ramakrishnan, & Osuji, 2014).

$$G'(\omega) = \Gamma(1 - n)S\omega^n \cos\left(n\frac{\pi}{2}\right), \quad (28)$$

$$G''(\omega) = \Gamma(1 - n)S\omega^n \sin\left(n\frac{\pi}{2}\right). \quad (29)$$

Utilizando los resultados de la sección anterior se obtienen las siguientes gráficas.

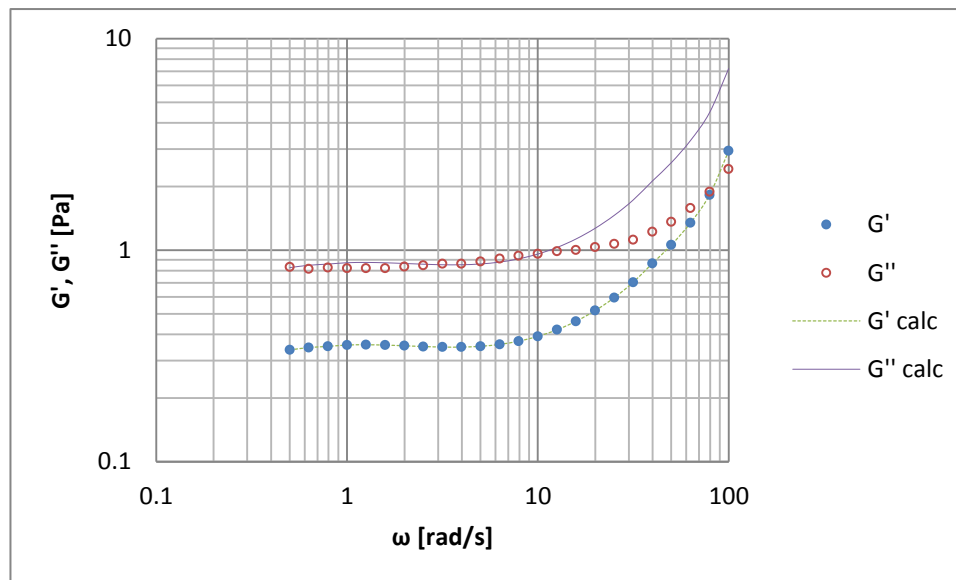


Figura 15. Representación logarítmica de los módulos viscoso y elástico en función de la frecuencia para un tiempo de proceso de biolixiviación de 48 h. Las líneas de tendencia presentes corresponden a la estimación de los valores de G' y G'' considerando la dependencia del factor S con la frecuencia.

En la Figura 15 se muestran los datos de los módulos viscoso y elástico extraídos del proceso de biolixiviación para un tiempo de proceso de 48h. Adicionalmente, se presentan las estimaciones numéricas de los cálculos realizados considerando que el factor que representa la fuerza de gel (S) depende de la frecuencia y que el punto de

gel se estima conforme al criterio de Winter y Chambon. Puede observarse que al aplicar dicho criterio el modelo representa la zona de equilibrio, que es donde existe un gel, sin embargo al salir de dicha zona, mayor a los 10 s^{-1} , el comportamiento de la muestra ya no es el de un gel y el modelo ya no corresponde a este sistema.

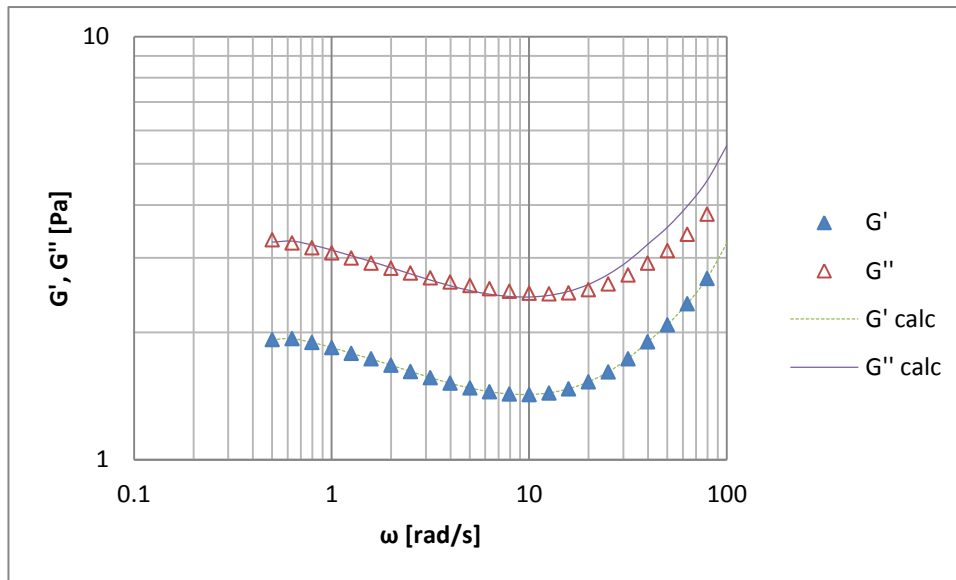


Figura 16. Representación logarítmica de los módulos viscoso y elástico en función de la frecuencia para un tiempo de proceso de cianuración de 72 h. Las líneas de tendencia presentes corresponden a la estimación de los valores de G' y G'' considerando la dependencia del factor S con la frecuencia.

