



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA – INGENIERÍA DE PROCESOS

MODELOS TEÓRICOS APLICADOS AL PROCESO DE BIOLIXIVIACIÓN

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
JESÚS IVÁN SALINAS GONZÁLEZ

TUTOR
Dr. OCTAVIO MANERO BRITO
Instituto de Investigaciones
en Materiales-UNAM

Cd. Mx. Diciembre, 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Juan Pablo Aguayo Vallejo
Secretario: Dr. Luis Medina Torres
1^{er} Vocal: Dr. Octavio Manero Brito
2^{do} Vocal: Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos
3^{er} Vocal: Dr. José Esteban López Aguilar

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

TUTOR DE TESIS:

Dr. Octavio Manero Brito

SUSTENTANTE:

Jesús Iván Salinas González

Índice

Justificación.....	5
Hipótesis	6
Objetivos	7
Capítulo I. Biolixiviación.....	8
1.1 Contexto histórico y ambiental.....	8
1.2 Aspectos generales del proceso.....	9
1.3 Cinética de disolución.....	11
1.4 Pruebas de caracterización microestructurales y de composición.....	13
1.5 Pruebas de caracterización reológica.	14
1.6 Acercamiento teórico al proceso de biolixiviación.....	17
Capítulo II. Fundamentos de cinética química para reacciones complejas.....	19
2.1 Obtención de la cinética de una reacción con adsorción y desorción a través del método de la etapa determinante.	19
2.2 Identificación de la cinética de la reacción a través de datos experimentales. 22	
2.2.1 Rapidez de reacción inicial.....	22
2.2.2 Linealización de ecuaciones cinéticas.....	23
2.3 Reacciones no catalíticas sólido-fluido.....	23
2.4 Identificación del mecanismo predominante a través de datos experimentales.	28
2.4.1 Datos de conversión-tiempo y radio-tiempo.....	28
2.5. Reacciones no catalíticas complejas sólido-fluido.....	30
2.6. Reacciones no catalíticas complejas sólido-fluido con dos fronteras móviles.....	33
2.6.1 Consideraciones y Desarrollo	33
Capítulo III. Fundamentos aplicados al modelo matemático del proceso de biolixiviación.....	38
3.1 Interpretación del fenómeno físico y conceptualización.....	38
3.2 Traslado al contexto matemático y simulación.....	40
3.3 Validación numérica sin transferencia de masa.....	44
3.4 Aplicación.....	44
3.5 Pendiente inicial.....	46
3.6 Máximo y otros puntos de interés.	48
3.7 Vínculo entre viscosidad y fracción másica.	49

3.8 Influencia de la transferencia de masa por convección y difusión.	51
Capitulo IV. Resultados	55
4.1 Modelo de dos fronteras propuesto en la recuperación de plata en un proceso de biolixiviación.....	55
4.2 Recuperación de hierro.....	63
Capitulo V. Conclusiones.....	68
Apéndice	70
Anexo I. Código de Matlab para resolver el conjunto de ecuaciones diferenciales para el sistema Ag-Mn.....	72
Anexo II. Código de Matlab para resolver el conjunto de ecuaciones diferenciales para el sistema de Fe.....	75
Anexo III: Comprobación del código de programación mediante la comparación de resultados vs Homma, Ogata, Koga, Matsumoto (2005).	77
Bibliografía.....	78

Justificación

Esta investigación está motivada por el interés en lograr una mayor comprensión del proceso de biolixiviación y su papel no sólo en el ámbito científico, sino también en lo relacionado a sus aplicaciones en la industria y su potencial impacto positivo en el entorno a través de la medición de propiedades reológicas y su relación con la teoría reportada en los últimos años.

Luego, es importante comprender que las ecuaciones constitutivas reológicas son expresiones fenomenológicas que relacionan el esfuerzo con la deformación y en las que de igual manera pueden intervenir también otras magnitudes como la temperatura, rapidez de deformación y cualquier otra propiedad mecánica relacionada con el material analizado.

Mediante la experimentación, se ha descubierto que la naturaleza de los cambios estructurales internos de los materiales complejos bajo condiciones de flujo es no lineal, lo que representa un verdadero reto para describir la mecánica de fluidos de distintos materiales por medio de modelos matemáticos que modifican la ecuación constitutiva básica. Los parámetros utilizados para rastrear las desviaciones con respecto a modelos simples son aquellos relacionados con las propiedades viscoelásticas de los sistemas complejos.

Es válido afirmar que todo el desarrollo científico y tecnológico antes mencionado, es el resultado de una búsqueda por encontrar alternativas a procesos cuyas consecuencias en el medio son de gran trascendencia; como es el caso de los desafíos que enfrenta la industria minera; pues los impactos ambientales más importantes en este sector, asociados con el procesamiento de los minerales, se manifiestan en la erosión del paisaje y en el efecto negativo de la calidad del suelo, agua y aire.

En la actualidad, diversas actividades para mitigar el impacto ambiental de las operaciones son una parte integral de todo planeamiento minero; y es así como se propone el uso de bacterias en procesos de lixiviación que permiten separar las impurezas de los minerales sólidos con los que se encuentran mezclados, haciendo rentable su procesamiento y minimizando el impacto al medio ambiente. La técnica utilizada se denomina biolixiviación, la cual se aplica en el tratamiento de minerales y se basa en la acción selectiva de bacterias, lo que hace disminuir el uso de compuestos tóxicos involucrados en procesos de cianuración para la separación de las impurezas de los minerales.

A continuación, se presentan algunas ventajas en el uso de la tecnología microbiana sobre los métodos no biológicos:

- Requiere poca inversión de capital, ya que las bacterias pueden ser aisladas a partir de aguas ácidas de minas.
- Presenta bajos costos en las operaciones hidrometalúrgicas, en comparación con los procesos convencionales.
- Implica una menor polución o contaminación ambiental durante el proceso.
- Permite el tratamiento de minerales como la plata, el fierro, el cobre, estaño o plomo que no pueden ser económicamente procesados por los métodos tradicionales.

Estudios reportados en la literatura en procesos de biolixiviación para la extracción de pulpas de minerales, como el caso de la plata-manganeso, utilizan cepas nativas. De acuerdo con los resultados obtenidos en estos procesos de biolixiviación, la cinética de disolución de manganeso en las pulpas revela un nivel de disolución de 20-23 % durante 36-48 horas de tiempo de proceso. Este porcentaje permite la extracción de cantidades significativas de plata del mineral y la posterior disminución de la cantidad de cianuro empleada durante el proceso de cianuración convencional, lo cual es menos contaminante, obteniéndose 64 % en peso de plata. Este dato se obtuvo a través de mediciones reológicas de la viscosidad del medio en pulpas de mineral durante una cinética de Biolixiviación, en donde el máximo de la viscosidad se detectó entre 48 y 72 horas. Este es un proceso de biolixiviación conveniente para la disolución del mineral de manganeso en condiciones reductoras, y la liberación de la plata de interés.

Hipótesis

La relación entre las propiedades viscoelásticas en las pulpas de mineral durante una cinética de Biolixiviación y la disolución de las impurezas presentes en esta matriz mineral sigue un patrón similar al mostrado por las especies que interactúan en una reacción química, donde, el transporte de masa interno y externo modifican la morfología y tamaño del sólido; lo que permite predecir el comportamiento de diferentes sistemas que son sometidos a un proceso de biolixiviación.

Objetivos

Objetivo General

- Utilizar los fundamentos de la cinética relacionada a reacciones complejas como una herramienta para el tratamiento matemático en la descripción un proceso de biolixiviación, de tal manera que el modelo generado prediga datos que tengan gran semejanza con respecto a los obtenidos experimentalmente.

Objetivos particulares

- A partir de la teoría cinética elegida como potencialmente apta para la descripción cualitativa, establecer los parámetros físicos que permitan caracterizar los distintos sistemas de estudio y generar curvas experimentales para diferentes instantes durante el proceso de biolixiviación.
- Determinar ecuaciones matemáticas explícitas que expliquen en términos cuantitativos la relación entre la cinética bacteriana involucrada en la biolixiviación de minerales y el cambio en la viscoelasticidad de la pulpa obtenida como producto del proceso.
- Realizar un análisis de sensibilidad del fenómeno físico con respecto a cada uno de los parámetros característicos del sistema, identificando así las condiciones de proceso favorables para la obtención de mejores rendimientos y pureza en la extracción de minerales.

Capítulo I. Biolixiviación

1.1 Contexto histórico y ambiental

En la actualidad, la creación y correcta implementación de diversas estrategias para mitigar el impacto ambiental en diversos sectores de la industria es fundamental para el desarrollo sustentable de las compañías sin comprometer la calidad de vida de los seres que habitan el entorno.

Un caso de particular interés involucra a la industria minera, en la cual, el proceso de lixiviación encuentra un conflicto con lo ya mencionado, pues hace uso de sustancias tóxicas como derivados de cianuro para realizar la extracción de los compuestos de valor. Esto puede ser comprendido con mayor facilidad si se explica el proceso unitario al segmentarlo en tres etapas, tal y como se muestra en la **figura 1.1**.

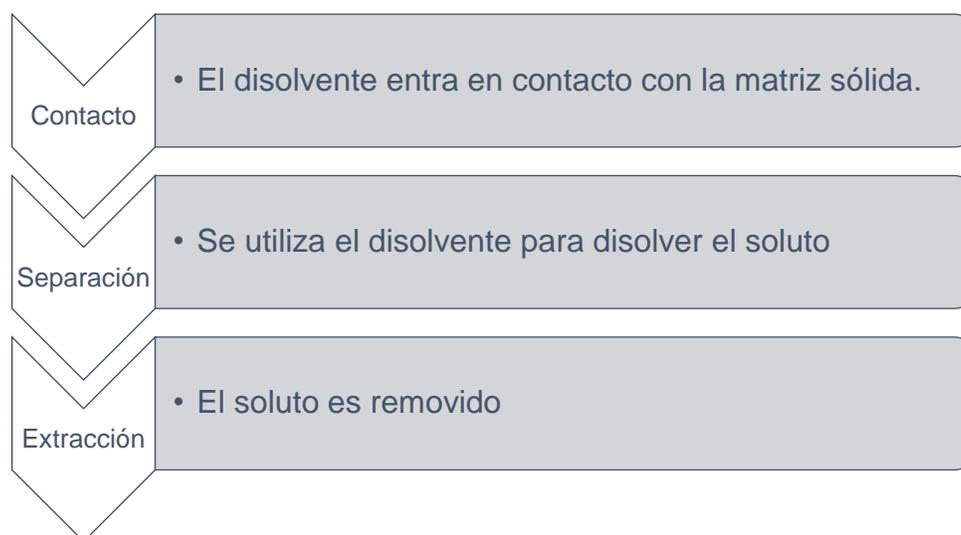


Fig. 1.1 Descripción esquemática del proceso de lixiviación.³³

Tomando los elementos mencionados con anterioridad, resulta evidente que los impactos ambientales más importantes asociados al procesamiento de minerales se manifiestan en la erosión del paisaje y en la consecuente disminución de la calidad del suelo, agua y aire, razones por las cuáles, la industria minera está en búsqueda de nuevas alternativas para eliminar las impurezas presentes en las menas de minerales utilizando técnicas basadas en la biohidrometalurgia; por lo que una opción interesante y viable es la biolixiviación. La biolixiviación es un proceso que es definido como “la disolución de los metales mediante el empleo de microorganismos presentes”, esta tecnología puede aplicarse como biobeneficio a la remoción selectiva de los componentes indeseables (impurezas), y así el mineral deseado es enriquecido [Shiers, D.W y Col. 2016]. La biolixiviación (suspensión coloidal) es la acción bacteriana que separa las partes solubles de las insolubles de una fase sólida (pulpas de mineral), y por lo general se lleva a cabo a un pH muy bajo ($\text{pH} < 3$).