En la Figura 16 se muestran los datos de los módulos viscoso y elástico extraídos del proceso de cianuración para un tiempo de proceso de 72h. Haciendo un tratamiento de los datos igual al empleado en los de la Figura 15, se puede observar que en la zona de frecuencias menores a los 20 s^{-1} , se presenta la meseta característica del comportamiento de gel, aunque a diferencia del proceso de biolixiviación, la independencia de los módulos con la frecuencia es menos clara.

Como puede observarse en las Figuras 15 y 16, este procedimiento ayuda a describir la región en que las muestras se comportan como gel, a bajas frecuencias, menores de

20 rad/s, mostrando que la fuerza del gel (S) no es independiente de la frecuencia. Con lo que se observa en las Figuras 13 y 14, el criterio de Winter y Chambon será capaz de describir el comportamiento en la zona en que la tangente del ángulo de fase es independiente de la frecuencia.

6. Análisis

El estudio de las transiciones líquido sólido en suspensiones son particularmente complicadas debido a que hay otros fenómenos presentes, como la anisotropía, interacciones entre las partículas, convección por precipitación de partículas, la forma y tamaño de las mismas influyen en la reología de las suspensiones (Winter & Mours, 1997). En estudios de sistemas similares (Patra, Nagaraj, & Somasundran, 2010) se hace notar que, en las pulpas minerales, características como la morfología de las partículas y la composición mineral, entre otros, puede alterar el comportamiento reológico. Lo anterior, aunado a la dispersión de las partículas y las burbujas de aire en las pulpas hacen de este sistema uno de gran complejidad.

Debido a las características que tiene el sistema, entre las cuales se encuentran, que las curvas de G' y G'' no muestran una gran dependencia con la frecuencia, es decir, que las curvas presentan una meseta para el intervalo de bajas frecuencias, menores a 10 s^{-1} para los tiempos de proceso de 24 a 72h, antes del punto de cruce.

Ya que en las gráficas se observa que $G'' > G'$, se puede predecir que el sistema se comporta como un gel débil, donde la parte viscosa domina a la elástica; esto en relación con el criterio de Winter y Mours, que señala que para este sistema se cumple que mientras más se aproxime n al valor de uno, se presenta el comportamiento de un gel débil y que dicho exponente debe tener un valor entre 0.5 y 1 en el caso en el que $G'' > G'$ (Douglas, 2018).

Algunos sistemas similares estudiados, muestran distintos comportamientos debido a la naturaleza de las reacciones que se presentan entre las bacterias y el medio; sin embargo, hay que considerar que las muestras son suspensiones y que esta zona

puede atribuirse a un gel físico y no necesariamente a la evolución de la reacción; es decir, que dicho gel débil ($G'' > G'$) se deba a las interacciones entre las partículas y la fase acuosa (Yoon & Gunasekaran, 2007).

Por otro lado, el punto de gel también es una función de la concentración, y el cambio de viscosidad que presentan las muestras a distintos tiempos de proceso son un indicativo del avance de reacción y por lo tanto el cambio de concentración. En el cambio de comportamiento de un líquido viscoelástico a un sólido viscoelástico que ocurre en el cruce entre G' y G'' debe influir el hecho de que la reacción continúa y que la concentración de bacterias aumenta (Yoon & Gunasekaran, 2007).

De acuerdo a la literatura consultada, existen sistemas similares en suspensiones minerales o en la industria alimenticia, sin embargo, la mayoría no tiene un comportamiento de tipo de gel; es decir, los módulos G' y G'' dependen de la frecuencia (Douglas, 2018), o en aquellos donde sí se presenta una zona de equilibrio anterior al punto de cruce de las curvas de los módulos en su gran mayoría son geles fuertes, o con comportamiento sólido ($G' > G''$), debido a las interacciones entre las partículas y la solución que generan uniones físicas.

Por las características de los modelos viscoelásticos, algunos de ellos pueden predecir el comportamiento de un gel después del punto de cruce, pero en este caso, al presentarse antes de dicho punto, ninguno de los modelos básicos representa al sistema a lo largo de todo el intervalo de frecuencia analizado. En cambio, la ecuación de gel de Winter y Chambon (ecuación 21) representa mejor dicho comportamiento de independencia de los módulos en función de la frecuencia. Mediante los criterios de

Winter, Chambon y Mours es posible predecir la zona de equilibrio que se presenta en todas las series de datos de los procesos, mientras que el punto de cruce se puede predecir con el modelo de Maxwell; sin embargo, no representa el comportamiento de los fluidos estudiados por la zona en que el sistema se comporta como gel.

Se puede observar que las gráficas del tiempo característico, siguen el mismo patrón que aquellas en las que se presenta la viscosidad y la viscosidad compleja. También puede relacionarse con los puntos de gel, las zonas de equilibrio, corresponden a los tiempos de procesos a los que se presenta el punto de gel en ambos procesos. Incluso, el punto de gel puede relacionarse con el comportamiento observado en los Diagramas 8, 9 y 10, en las cuales se observa un mayor entrecruzamiento de las partículas o que se presenta una variación en la concentración que depende del tiempo de proceso.

7. Conclusiones

Al ser un sistema tan complejo, que es una suspensión con comportamiento de gel formada por partículas de minerales, una solución acuosa y los exopolisacáridos, en el caso de la biolixiviación, no es posible reproducir su comportamiento mediante un solo modelo. Las características del sistema nos indican que el fluido pasa de un comportamiento pseudo-sólido a bajas frecuencias, caracterizado porque los módulos viscoso y elástico son independientes de la frecuencia, a un sólido elástico conforme aumenta la frecuencia.

La viscosidad y la viscosidad compleja, alcanzan un máximo a las 48 y 72 h, para los procesos de biolixiviación y cianuración respectivamente, tanto en la prueba de corte simple como en la oscilatoria. En ambos casos, el tiempo de proceso es el mismo; de 48 h para el proceso de biolixiviación y 72h para la cianuración.

Los criterios de Winter-Chambon y Winter-Mours, estiman el punto de gel en esos mismos tiempos de proceso, lo que indica que en esos puntos se alcanza un máximo en las reacciones de ambos procesos. Cabe mencionar que, el criterio de Winter-Mours, permite hacer una mejor determinación del punto de gel ya que se puede identificar con mayor claridad el punto que señala la definición; además, los valores obtenidos con ambos criterios son semejantes.

Es importante señalar que tanto el punto de gel, el máximo de la viscosidad, viscosidad compleja y entrecruzamiento, coinciden en un tiempo de proceso, tanto para la biolixiviación como para la cianuración.

En el proceso de biolixiviación, la viscosidad y la viscosidad complejas se muestran más estables a lo largo del tiempo de proceso, debido a la naturaleza de las interacciones que ejercen los exopolisacáridos presentes en el proceso sobre las pulpas minerales; lo que representaría una ventaja de la biolixiviación sobre la cianuración, ya que se puede observar un proceso más estable en cuanto a las propiedades estudiadas.

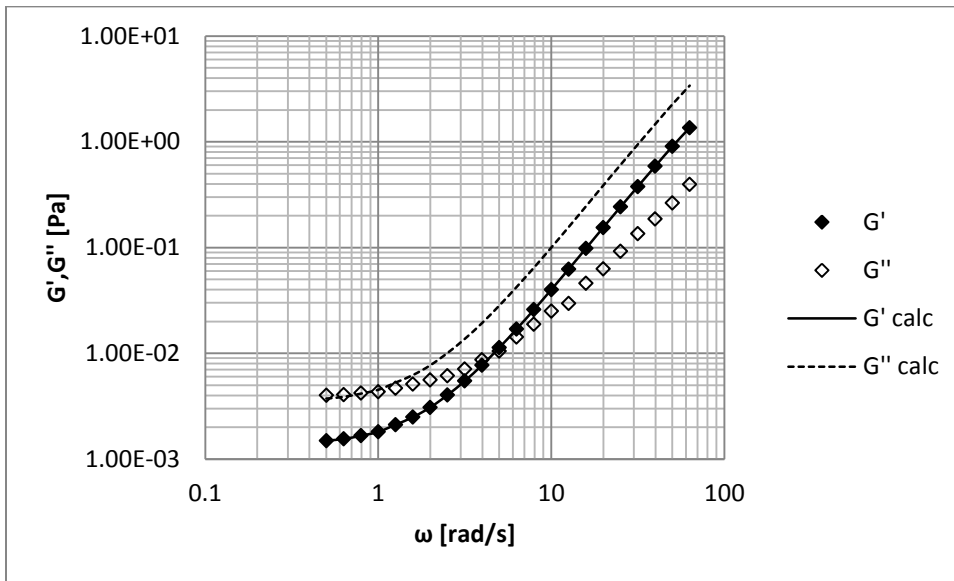
Los modelos de viscoelasticidad lineal como el de Maxwell y el de Burgers, al ser generales, no son los más adecuados para este tipo de sistemas complejos, ya que el tipo de comportamiento que describen no se asemeja al de las pulpas minerales estudiadas. Alguno de ellos, al aplicarle algún método matemático, habría proporcionado mejores resultados, sin embargo, los parámetros utilizados no hubieran tenido un significado físico, razón por la que fueron descartados.