Las bacterias más comúnmente usadas en la lixiviación biológica se encuentran las Thiobacillus. La presencia de estos organismos en las aguas de drenaje de las minas de carbón y su correlación con la disolución de minerales causó escepticismo en su momento,

pues resultaba que dicho “medio de cultivo” en realidad formaba un ambiente demasiado hostil debido a la existencia de ácido sulfúrico; sin embargo, posteriores pruebas fueron contundentes y mostraron que no solo las bacterias podían vivir en ese ambiente, sino que realizaban un tipo de lixiviación natural selectiva hasta entonces inédito.

En la lixiviación bacteriana existen otros organismos que actúan con las thio-ferrooxidans, tales como las thiobacillus thiooxidans, arqueobacterias que se desarrollan en el azufre elemental y en algunos compuestos sulfurosos solubles. Similarmente diferentes tipos de microorganismos pueden también degradar distintos minerales para obtener metales valiosos y a condiciones de temperatura específicas. Este trabajo se enfoca en la recuperación mejorada del hierro y la plata.

1.2 Aspectos generales del proceso

En orden de facilitar el estudio de los fenómenos involucrados, la biolixiviación ha sido clasificada en dos segmentos dependiendo el mecanismo que siga; a saber:

- Método directo: Ocurre por el ataque de las bacterias sobre los componentes del mineral que son susceptibles a la oxidación. La energía metabólica de la oxidación del sustrato se usará para el crecimiento y multiplicación bacteriano.
- En la lixiviación indirecta no ocurre un ataque frontal de la bacteria sobre la estructura atómica del mineral. En su lugar, la bacteria oxida el hierro soluble (ferroso) a hierro férrico y a su vez a sulfato férrico, que es un poderoso oxidante que reacciona con los metales transformándolos a una forma soluble.

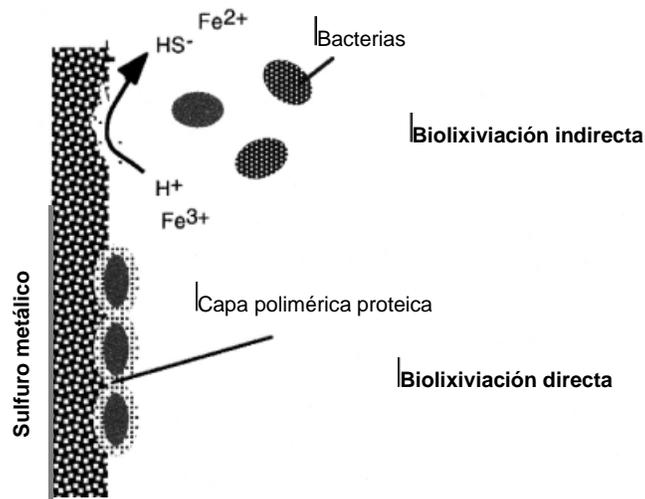


Fig. 1.2 Esquema gráfico de los procesos directo e indirecto de biolixiviación.¹⁸

La lixiviación ya sea directa o indirecta es difícil de diferenciar porque esencialmente la mayoría de los minerales incluye algún hierro y azufre. El hierro es liberado y se establece una lixiviación indirecta, cuando se forma azufre las bacterias thiobacillus thiooxidans juegan

un papel indispensable en la oxidación del azufre para formar ácido sulfúrico. Es necesario el control de la acidez, porque se requiere un medio ácido para tener la presencia del ion férrico y otros metales en solución.

Lo anterior deja en claro que el ambiente ácido requerido para llevar a cabo el procedimiento se obtiene de manera alterna a la propuesta original que resulta ser nociva para el medio y que, por lo tanto, la biolixiviación viene a formar parte de un conjunto de elecciones sustentables para la extracción de metales valiosos.

En primera instancia, se dispone de la preparación del medio de cultivo, es decir, una suspensión coloidal cuyo contenido consta de una fase continua en la cual se encuentran los nutrientes enunciados en la tabla 1.1 necesarios para la supervivencia y crecimiento de bacterias. La fase discontinua está compuesta de partículas sólidas y rígidas de tamaños y formas variables, y es importante enfatizar que estas condiciones aplican tanto para la recuperación de plata como de hierro.

Compuesto	Cantidad
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3.0 g/L
KCl	0.1 g/L
K_2HPO_4	0.5 g/L
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.5 g/L
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.01 g/L
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	44.2 g/L

Tabla 1.1 Componentes y proporción del medio de cultivo 9K. ²¹

En la medida en la que el experimento se desarrolla al agregar el mineral en el medio de cultivo, las pruebas reológicas muestran propiedades viscoelásticas en la pulpa del mineral. Éstas se modifican por los cambios en la estructura y en la composición de la mena relacionados a su vez con la concentración de microorganismos en las distintas fases del sistema, en la cinética de biolixiviación, el pH y la morfología de los sólidos.

Lo anterior sugiere que existe una relación entre la respuesta mecánica al flujo del producto, la cantidad de bacterias para cierto instante y las múltiples interacciones presentes entre los componentes. Las caracterizaciones microestructurales y macroestructurales (reológicas) son elementos importantes para establecer parámetros de optimización en procesos esenciales de la industria de la extracción de metales valiosos que pueden ser útiles en el diseño de reactores a través de simulaciones hidrodinámicas.

Para los propósitos de este proyecto, se describen a detalle las preparaciones y condiciones requeridas para realizar el procedimiento experimental en orden de facilitar al lector la comprensión del origen y relación de los datos que son tratados teórica y matemáticamente a lo largo del presente estudio (Figura 1.3):

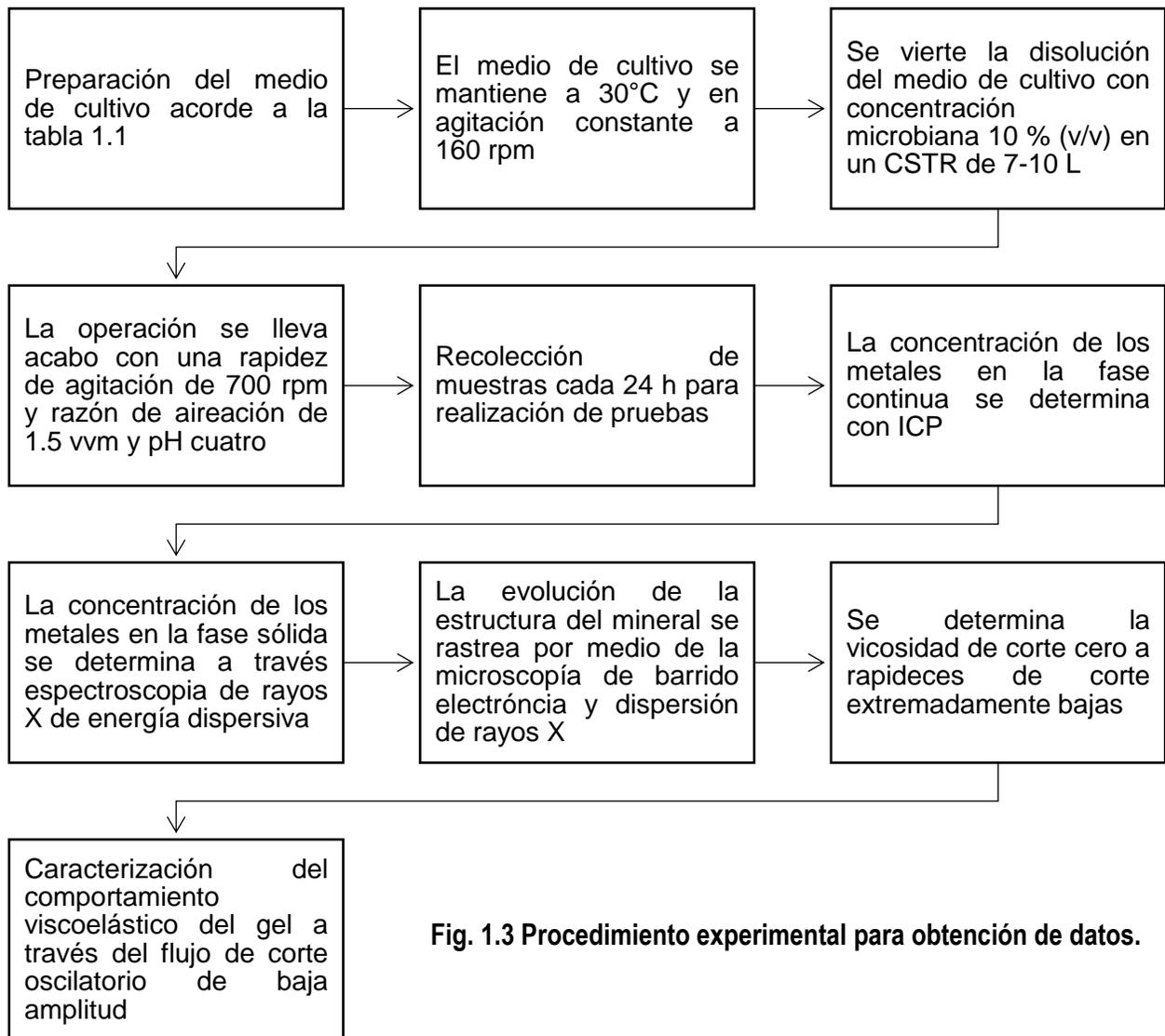


Fig. 1.3 Procedimiento experimental para obtención de datos.

1.3 Cinética de disolución.

En la cinética de disolución, los microorganismos son los responsables de la disolución de las impurezas que acompañan al componente de interés. Esta acción debe ser incentivada por el ambiente propicio que sea lo suficientemente oxidante para lograr la extracción de electrones de la red cristalina con la que está estructurada el mineral. Para tal fin, es indispensable la adición de sulfato de hierro heptahidratado en el medio de cultivo.

Cabe destacar que dependiendo de las especies que estén presentes en la mena (pulpa del mineral), las interacciones serán distintas y, por ende, también la cantidad de impurezas que serán transportadas a la fase continua. Un claro ejemplo de ello son los casos de recuperación de hierro y/o la obtención de plata. En el primer caso, las impurezas son notorias como se observa en la **figura 1.4**. En contraste, el sistema Ag-Mn, donde se presenta una zona asintótica a tiempos largos (**Figura 1.5**).

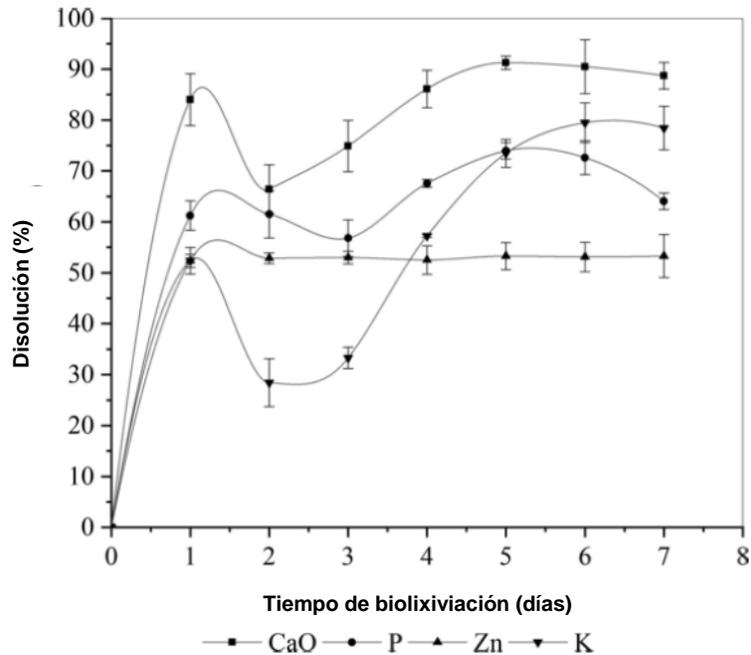


Fig. 1.4 Porcentaje de disolución de las impurezas en la recuperación de hierro.⁴

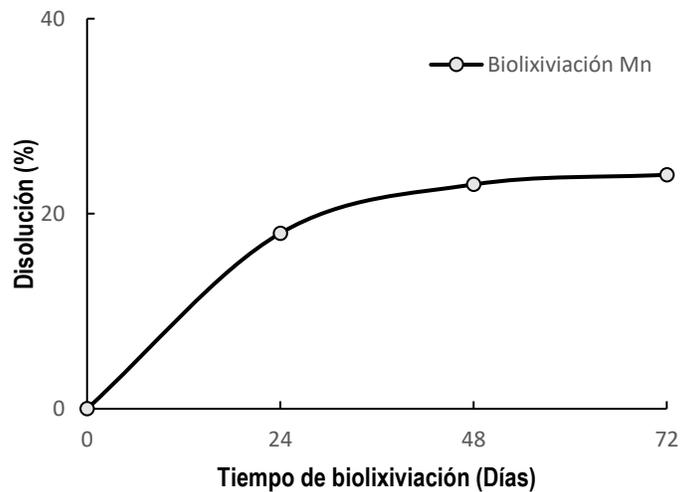


Fig. 1.5 Porcentaje de disolución de las impurezas en la recuperación de plata.⁵

1.4 Pruebas de caracterización microestructurales y de composición

La microscopía de barrido electrónica y la espectroscopia de rayos X son las técnicas analíticas más utilizadas para rastrear la evolución de la morfología y la constitución de los sólidos; ambas aplican un haz de electrones en lugar de un haz de luz sobre la superficie del material, sin embargo, la primera hace uso de los electrones desprendidos a partir de la muestra, mientras que la espectroscopía de rayos X analiza los distintos patrones de emisión energética producidas por los electrones proyectil al ceder su energía cinética. Experimentalmente se muestra el resultado de las interacciones entre los componentes del sistema, lo cual permite relacionar las propiedades viscoelásticas con la formación de la biopelícula a partir de los exopolisacáridos producidos como consecuencia de la digestión ácida del mineral y cuyas estructuras se ven influidas por la caracterización química de la superficie y la dimensión de los sólidos.

Por otra parte, para determinar la concentración de los elementos presentes en la fase continua, se requiere utilizar un procedimiento diferente conocido como espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente o ICP por sus siglas en inglés, que se basa en el acoplamiento de un método para generar, separar y detectar iones.

Inicialmente se toma una muestra del mineral previo a la realización del proceso de biolixiviación para visualizar las características del sólido antes de sufrir modificación alguna y como punto de comparación se recolecta una segunda muestra después de completado el proceso de biolixiviación. Los resultados pueden ser apreciados en las micrografías (figura 1.6)

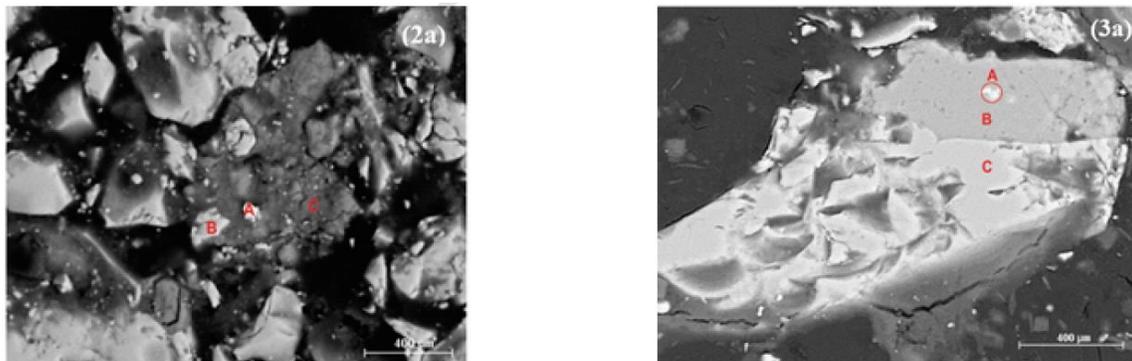


Fig. 1.6 Micrografía de una muestra mineral antes (izquierda) y después (derecha) de la biolixiviación del sistema hierro.⁵

A partir de la **figura 1.6**, se distinguen fácilmente tres fases sólidas tanto al inicio como al final del proceso, lo cual coincide perfectamente con el análisis elemental de las pulpas del mineral. Se identifican tres matrices cuya composición es definida a través de uno o dos elementos predominantes, de manera tal que es factible realizar la siguiente clasificación:

- 1) Micrografías previas a la realización de la biolixiviación:
 - A. Complejo Cu-Zn (35% Cu, 18% Zn) con un tamaño de 45 μm
 - B. Hematita (70% Fe, 27% O) con un tamaño de 4 μm
 - C. Carbonato de calcio (31% Ca, 46% O) con un tamaño de 85 μm

- 2) Micrografía posterior a la realización biolixiviación:
 - A. Complejo Mg-Zn (67% Fe, 7% Zn) con un tamaño de 60 μm
 - B. Complejo Fe-Zn (66.50% Fe, 24% O, Zn 6.33%) tamaño variable
 - C. Complejo Mg-Ferrita (76% Fe, 4% Mg) con un tamaño de 25 μm

Es a partir de los cambios en los datos anteriormente citados, con los que se identifica la relación entre la morfología y composición de las partículas sólidas respecto a la pulpa mineral y los cambios en las propiedades reológicas en función del tiempo. La notable degradación del calcio que pasó de tener una presencia porcentual másica del 30 por ciento a menos de dos puntos sugiere que los microorganismos afectan fácilmente la conformación de los iones metálicos en la red cristalina del mineral, promoviendo su migración a la fase continua como también es confirmado en la **figura 1.6**.

1.5 Pruebas de caracterización reológica.

Como parte de la caracterización reológica se tiene el flujo de corte oscilatorio de baja amplitud de deformación para medir el comportamiento viscoelástico del gel formado durante el desarrollo del experimento. La parte viscosa es predominante afín a la de las suspensiones coloidales, como es el caso de la biolixiviación y cuya caracterización corresponde a la de un gel débil (suspensiones coloidales)^{4,37,38}.

Por otra parte, al pasar de los días, un incremento gradual tanto por parte del módulo de pérdida (G'') como del de almacenaje (G') y por ende del cociente obtenido entre ambos (tangente de pérdida) persiste desde el momento inicial hasta el día cinco, seguido de una disminución; creando así un máximo (**Figura 1.8**) que coincide puntualmente con la tendencia de la cinética de solución ilustrado en la **Figura 1.4**. Lo anterior, se explica porque las pulpas de mineral durante la biolixiviación presentan características reológicas de una transición de fase y un comportamiento viscoelástico con varios tiempos característicos en función de la complejidad y la cinética del sistema. La cinética involucrada en la biolixiviación depende del crecimiento de la población bacteriana (**Figura 1.9**). Así pues, la interpretación de esta coincidencia es un claro indicio de la relación de proporcionalidad entre la concentración de las bacterias en la fase líquida y las propiedades reológicas de la pulpa, que, como fue mencionado con anterioridad, puede considerarse un gel débil.

Adicionalmente, la prueba de flujo cortante simple auxilia en el tratamiento visual para la comprensión de la dependencia de la viscosidad de corte con respecto a la razón de corte para diferentes tiempos de la cinética del proceso de biolixiviación, la cual puede ser apreciada en la **Figura 1.7**, es decir, conforme avanza la cinética de un proceso de biolixiviación, existen varios puntos de contacto intermoleculares entre las partículas minerales, debido probablemente, a la lixiviación cooperativa (**Figura 1.10**), cabe destacar que los valores de η_0 corresponden a la velocidad de corte más baja no nula que pueda ser generada en condiciones experimentales, dichos términos han sido calculados a partir del método de Caram³⁹. Se remarca como al día 5 del proceso de biolixiviación se alcanza la máxima respuesta reológica, por consiguiente, a este día del proceso de biolixiviación, los microorganismos se encuentran en la etapa denominada estacionaria de crecimiento microbiano.

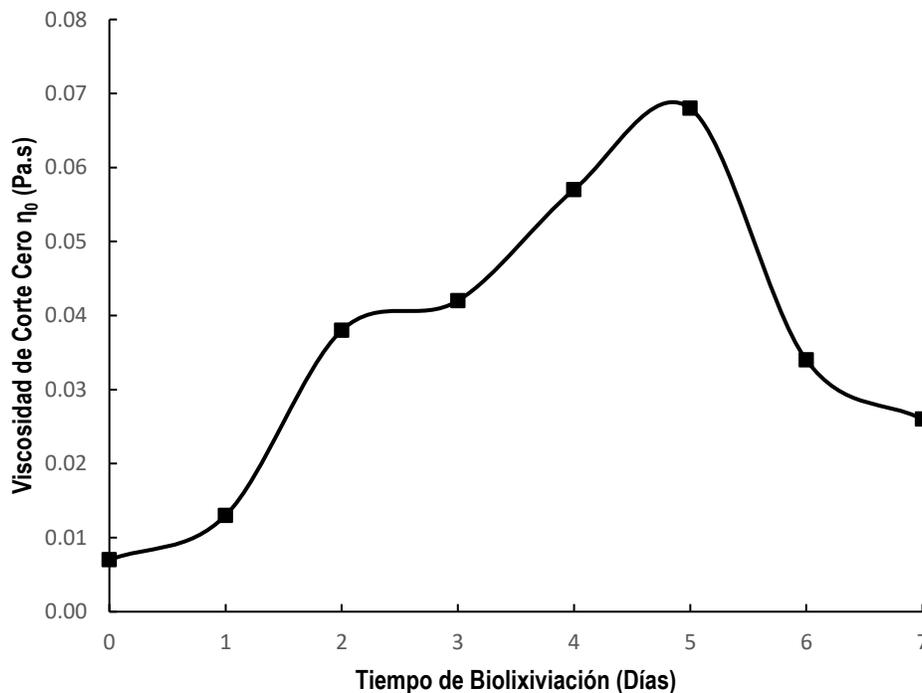


Fig. 1.7 Viscosidad de corte cero como función del tiempo de biolixiviación para el sistema hierro.⁴

En la **Figura 1.7** se obtiene un máximo que coincide con los presentados en el gráfico de disolución de especies, así como el mostrado en los módulos de almacenaje (G') y pérdida (G''), lo que sugiere inescapablemente un vínculo entre la cantidad de microorganismos, la capacidad de remoción de las impurezas, la migración de iones metálicos hacia la fase acuosa y la variación en magnitud de la tangente de pérdida a lo largo del proceso, dicha dependencia pretende ser cuantificada y establecida formalmente a través de distintos parámetros relacionados a fenómenos físico químicos y sus representaciones matemáticas.