Apéndices

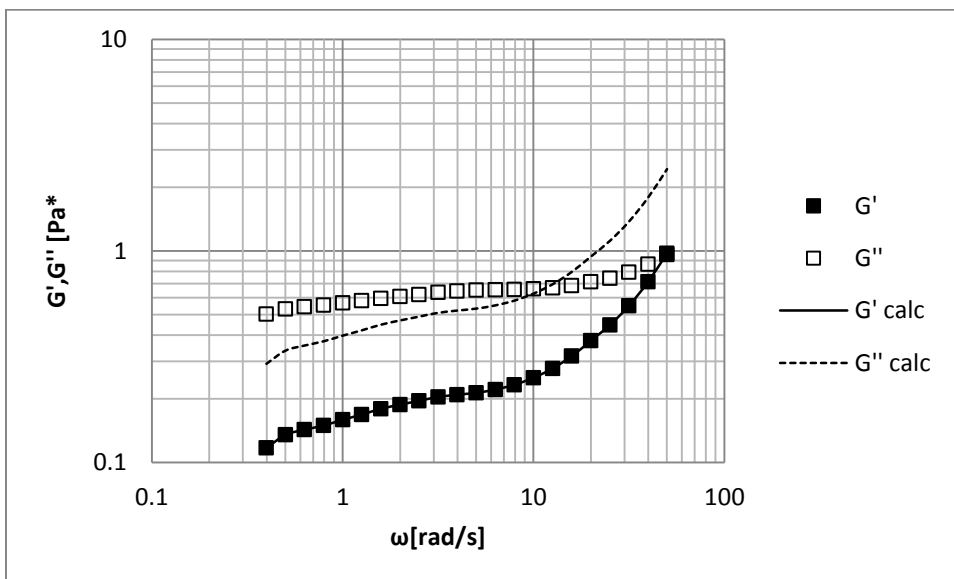
1. Proceso de biolixiviación

1.1. Gráficas del criterio de Winter – Mours

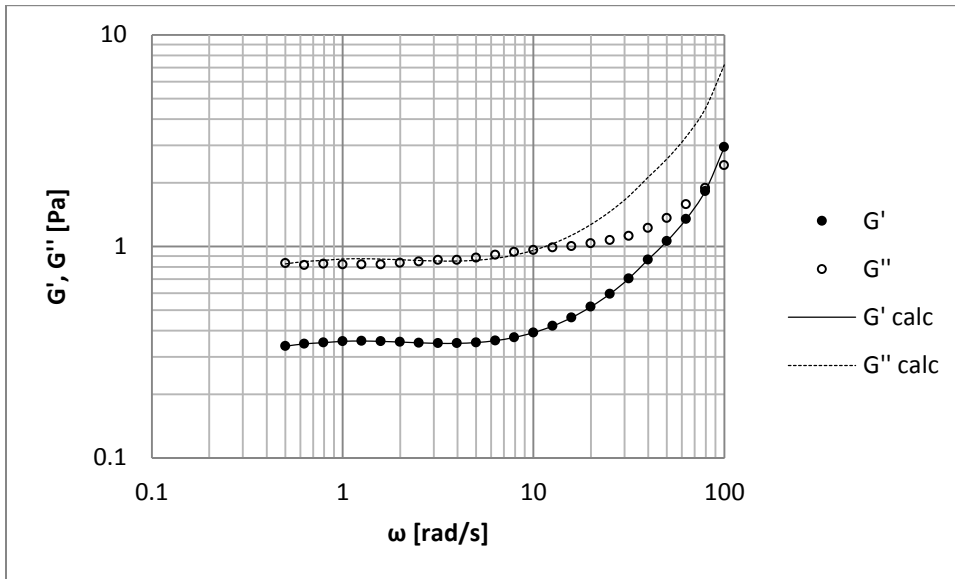
1.1.1. 0 horas



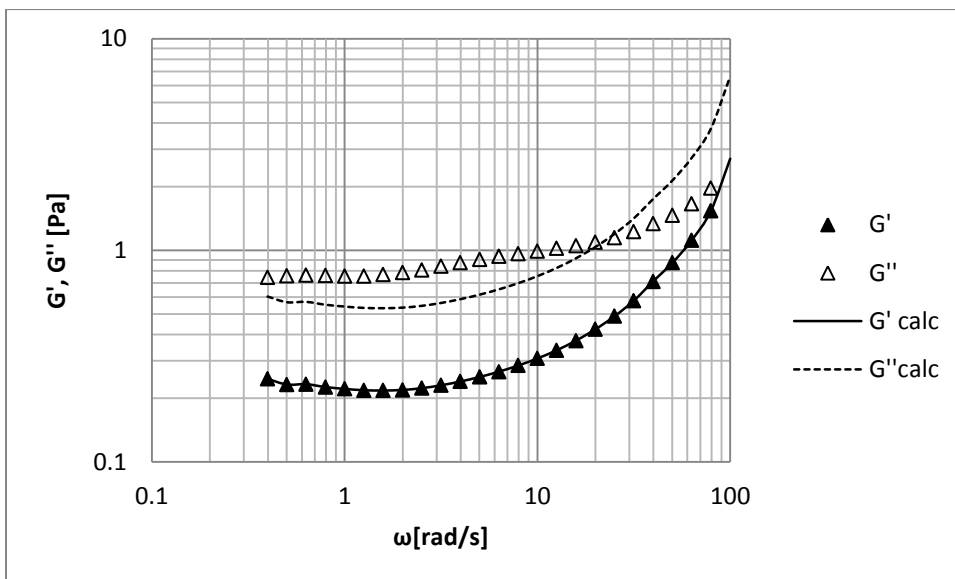
1.1.2. 24 horas



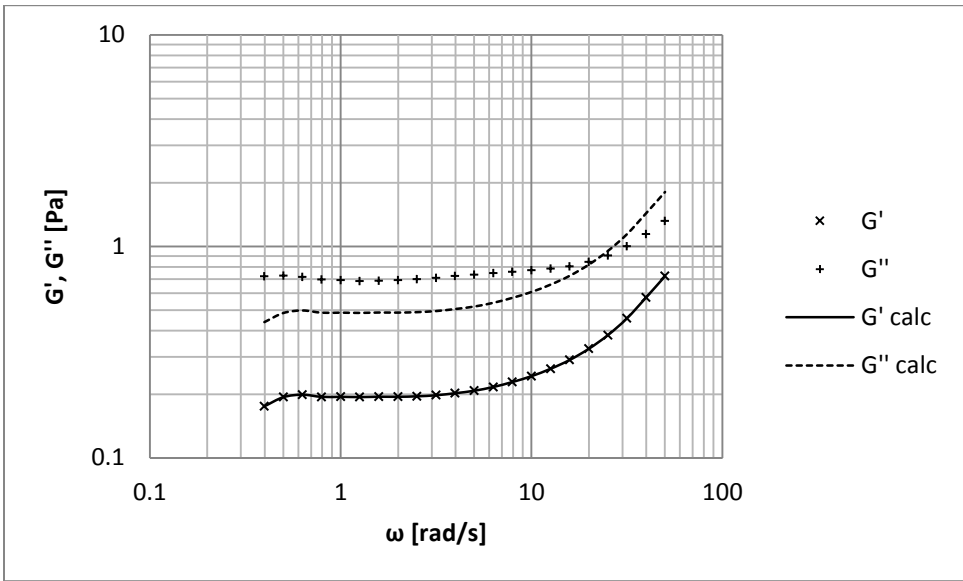
1.1.3. 48 horas



1.1.4. 72 horas

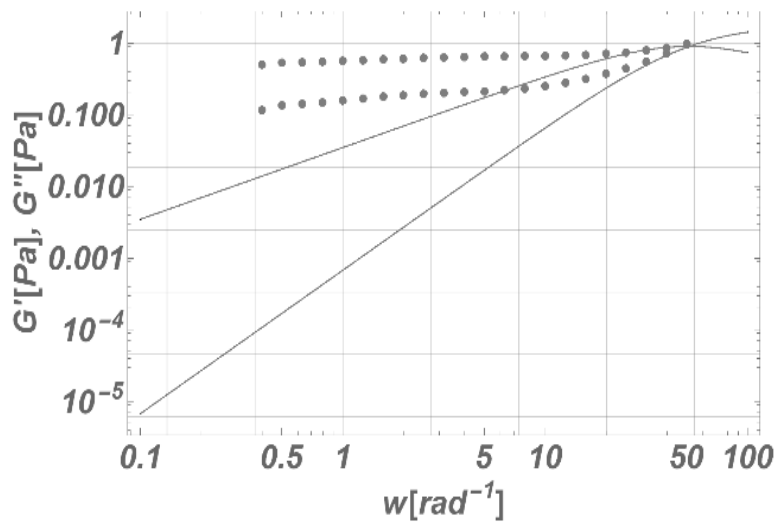


1.1.5. 96 horas

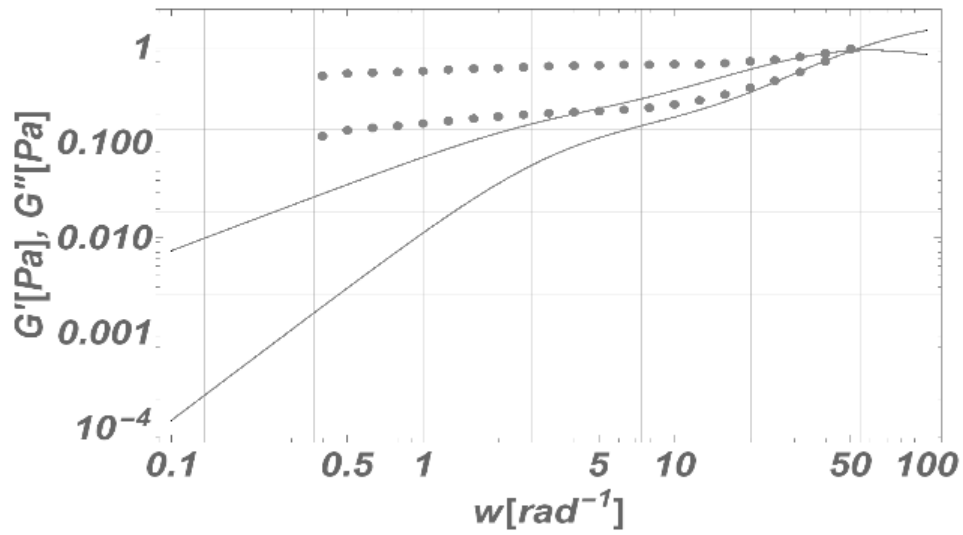


1.2. Modelos viscoelásticos analizados (48 horas)

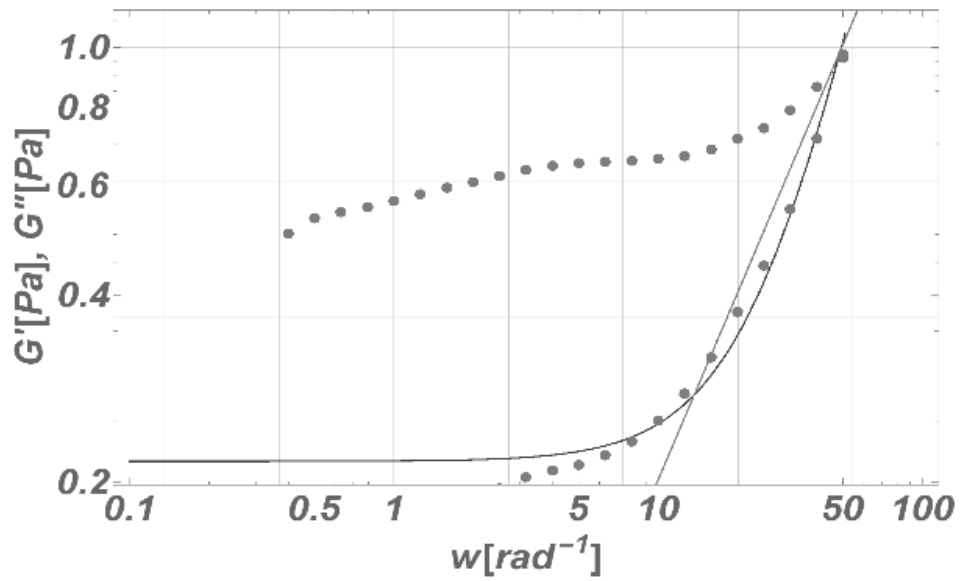
1.2.1. Modelo de Maxwell



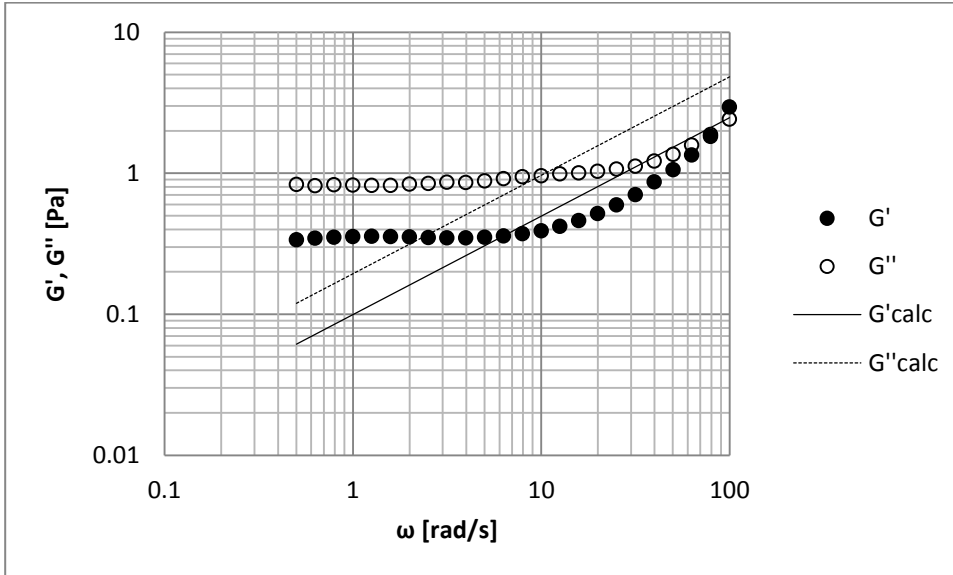
1.2.2. Modelo de Maxwell Multimodal



1.2.3. Modelo de Burgers a bajas frecuencias.



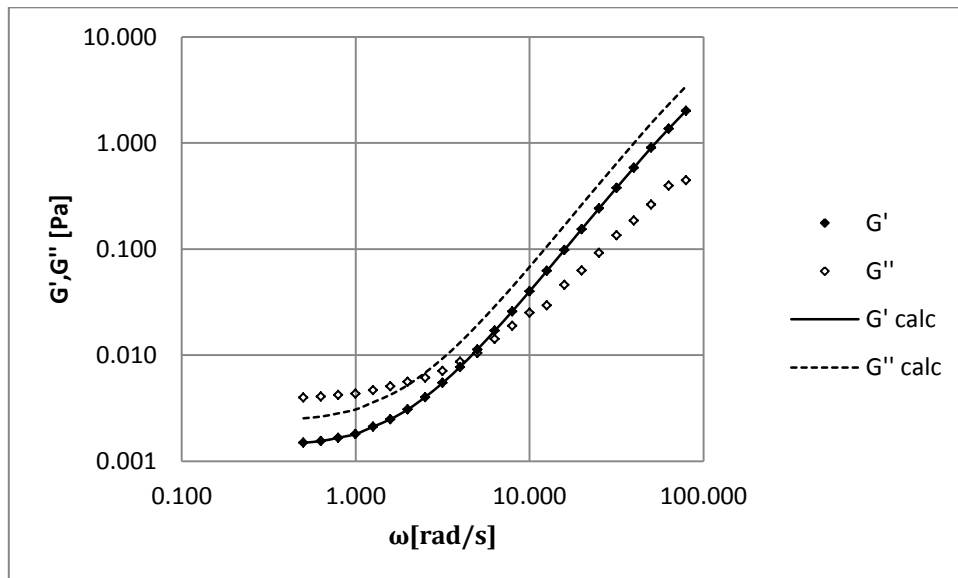
1.2.4. Criterio de Winter y Chambon



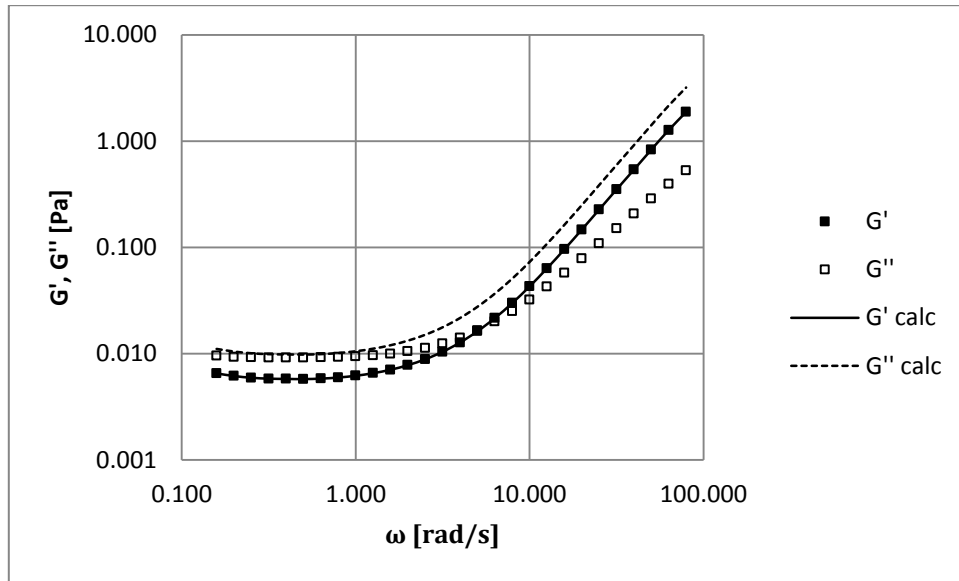
2. Proceso de cianuración

2.1. Gráficas del criterio de Winter y Mours

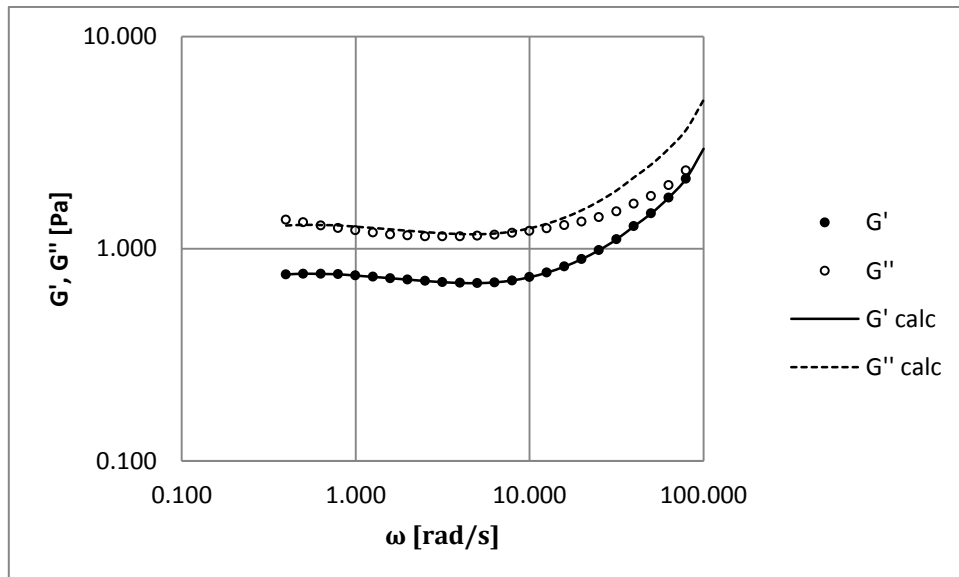
2.1.1. 0 horas



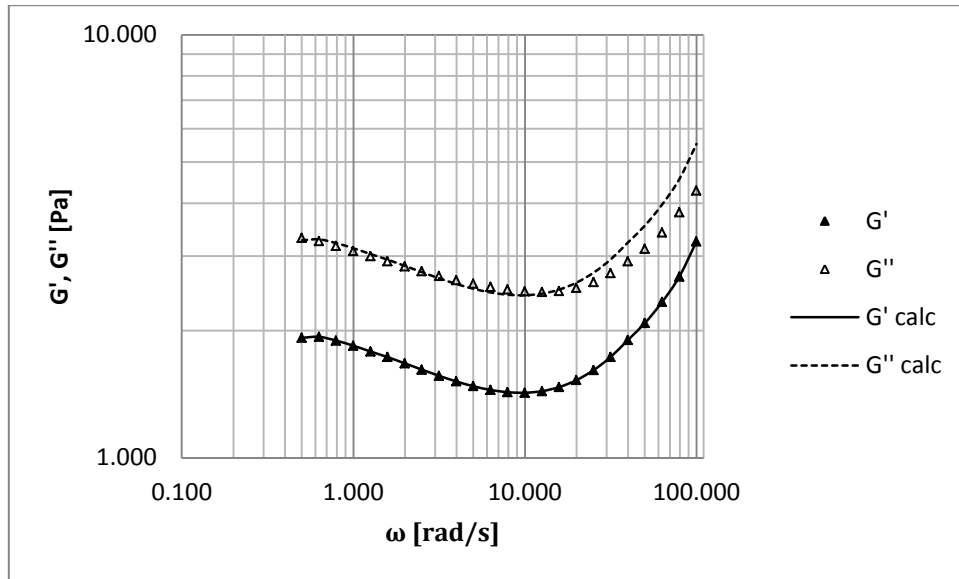
2.1.2. 24 horas



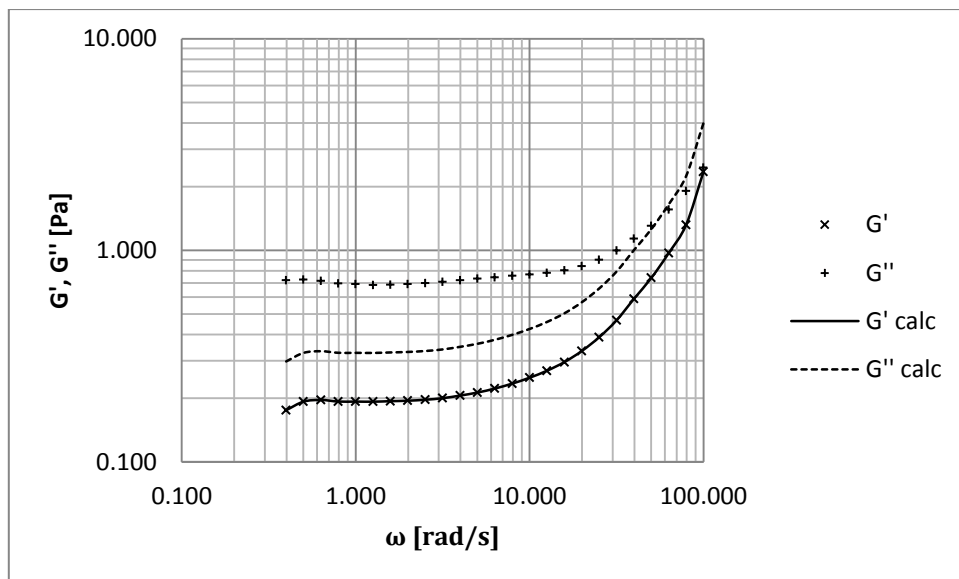