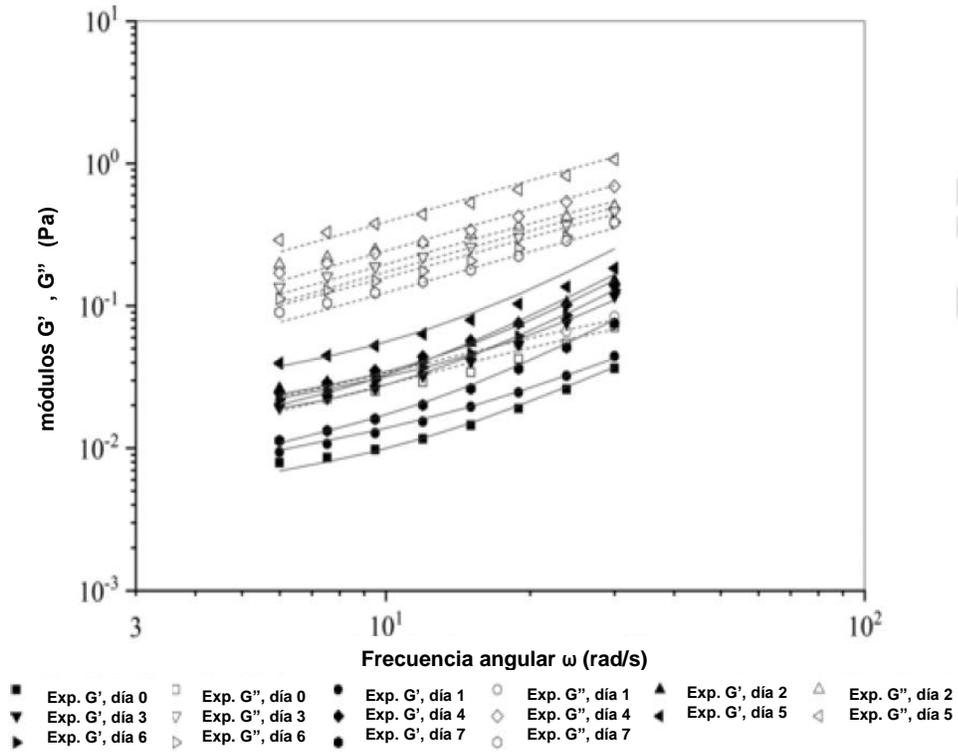


Fig. 1.8 Módulos de almacenaje (en negro) y de pérdida (en blanco) como funciones de la frecuencia angular para diferentes tiempos para el sistema hierro.⁴

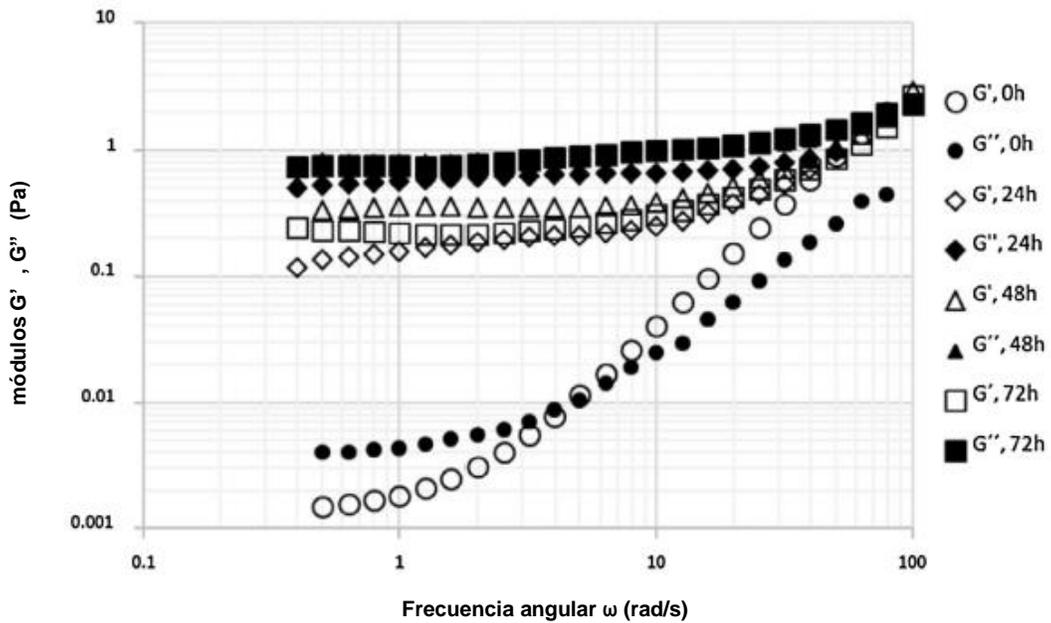


Fig. 1.9 Módulos de almacenaje (en negro) y de pérdida (en blanco) como funciones de la frecuencia angular para diferentes tiempos para el sistema Ag-Mn.⁵

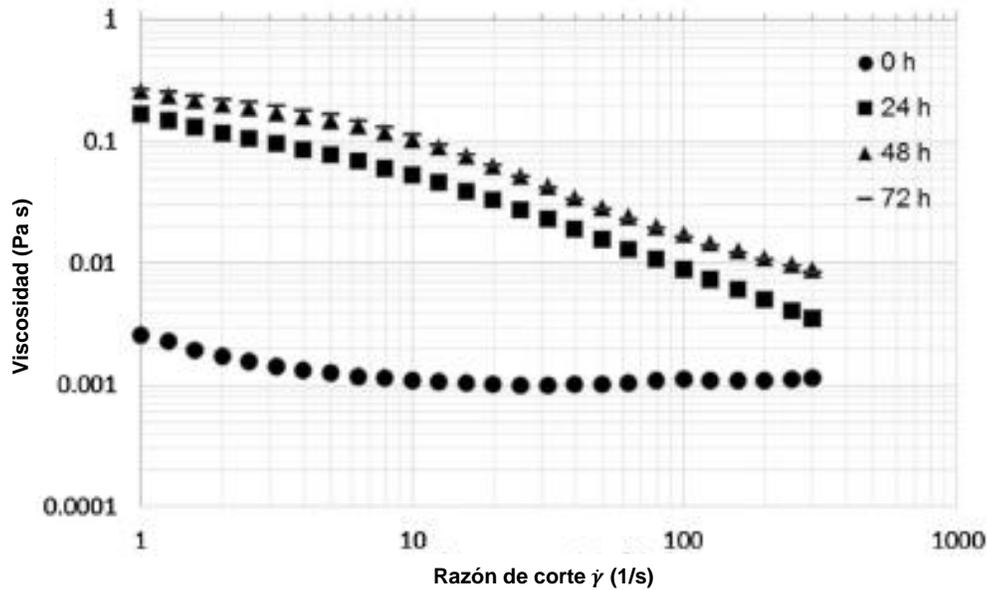


Fig. 1.10 Viscosidad de corte a diferentes rapidezces de corte en el sistema Ag-Mn.⁵

Por lo anterior se considera que el crecimiento bacteriano responde a un proceso cinético en el que es posible relacionar distintos indicadores propios de cada situación para comprender con mayor exactitud la manera en que la teoría estudiada en este trabajo describa a los experimentos. Los resultados anteriores reportados en la literatura científica son congruentes con el análisis elemental del mineral (**Figuras 1.4 y 1.5**) donde, la máxima disolución de impurezas presentes en la pulpa del mineral en función del tiempo de varios elementos se logra al día 5 para el Fe y al día 2 para la Ag en los procesos de biolixiviación estudiados en este trabajo. Lo anterior, se puede explicar mediante un análisis de la morfología por medio de microscopía de barrido (SEM) y el análisis por difracción de rayos X del mineral antes y después de la biolixiviación, en el cual se muestra la migración de elementos en sistemas cristalinos hacia otros sistemas cristalinos.

Como conclusión a estos resultados experimentales, resulta evidente y fundamental analizar los aspectos básicos de la cinética química y aplicar dichos fundamentos para modelar interacciones complejas a través de postulados que aplican a reacciones químicas para así encontrar una alternativa viable y novedosa en el modelado teórico de los procesos de biolixiviación.

1.6 Acercamiento teórico al proceso de biolixiviación.

Durante la reacción heterogénea fluido-sólido, ambas fases están en contacto para producir compuestos sólidos, fluidos o incluso ambos. En este tipo de reacción, las partículas sólidas muestran dos comportamientos. El primero, la bacteria consume el manganeso incrustado en la matriz sólida Ag-Mn y una biopelícula como producto es formada. Al final de esta etapa los exopolisacáridos y sólidos no reactivos están presentes en la disolución o ligados a la

biopelícula que rodea al complejo Ag-Mn. La capa formada crece inicialmente conforme el núcleo es consumido, sin embargo, posteriormente mengua por acción de las bacterias. La última etapa de este proceso de biolixiviación involucra la disolución completa del manganeso sólido y la aparición de plata pura. El grosor de la biopelícula afecta la conversión puesto que tanto las bacterias como los productos deben difundirse a través de la biocapa. Posteriormente, cuando la reacción culmina, el sistema se caracteriza por la presencia de material sólido remanente, el cual en conjunto con el núcleo no reactivo de plata pueden ser observados en la disolución.

Todos los fenómenos de consumo o “reacción” ocurren sobre la superficie del sólido (interfase entre el núcleo y la cubierta). En 1955 Yagi y Kunii, propusieron el modelo del núcleo decreciente^{12, 13} el cual explica el comportamiento de reacciones no catalíticas, irreversibles y a tamaño de partícula constante, asumiendo que el sólido no reactivo es impermeable debido a su estructura compacta, mientras que la capa de producto intermediaria es bastante porosa, por lo tanto, las bacterias pueden difundirse a través de la coraza. Existen numerosos reportes de sistemas que se conducen acorde al modelo de Yagi con ligeras modificaciones que han sido propuestas a lo largo del tiempo. Ha sido utilizada para explicar las reacciones isotérmicas sólido-líquido³⁴ cuando el núcleo es poroso³⁵ para diferentes órdenes de reacción³⁶ o también considerando una ecuación parabólica para la etapa de difusión¹⁶.

En algunas reacciones heterogéneas sólido-fluido los casos intermedios son los más comunes, siendo los extremos cuando el tamaño de la partícula disminuye durante la reacción aún cuando un producto sólido o fluido es formado. Un modelo modificado sirvió para estudiar el caso intermedio reportado por Homma³. Este cambio considera dos reacciones no catalíticas y heterogéneas de primer orden, cuando la primera es más rápida que la segunda y la capa de producto es parcialmente formada sobre el primer sólido

El análisis de este trabajo toma en cuenta el modelo del núcleo menguante con dos fronteras móviles. Para reacciones reales, la importancia del proceso global debe ser tomada en cuenta. La capa de fluido, la difusión y las reacciones llevadas a cabo en el núcleo y superficie de la partícula respectivamente variarán conforme la conversión progresa; sin embargo, la relación de las reacciones simultáneas puede ser simplificada cuando están conectadas en serie y todas ellas son lineales con respecto a la concentración, por lo que al combinar las distintas ecuaciones correspondientes a cada etapa y posteriormente eliminar las concentraciones intermedias se muestra que el tiempo para alcanzar cierto grado de conversión es la suma de los tiempos requeridos para vencer las resistencias de cada una de las etapas, o en otras palabras, las resistencias individuales pueden ser combinadas para generar una expresión cinética total para cierto valor de conversión. Por otra parte, si el proceso tiene etapas en paralelo, no es posible sumar los tiempos transcurridos para cada fase. Por consiguiente, es necesario resolver un conjunto acoplado de ecuaciones cinéticas.

Capítulo II. Fundamentos de cinética química para reacciones complejas

2.1 Obtención de la cinética de una reacción con adsorción y desorción a través del método de la etapa determinante.

Se plantea el mecanismo de una reacción catalítica $A \rightarrow B$ en la que reactivo y producto, se encuentran en fase gaseosa. El fenómeno puede ser dividido en etapas, en las que cada una de las especies químicas interactúan con regiones específicas de la superficie del material catalítico. Las etapas son:



La cinética correspondiente a cada paso es:

$$-r_A = k_A C_A C_V - k'_A \overline{C_A} \quad \text{Ec. 2.1.1}$$

$$-r_S = k_S \overline{C_A} - k'_S \overline{C_B} \quad \text{Ec. 2.1.2}$$

$$-r_B = k'_B \overline{C_B} - k_B C_B C_V \quad \text{Ec. 2.1.3}$$

El método de la etapa determinante permite formular una expresión para describir la cinética de una reacción compleja; consiste en que para todas aquellas reacciones que no sean consideradas como lentas (Ecs. 2.1.1 y 2.1.3), se asuman en estado de equilibrio, es decir, iguales a cero; de tal manera que se utiliza la relación entre la constante de equilibrio termodinámica y las constantes cinéticas. Lo anterior se aplica al reactivo A.

$$K_A = \frac{k_A}{k'_A} \quad \text{Ec. 2.1.4}$$

Que al ser sustituida en la ecuación 2.1.1. genera

$$-r_A = k_A \left(C_A C_V - \frac{\bar{C}_A}{K_A} \right) = 0 \quad \text{Ec. 2.1.5}$$

Y al resolver para la concentración adsorbida, el resultado es:

$$\bar{C}_A = K_A C_A C_V \quad \text{Ec. 2.1.6}$$

Análogamente para el producto B, se tiene

$$\bar{C}_B = K_B C_B C_V \quad \text{Ec. 2.1.7}$$

Las ecuaciones 2.1.6 y 2.1.7 permiten obtener un valor numérico para parámetros que no pueden ser medidos experimentalmente de manera directa; dichas expresiones se incorporan en 2.1.2, como se muestra a continuación:

$$-r_S = k_S K_A C_A C_V - k'_S K_B C_B C_V \quad \text{Ec. 2.1.8}$$

El término anterior puede ser simplificado algebraicamente para reducir el número de constantes de equilibrio obtenidas en los puntos anteriores; ésto se logra al utilizar la constante de equilibrio termodinámica global para el proceso.

$$K_S = \frac{k_S}{k'_S} = \frac{\bar{C}_B}{\bar{C}_A} = \frac{K_B C_B C_V}{K_A C_A C_V} = \frac{K_B}{K_A} K \quad \text{Ec. 2.1.9}$$

Por lo que la ecuación 2.1.8 puede ser expresada como:

$$-r_S = k_S \left(K_A C_A C_V - \frac{K_B C_B C_V}{K_S} \right) = k_S K_A C_V \left(C_A - \frac{C_B}{K} \right) \quad \text{Ec. 2.1.10}$$

Puesto que C_v es otro parámetro no determinado en términos de medición, es oportuno realizar un balance de sitios en la superficie del catalizador para deducir una relación indirecta que permita su determinación.

La suposición de este trabajo es descrita en palabras como:

$$\text{Monocapa} = \text{Reactivo adsorbido} + \text{Producto adsorbido} + \text{Sitios vacíos}$$

En términos matemáticos

$$C_m = \bar{C}_A + \bar{C}_B + C_v \quad \text{Ec. 2.1.11}$$

Haciendo uso de las ecuaciones 2.1.6 y 2.1.7 y resolviendo para C_v , se obtiene la expresión deseada

$$C_v = \frac{C_m}{K_A C_A + K_B C_B + 1} \quad \text{Ec. 2.1.12}$$

Finalmente, al utilizar en conjunto las ecuaciones 2.1.10 y 2.1.12 es factible expresar la velocidad de reacción como:

$$-r_s = \frac{k_s K_A C_m \left(C_A - \frac{C_B}{K} \right)}{K_A C_A + K_B C_B + 1} = \frac{k \left(C_A - \frac{C_B}{K} \right)}{K_A C_A + K_B C_B + 1} \quad \text{Ec. 2.1.13}$$

La cantidad denotada simplemente como k , es el producto de las constantes k_s , K_A , y C_m .

De igual manera, relaciones para los casos cuando la adsorción del reactivo o la desorción del producto son las etapas determinantes, pueden ser derivadas con un procedimiento análogo al mostrado anteriormente.

Adsorción del reactivo como etapa determinante.

$$-r_A = \frac{k \left(C_A - \frac{C_B}{K} \right)}{\left(\frac{K_A}{K} + K_B \right) C_B + 1} \quad \text{Ec. 2.1.14}$$

Desorción como etapa determinante.

$$-r_B = \frac{k(KC_A - C_B)}{(K + KK_B)C_A + 1} \quad \text{Ec. 2.1.15}$$

Es importante mencionar que cuando más de un reactivo o producto están involucrados, el proceso detallado en los párrafos previos es igualmente válido para obtener la ecuación cinética.

2.2 Identificación de la cinética de la reacción a través de datos experimentales.

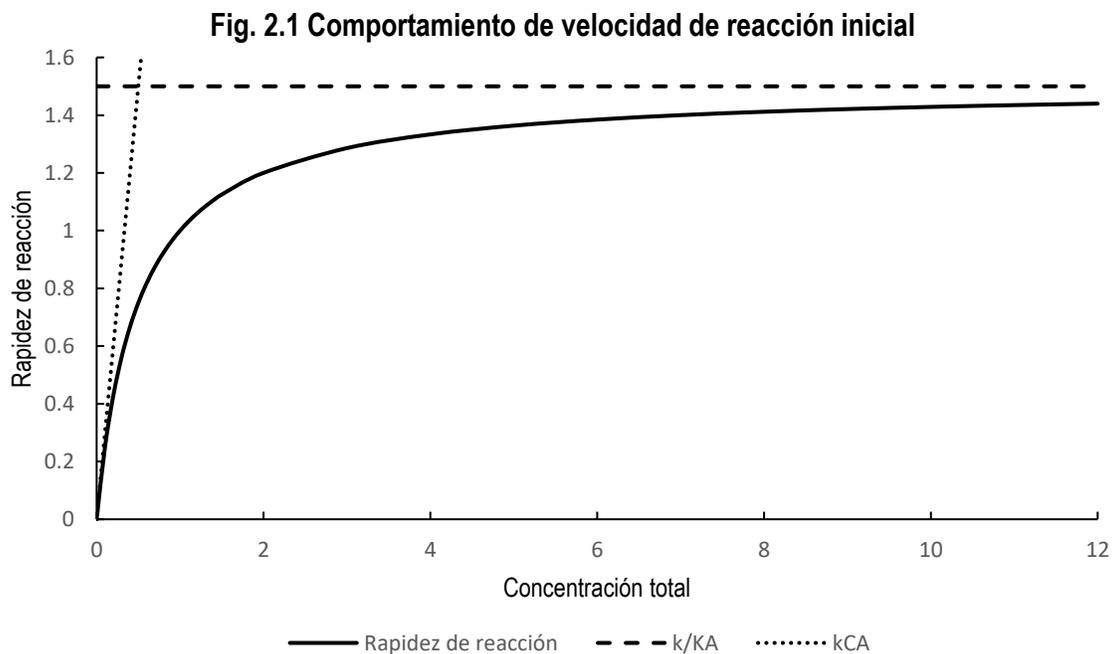
2.2.1 Rapidez de reacción inicial

Un procedimiento potencial para validar la hipótesis del mecanismo propuesto consiste en tratar las expresiones cinéticas con la condición inicial de experimentación, es decir, suponer que no hay producto, entonces tomando como ejemplo la ecuación 2.1.13, la concentración del producto B será igualada a cero, obteniendo:

$$-r_s = \frac{kC_A}{K_A C_A + 1} \quad \text{Ec. 2.2.1}$$

Realizando un análisis cualitativo de la ecuación 2.2.1, es posible asegurar que, a bajas concentraciones (menores a la unidad), la gráfica de los datos adoptará la forma de una línea recta con pendiente igual al valor de k ; mientras que, al incrementar el valor numérico de la concentración, la rapidez de reacción se acercará de manera asintótica a la cifra constante k/K_A tal y como se muestra en la figura 2.1.

Así pues, los datos experimentales describen una curva similar a la trazada por la línea continua, y se puede asegurar entonces que la cinética de la reacción corresponde al mecanismo propuesto.



2.2.2 Linealización de ecuaciones cinéticas

Como alternativa al método de la rapidez de reacción inicial, se propone linealizar las expresiones que describen la cinética de la reacción, de tal manera que se obtenga una relación múltiple de la rapidez de reacción con respecto a las concentraciones tanto de reactivos, como de productos. Posteriormente es necesario evaluar los datos experimentales para verificar que se ajustan a una línea recta, en cuyo caso afirmativo se procede a realizar una regresión multilineal para obtener el valor de las constantes presentes en la ecuación cinética.