2.1.3. 48 horas



2.1.4. 72 horas



2.1.5. 96 h



Bibliografía

Banco Muncial.org. (2016, marzo 3). *Banco Mundial*. Retrieved noviembre 10, 2018, from <http://www.bancomundial.org/es/news/feature/2016/03/03/waste-not-want-not---solid-waste-at-the-heart-of-sustainable-development>

Barnes, H. (2000). *A handbook of elementary rheology*. Wales: The University of Wales.

Barnes, H., & Hutton, J. (1989). *An introduction to rheology*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier.

Bodger, D. V. (2000). Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal. *Rheology and Mineral Industry*, 1-25.

Chambon, F., & Winter, H. (1987). Linear Viscoelasticity at the gel point of a Crosslinking PDMS with imbalanced stoichiometry. *Journal of Rheology*, 683-697.

Chambon, F., Petrovic, Z., MacKnight, W., & Winter, H. (1986). Rheology of Model Polyurethanes at the Gel Point. *Macromolecules*(19), 2146-2149.

Douglas, J. F. (2018). Weak and strong gels and the emergence of the amorphous solid state. *Gels*, 4(19), 1-13.

Habashi, F. (1967). Kinetics and Mechanisms of Gold and Silver Dissolution in Cyanide Solution. *Montana College of Mineral Science and Technology*.

Macosko, C. W. (1994). *Rheology: Principles, measurements and applications*. United States of America: Wiley-VCH.

Morozov, A., & Spagnoile, S. E. (2015). Introduction to complex fluids. In *Complex Fluids in Biological Systems*. New York: Springer Science.

Morrison, F. (2001). *Understanding Rheology*. New York: Oxford University Press.

- Nava-Alonso, F., Elorza-Rodríguez, E., Uribe-Salas, A., & Pérez-Garibay, R. (2007). Análisis químico de cianuro en el proceso de cianuración: revisión de los principales métodos. *Revista de metalurgia*(43), 20-28.
- Negi, A. S., Redmon, C. G., Ramakrishnan, S., & Osuji, C. O. (2014, September/October). Viscoelasticity of colloidal gel during dynamical arrest: Evolution through the critical gel and comparison with a soft colloidal glass. *J. Rheol.*, 58(5), 1557-1579.