Se toma la ecuación 2.1.13 como ejemplo, en la cual se estima que la reacción es irreversible, por lo que es posible eliminar el segundo término presente en el numerador

$$-r_s = \frac{kC_A}{K_A C_A + K_B C_B + 1} \quad \text{Ec. 2.2.1}$$

A continuación, se obtiene el recíproco de la expresión, agrupando todas las variables del denominador en el miembro izquierdo, obteniendo así una igualdad con relación multilineal.

$\frac{C_A}{-r_s} = \frac{K_A}{k} C_A + \frac{K_B}{k} C_B + \frac{1}{k} \quad \text{Ec. 2.2.2}$

2.3 Reacciones no catalíticas sólido-fluido

Un tipo de reacción presente en muchas aplicaciones de la industria contempla utilizar al menos dos reactivos; el primero de los cuales se encuentra en fase gaseosa y el segundo en fase sólida. En términos de una ecuación química la reacción puede adoptar la siguiente representación:



A medida que la conversión de las especies avanza, el producto sólido se obtiene por medio de una capa que envuelve al reactivo que aún no ha sido transformado. En este contexto, es preciso que la sustancia química presente en la fase fluida migre a través de la interfase fluido-sólido, así como del recubrimiento del producto tal y como se muestra en la figura 2.2.

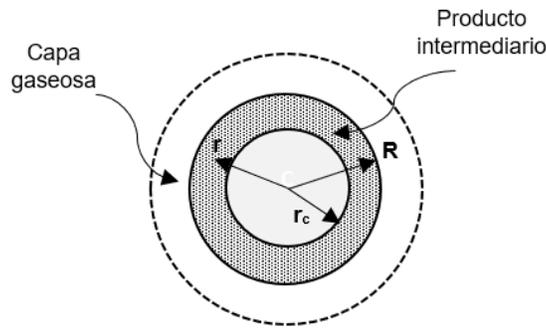


Fig. 2.2 Esquema de reacción sólido fluido.²⁴

Lo anterior sugiere que es necesario considerar no solamente la resistencia que representa la reacción química por sí misma, sino también, aquella del reactivo por transferencia de masa a través de la interfase gaseosa y de la capa de producto. Dichos procesos, físicamente, ocurren en serie, es decir, no de manera simultánea, por lo que es posible dar un tratamiento matemático específico para determinar una expresión que describa el cambio del volumen del reactivo a través del tiempo.

Entonces, se tiene el conjunto de ecuaciones que calculan el flujo de materia acorde a la transferencia de masa interfacial (Ec. 2.3.2), transferencia de masa interna (Ec 2.3.3) y finalmente, la reacción química (Ec. 2.3.4). Cabe destacar que la cinética de la reacción debe ser determinada con anterioridad, utilizando incluso, aquellas expresiones que se ajusten al modelo de Langmuir-Hinshelwood si es el caso; sin embargo, como un primer acercamiento, se admite como una reacción de primer orden con respecto al reactivo A.

$$W_1 = k_g(C_{Ab} - C_{As})4\pi R^2 \quad \text{Ec. 2.3.2}$$

$$W_2 = \frac{4\pi D_e r_c (C_{As} - C_{Ac})}{1 - \frac{r_c}{R}} \quad \text{Ec. 2.3.3}$$

$$W_3 = kC_{Ac}4\pi r_c^2 \quad \text{Ec. 2.3.4}$$

Como fue mencionado anteriormente, el proceso global se conforma hasta este punto por tres etapas, cuya relación yace en los gradientes de concentración de la especie A, lo que sugiere que la suma de los tres procesos dará como resultado la descripción completa del fenómeno. El primer paso, es resolver el conjunto de ecuaciones 2.3.2 a 2.3.4 para el parámetro que sufre modificaciones a lo largo de la trayectoria, es decir, la concentración, obteniendo así, un nuevo grupo de igualdades:

$$(C_{Ab} - C_{As}) = \frac{F_1}{4\pi R^2 k_g} \quad \text{Ec. 2.3.5}$$

$$(C_{As} - C_{Ac}) = \frac{F_2 \left(1 - \frac{r_c}{R}\right)}{4\pi D_e r_c} \quad \text{Ec. 2.3.6}$$

$$C_{Ac} = \frac{F_3}{4\pi r_c^2 k} \quad \text{Ec. 2.3.7}$$

Posteriormente se aplica la suma de ecuaciones para generar la igualdad que describe la diferencia global de concentraciones desde el seno del fluido hasta la superficie del reactivo sólido, el resultado es el siguiente:

$$C_{Ab} = \frac{W_3}{4\pi r_c^2 k} + \frac{W_2 \left(1 - \frac{r_c}{R}\right)}{4\pi D_e r_c} + \frac{W_1}{4\pi R^2 k_g} \quad \text{Ec. 2.3.8}$$

En adición a lo mencionado, el principio físico de conservación de la materia sugiere que el flujo de la especie química se mantiene constante durante todo el proceso, por lo que $W_1=W_2=W_3$, y entonces de manera general puede ser expresado como W , lo que posibilita la factorización de este parámetro como función del radio de la partícula esférica del reactivo sólido, ya que la densidad y peso molecular permanecen constante en todo momento.

$$W = \frac{C_{Ab}}{\frac{1}{4\pi r_s^2 k_g} + \frac{1 - \frac{r_c}{R}}{4\pi D_e r_c} + \frac{1}{4\pi r_c^2 k}} = \frac{4\pi r_c^2 C_{Ab}}{\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 \frac{1}{k_g} + \frac{r_c}{D_e} \left(1 - \frac{r_c}{R}\right) + \frac{1}{k}} \quad \text{Ec. 2.3.9}$$

Realizando un análisis dimensional de 2.3.9, se determina que W tiene unidades de mol/tiempo, lo cual corresponde con la física del fenómeno y al mismo tiempo permite reformular el planteamiento matemáticamente a través de una derivada, la cual, de manera explícita relaciona la cantidad de sustancia del reactivo con respecto al tiempo.

$$-\frac{dN_A}{dt} = F(r_c) = \frac{4\pi r_c^2 C_{Ab}}{\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 \frac{1}{k_g} + \frac{r_c}{D_e} \left(1 - \frac{r_c}{R}\right) + \frac{1}{k}} \quad \text{Ec. 2.3.10}$$

El primer miembro de la ecuación 2.3.10, brinda la oportunidad de establecer la proporción de consumo entre el reactivo sólido y el gaseoso, es decir, la estequiometría involucrada y simultáneamente la variación del volumen al implementar consideraciones geométricas básicas; para obtener una relación simple con respecto al radio del pellet catalítico.

$$-\frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{4\pi r_c^2 \rho_B}{bM_B} \frac{dr_c}{dt} = F(r_c) \quad \text{Ec. 2.3.11}$$

Una vez identificada que la ecuación 2.3.11 corresponde a una ecuación diferencial de variables separables, se agrupan los términos correspondientes en cada uno de los miembros de la igualdad para obtener una solución general, que puede ser aplicada a cualquier situación sin importar la cinética de la reacción.

$$-\frac{bM_B}{4\pi\rho_B} \int_0^t dt = \int_R^{r_c} \frac{r_c^2}{F(r_c)} dr_c \quad \text{Ec. 2.3.12}$$

Finalmente, la inserción de $F(r_c)$ definida por la ecuación 2.3.10 permite abordar una solución particular cuando la reacción química es de primer orden con respecto al reactivo presente en la fase fluida y C_{Ab} es constante.

$$-\frac{bM_B C_{Ab}}{\rho_B} t = \int_R^{r_c} \left[\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 \frac{1}{k_g} + \frac{r_c}{D_e} \left(1 - \frac{r_c}{R}\right) + \frac{1}{k} \right] dr_c \quad \text{Ec. 2.3.13}$$

De tal manera que la relación radio-tiempo cuando las tres resistencias están presentes, es la siguiente:

$$\frac{bM_B C_{Ab}}{\rho_B} t = R \left(1 - \frac{r_c}{R}\right) \left\{ \frac{1}{k} + \frac{1}{3k_g} \left[\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + \frac{r_c}{R} + 1 \right] + \frac{1}{6D_e} \left[\left(\frac{r_c}{R} + 1\right) - 2 \left(\frac{r_c}{R}\right)^2 \right] \right\} \quad \text{Ec. 2.3.14}$$

Adicionalmente, el concepto de conversión puede ser introducido a través de su definición:

$$x_B = 1 - \frac{\text{masa en el tiempo } t}{\text{masa inicial}} = 1 - \frac{\frac{4}{3}4\pi r_c^3 \rho_B}{\frac{4}{3}4\pi R^3 \rho_B} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad \text{Ec. 2.3.15}$$

Cabe destacar que la ecuación 2.3.14 es de vital importancia ya que facilita la identificación de la etapa con mayor influencia en el proceso, lo que lleva a simplificar de manera significativa la expresión acorde a lo reportado con los datos experimentales. Se distinguen tres casos:

- 1) Cuando la velocidad del fluido circundante al material catalítico es elevada y existe un gran número de poros en la capa de producto, tanto la resistencia a la transferencia de masa interna, como la externa, son despreciables. En este caso, la reacción controla el fenómeno, es decir $1/D_e$ y $1/k_m$ tienden a cero, generando la siguiente variante de la ecuación 2.3.14

$$t = \frac{\rho_B R}{k b M_B C_{Ab}} \left(1 - \frac{r_c}{R}\right) = \tau_1 \left[1 - (1 - x_B)^{\frac{1}{3}}\right] \quad \text{Ec. 2.3.16}$$

Destaca la presencia de la constante denominada como tau, cuyo significado físico hace referencia al tiempo que toma para cada etapa tener una conversión completa.

- 2) Si la reacción química ocurre de manera rápida y aún se presenta una alta velocidad en el fluido, será la difusión del reactivo en fase gaseosa a través del producto la que controle el proceso de lixiviación en general. Siguiendo la secuencia planteada en el inciso precedente, la ecuación 2.3.14 adopta la siguiente forma:

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6 D_e b M_B C_{Ab}} \left(1 - \frac{r_c}{R}\right) \left[\left(\frac{r_c}{R} + 1\right) - 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^2\right] = \tau_2 \left[1 - 3(1 - x_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - x_B)\right] \quad \text{Ec. 2.3.17}$$

- 3) Como última alternativa se contempla el caso en que la transferencia de masa externa gobierna por sobre los demás mecanismos de transporte. El único término que sobrevivirá será aquel que contenga el parámetro relacionado al fenómeno interfacial, pues su valor será mucho menor en comparación a la constante cinética y el coeficiente de difusión efectivo.

$$t = \frac{\rho_B R}{3 k_m b M_B C_{Ab}} \left(1 - \frac{r_c}{R}\right) \left[\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + \frac{r_c}{R} + 1\right] = \tau_3 x_B \quad \text{Ec. 2.3.18}$$

En adición a lo mencionado en los tres puntos anteriores, cabe destacar que, en caso de presentarse más de una resistencia, será necesario utilizar la combinación lineal de las expresiones 2.3.16 a 2.3.18 para modelar acertadamente el tiempo global del proceso. Entonces, una manera alternativa de escribir la ecuación 2.3.14 es:

$$t = \tau_1 \left[1 - (1 - x_B)^{\frac{1}{3}} \right] + \tau_2 \left[1 - 3(1 - x_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - x_B) \right] + \tau_3 x_B \quad \text{Ec. 2.3.19}$$

Utilizando la definición de tiempo de conversión total, es posible representar cada una de las resistencias en un formato adimensional (Tabla 2.1), el cual, permitirá una representación gráfica sencilla para la posterior comprobación experimental del mecanismo de transporte predominante.

La reacción controla	La difusión a través de la ceniza controla	La difusión a través de la película controla
$\frac{t}{\tau_1} = 1 - (1 - x_B)^{\frac{1}{3}}$	$\frac{t}{\tau_2} = 1 - 3(1 - x_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - x_B)$	$\frac{t}{\tau_3} = x_B$
$\tau_1 = \frac{\rho_B R}{k b M_B C_{Ab}}$	$\tau_2 = \frac{\rho_B R^2}{6 D_e b M_B C_{Ab}}$	$\tau_3 = \frac{\rho_B R}{3 k_g b M_B C_{Ab}}$

Tabla 2.1 Expresiones conversión-tiempo para diferentes mecanismos dominantes

2.4 Identificación del mecanismo predominante a través de datos experimentales.

Al igual que los mecanismos de reacción tipo Langmuir-Hinshelwood deben ser validados mediante los datos experimentales reportados durante los últimos años⁵, los procesos de transporte en serie requieren de métodos para corroborar bajo qué régimen predominante se encuentran, y de esta manera operar un biorreactor en condiciones óptimas.

2.4.1 Datos de conversión-tiempo y radio-tiempo

Una alternativa surge al observar las ecuaciones derivadas en la sección anterior y la relación que guardan dos conjuntos de variables, es decir, entre la conversión o el radio adimensional y el tiempo. Una representación gráfica de los datos será conveniente para discernir cuál de los casos aplica según la similitud en la tendencia de los datos experimentales con las curvas mostradas en las Figuras 2.3 y 2.4

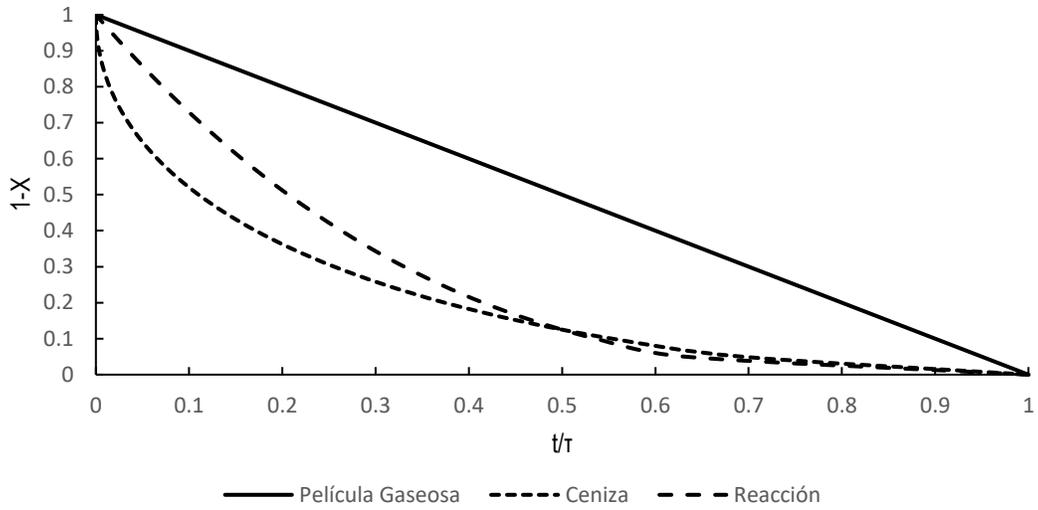


Fig. 2.3 Conversión acorde al mecanismo de transporte dominante.²⁴

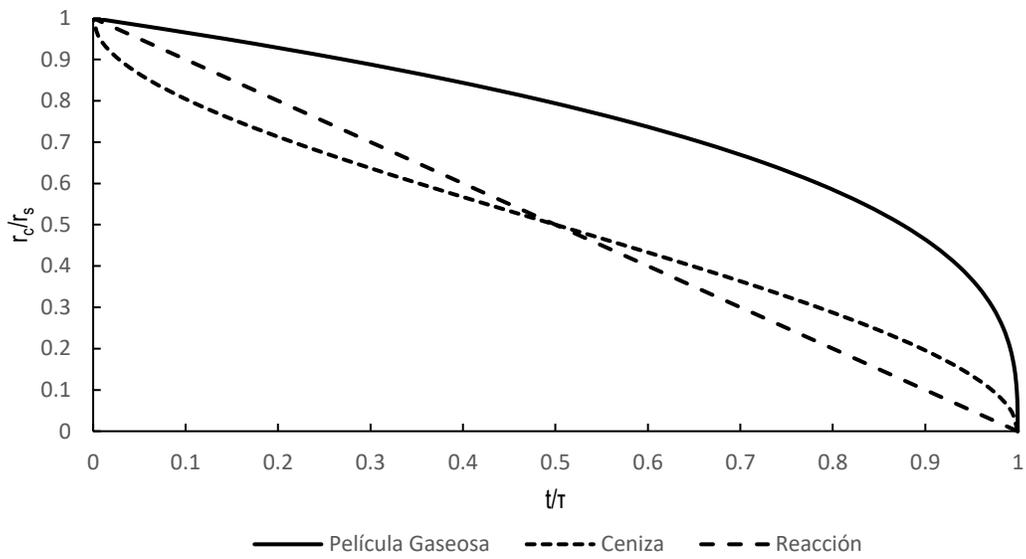


Fig. 2.4 Radio acorde al mecanismo de transporte dominante.²⁴

2.5. Reacciones no catalíticas complejas sólido-fluido

En las secciones anteriores se ha modelado un conjunto de fenómenos físicos y químicos de manera separada. Sin embargo, es posible acoplar la cinética de Langmuir-Hinshelwood cuando existe difusión interfacial y a través de un sólido de manera simultánea; por lo que el objetivo consiste ahora en determinar la variación del radio en la partícula en función de las etapas que predominan en el sistema durante el proceso de biolixiviación.

Como primer paso, se determina la ecuación cinética de la reacción (Ec. 2.3.1) para cualquiera de las tres posibilidades como etapa determinante, utilizando el método detallado en la sección para así obtener las siguientes expresiones análogas a las ecuaciones 2.1.13, 2.1.14 y 2.1.15

Adsorción de A como etapa determinante

$$r = \frac{k \left(C_A - \frac{C_E C_F}{K C_B} \right)}{1 + (K_E K_F C_E C_F / C_B)^{1/2} + K_B C_B + K_E C_E + K_F C_F} \quad \text{Ec. 2.5.1}$$

Adsorción de B como etapa determinante

$$r = \frac{k \left(C_B - \frac{C_E C_F}{K C_A} \right)}{1 + (K_E K_F C_E C_F / C_A)^{1/2} + K_A C_A + K_E C_E + K_F C_F} \quad \text{Ec. 2.5.2}$$

Reacción superficial

$$r = \frac{k \left(C_A C_B - \frac{C_E C_F}{K} \right)}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_E C_E + K_F C_F)^2} \quad \text{Ec. 2.5.3}$$

Desorción como etapa determinante

$$r = \frac{k \left(\frac{C_A C_B}{C_F} - \frac{C_E}{K} \right)}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_F C_F + K_A K_B C_A C_B / C_F} \quad \text{Ec. 2.5.4}$$

Puesto que el conjunto de ecuaciones 2.5.1 a la 2.5.4 fue obtenido a partir del supuesto de que tanto reactivos como productos son gaseosos, es preciso realizar adecuaciones acordes al sistema de estudio.

Consideraciones:

- El reactivo B y el producto F son sólidos, por lo tanto, los términos K_B y K_F son iguales a cero.
- La reacción química es irreversible y de orden uno con respecto a la especie A, pues se considera que la concentración del reactivo sólido está presente en exceso y es prácticamente constante, de manera que únicamente C_A está presente en el numerador.
- La adsorción del producto E es débil, que puede ser interpretado como que K_E tiende a un valor igual a cero.

Tomando la reacción superficial como el paso determinante (Ec. 5.1.3), se procede a aplicar las modificaciones pertinentes, obteniendo así la forma final de la rapidez.

$$r = \frac{kC_A}{1 + K_A C_A} \quad \text{Ec. 2.5.5}$$

La igualdad anterior al ser multiplicada por el área de transferencia juega el mismo papel que el de la ecuación 2.3.4, aplicando el procedimiento revisado en la sección tres y así generar el gradiente global de concentraciones. Como resultado se obtiene:

$$C_{Ab} = \frac{F_1}{4\pi R^2 k_g} + \frac{F_2 \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right)}{4\pi D_e} + \frac{F_3}{4\pi r_c^2 k - F_3 K_A} \quad \text{Ec. 2.5.6}$$

Por conservación de masa, el flujo de masa permanece constante en todo el trayecto, permitiendo su posterior resolución matemática produciendo una igualdad de segundo grado en F.

$$-\left(\frac{K_A}{4\pi R^2 k_g} + \frac{K_A}{4\pi D_e} \right) F^2 + \left[\frac{k}{k_g} \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) \frac{r_c^2 k}{D_e} + K_A C_{Ab} + 1 \right] F - 4\pi r_c^2 k C_{Ab} = 0 \quad \text{Ec. 2.5.7}$$

En esta forma, la ecuación 2.5.7 muestra todos los parámetros relacionados a cada uno de los fenómenos participantes en el sistema de estudio. Tomando en consideración los coeficientes asociados, es posible resolver la expresión para el flujo de masa y más

adelante sustituir la función resultante en la ecuación 2.3.12 según aplique la situación específica.