- Pérez García, L., Cardero Llópiz, Y., Lamoth Bastardo, Y., & Garcell Puyáns, L. (2008). Estudio del comportamiento reológico de una suspensión industrial de laterita. *Tecnología química*, XXVIII(1), 22-33.
- Porro, S., & Tedesco, P. (1988). Biolixiviación de un mineral de manganeso y plata. *Rev. Metal*, 24(5).
- Ramírez Torres, L. A. (2016). *Caracterización y modelado reológico de cultivos productores de exopolisacáridos empleados para biolixiviación de minerales*. México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Rao, C. N. (1963). *Chemical Applications of Infrared spectroscopy*. New York: Academic Press.
- Rawlings, D. E., & Johnson, D. B. (2007). *Biomining*. Berlin: Springer.
- Rodd, A., Cooper-White, J., Dunstan, D., & Boger, D. (2001). Gel point studies for chemically modified biopolymer networks using small amplitude oscillatory rheometry. *Polymer*(42), 185-198.
- Rodríguez, Y., Ballester, A., Blázquez, M., González, F., & Muñoz, J. (2001). Mecanismo de biolixiviación de sulfuros metálicos. *Revista de metalurgia*(37), 665-672.
- Rojas R., N., & Bustamante R., M. (2007, Julio). Disolución de cobre en cianuración convencional proveniente de ferrita cúprica. *Dyna*, 74(152), 151-157.

- Servicio Geológico Mexicano. (2017). *Anuario estadístico de la minería mexicana*. Retrieved from Servicio Geológico Mexicano: http://www.sgm.gob.mx/productos/pdf/Anuario_2017_Edicion_2018.pdf
- Skrzypek, J. J., & Ganczarski, A. W. (2015). *Mechanics of Anisotropic Materials*. Switzerland: Springer.
- Tadmor, Z., & Gogos, C. G. (2006). *Principles of polymer processing*. New Jersey: Wiley.
- Winter, F., & Chambon, H. (1985). Stopping of crosslinking reaction in a PDMS polymer at the gel point. *Polymer bulletin*, 13, 499-503.
- Winter, H., & Mours, M. (1997). Rheology of Polymers Near Liquid-Solid Transition. *Advance in polymer science*, 134, 165-234.
- Yoon, W. B. (2007). Determination of frequency independent critical concentration of Xathan and Carob mixed gels. *Food science and biotechnology*, 6(16), 1069-1071.