Como un primer ejercicio, se supone que las condiciones en las cuales está sometido el sistema permiten descartar la difusión interna como uno de los pasos determinantes. La ecuación 2.5.7 se modifica, dando como resultado:

$$-\frac{K_A}{4\pi R^2 k_g} F^2 + \left[\frac{k}{k_g} \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + K_A C_{AC} + 1 \right] F - 4\pi r_c^2 k C_{Ab} = 0 \quad \text{Ec. 2.5.8}$$

Debido a la persistencia en la naturaleza cuadrática de 2.5.8, es necesario utilizar la ecuación general de segundo grado.

$$F = \frac{- \left[\frac{k}{k_g} \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + K_A C_{Ab} + 1 \right] \pm \sqrt{\left[\frac{k}{k_g} \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + K_A C_{Ab} + 1 \right]^2 - 4 \frac{k}{k_g} \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 K_A C_{Ab}}}{\left(-\frac{K_A}{2\pi R^2 k_g} \right)} \quad \text{Ec. 2.5.9}$$

Una inspección detallada de la ecuación 2.5.9 conduce a concluir que el flujo de masa es una función únicamente de r_c y en consecuencia esta expresión se sustituye en la Ec. 2.3.1, para finalmente obtener la relación que prediga el tiempo que tarda el reactivo en consumirse.

$$t = \int_R^{r_c} \frac{\frac{2K_A \rho_B}{k_g b M_B} \left(\frac{r_c}{R} \right)^2}{- \left[\frac{k}{k_g} \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + K_A C_{Ab} + 1 \right] \pm \sqrt{\left[\frac{k}{k_g} \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + K_A C_{Ab} + 1 \right]^2 - 4 \frac{k}{k_g} \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 K_A C_{Ab}}} dr_c \quad \text{Ec. 2.5.10}$$

Para validar la estructura de la Ec. 2.5.7 se considera el caso estudiado en la sección tres, cuando la adsorción y desorción son omitidos como pasos determinantes, Por ello, todos aquellos coeficientes que contengan K_A tendrán un valor igual a cero.

$$\left[\frac{k}{k_g} \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) \frac{r_c^2 k}{D_e} + 1 \right] F - 4\pi r_c^2 k C_{Ab} = 0 \quad \text{Ec. 2.5.11}$$

Al resolver para el flujo de masa, se obtiene una forma alternativa de la Ec. 2.3.9

$$F = \frac{4\pi r_c^2 k C_{Ab}}{\frac{k}{k_g} \left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right) \frac{r_c^2 k}{D_e} + 1} \quad \text{Ec. 2.5.12}$$

Cuya sustitución en la ecuación 2.3.12 genera una igualdad equivalente a 2.3.13

$$t = -\frac{\rho_B}{bM_B k C_{Ab}} \int_R^{r_c} \left[\frac{k}{k_g} \left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right) \frac{r_c^2 k}{D_e} + 1 \right] dr_c \quad \text{Ec. 2.5.13}$$

La ecuación anterior es exactamente el resultado obtenido en la sección 2.3, por lo que es válido afirmar que matemáticamente el modelo cumple con las expectativas teóricas.

2.6. Reacciones no catalíticas complejas sólido-fluido con dos fronteras móviles

2.6.1 Consideraciones y Desarrollo

Al retomar las ideas expuestas en las secciones anteriores (2.4 y 2.5), es posible desarrollar un modelo objeto de este estudio, cuyo alcance tenga mayor detalle cuando se describe el fenómeno de biolixiviación al agregar la reducción en el radio de la partícula (**Fig. 2.5**), para lo cual es necesario modificar algunas consideraciones, así como adicionar variables que estén relacionadas a los cambios pertinentes.

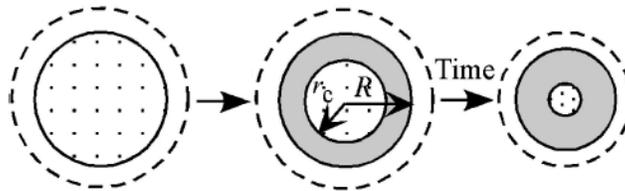
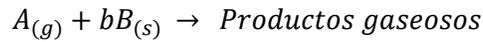


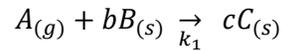
Fig. 2.5 Esquema de reacción sólido fluido con fronteras móviles.⁶

La principal diferencia respecto a los modelos anteriores estriba en que el producto sólido formado actúa como un intermediario, por lo que, en un paso consecutivo, este reacciona con la especie en exceso presente en la fase gaseosa para dar como resultado uno o varios productos. En consecuencia, como primer punto, es requerido segmentar la reacción global en dos pasos, tal y como se muestra a continuación:

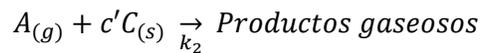
Reacción global



Primera reacción



Segunda reacción



Dos observaciones importantes son la existencia de la reacción superficial y la difusión y la normalización del coeficiente estequiométrico del componente gaseoso; lo que conduce a relacionar las etapas propuestas con los flujos de transferencia de masa (Fig. 2.6) suponiendo que las densidades molares de los sólidos son iguales (Ec 2.6.1).

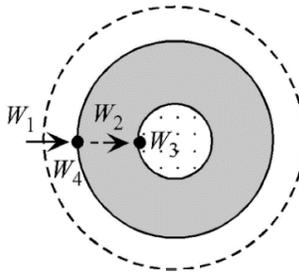


Fig. 2.6 Transferencia de masa a través de la partícula.⁶

Algebraicamente la representación de lo detallado en las líneas anteriores es la siguiente:

$$\frac{b}{\rho_B} = \frac{c}{\rho_C} \quad \text{Ec. 2.6.1}$$

$$W_1 = k_g(C_{ab} - C_{as})4\pi R^2 \quad \text{Ec. 2.6.2}$$

$$W_2 = \frac{4\pi D_e r_c (C_{As} - C_{Ac})}{1 - \frac{r_c}{R}} \quad \text{Ec. 2.6.3}$$

$$W_3 = k_1 C_{Ac} 4\pi r_c^2 \quad \text{Ec. 2.6.4}$$

$$W_4 = k_2 C_{As} 4\pi R^2 \quad \text{Ec. 2.6.5}$$

Bajo el supuesto de que el sistema se encuentra operando en estado estacionario, la relación entre los flujos dos y tres con respecto a la estequiometria de la reacción es como se muestra a continuación:

$$W_2 = W_3 = (-r_B)/b \quad \text{Ec. 2.6.6}$$

La ecuación 2.6.6 permite vincular la razón de consumo del reactivo inicial con la concentración de la especie gaseosa en la superficie de la partícula, al eliminar la dependencia con respecto a C_{Ac} , obteniéndose: así:

$$-r_B = \frac{4\pi b C_{As}}{(1/r_c - 1/R)/D_e + 1/k_1 r_c^2} \quad \text{Ec. 2.6.7}$$

Tal y como se procedió en la ecuación 2.3.10, se utiliza la geometría para generar una correspondencia entre la rapidez de reacción y el radio del núcleo.

$$-r_B = -\frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3} \pi r_c^3 \rho_B \right) \quad \text{Ec. 2.6.8}$$

Al igualar 2.6.7 y 2.6.8 y eliminar las constantes innecesarias, el resultado es:

$$-\frac{dr_c}{dt} = \frac{b C_{As} / \rho_B}{(1/r_c - 1/R) r_c^2 / D_e + 1/k_1} \quad \text{Ec. 2.6.9}$$

Un procedimiento análogo permite encontrar una expresión similar a la Ec. 2.6.9, pero en términos del radio exterior de la partícula y la segunda reacción, la cual es responsable del decremento en el valor de esta variable.

$$-\frac{dR}{dt} = c'k_2C_{AS}/\rho_C \quad \text{Ec. 2.6.10}$$

Al inspeccionar las Ecuaciones. 2.6.9 y 2.6.10, existe un parámetro no medible, por lo que se utiliza la siguiente relación:

$$W_1 = W_2 + W_4 = (-r_B)/b + W_4 \quad \text{Ec. 2.6.11}$$

Cuando 2.6.2, 2.6.5 y 2.6.7 son sustituidas en la ecuación anterior, C_{AS} se encuentra en posición de ser aislada, obteniéndose:

$$C_{AS} = \frac{C_{Ab}}{1 + \frac{k_2}{k_g} + \frac{1}{\left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right) \frac{R^2 k_g}{D_e} + \frac{k_g}{k_1} \left(\frac{r_c}{R}\right)^2}} \quad \text{Ec. 2.6.12}$$

Finalmente, la determinación explícita de la concentración en la superficie permite evaluar adecuadamente 2.6.9 y 2.6.10, generando las expresiones que describe el cambio de R y r_c :

$$-\frac{dr_c}{dt} = \frac{bC_{Ab}/\rho_B}{\left(1 + \frac{k_2}{k_g}\right) \left\{ \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right) \frac{r_c^2}{D_e} + \frac{1}{k_1} \right\} + \frac{1}{k_g} \left(\frac{r_c}{R}\right)^2} \quad \text{Ec. 2.6.13}$$

$$-\frac{dR}{dt} = \frac{c'C_{Ab}/\rho_C}{\frac{1}{\left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right) \frac{R^2 k_g k_2}{D_e} + \frac{k_g k_2}{k_1} \left(\frac{R}{r_c}\right)^2} + \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_g}} \quad \text{Ec. 2.6.14}$$

Este conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias representa la manera en la que las interacciones entre los componentes del sistema tienen lugar y de manera paralela. La función obtenida como resultado para cada una de ellas es un elemento importante si lo que se pretende es describir el fenómeno de biolixiviación en cuestión. Dependerá del grado de detalle requerido en la solución, que una o varias estrategias pueden ser empleadas

para encontrar una relación aproximada y completa o una respuesta analítica pero incompleta a través de la simplificación de ciertos términos. El comportamiento gráfico general de la solución para las expresiones 2.6.13 y 2.6.14 se muestra en la **figura 2.7**

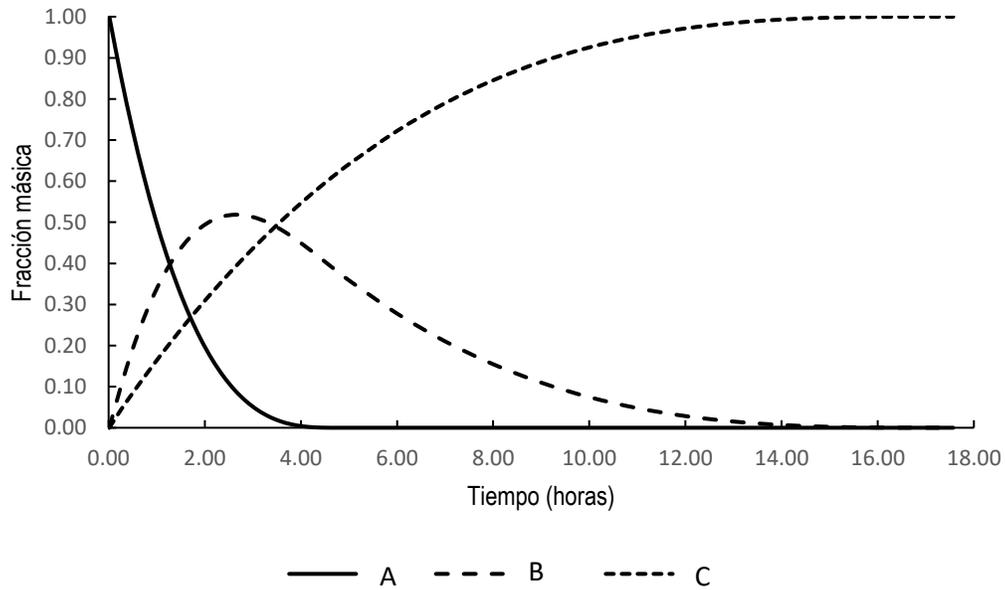


Fig. 2.7 Ejemplo de solución para sistema de dos fronteras móviles

Capítulo III. Fundamentos aplicados al modelo matemático del proceso de biolixiviación

3.1 Interpretación del fenómeno físico y conceptualización.

Una vez analizados todos los posibles casos que pueden estar presentes en un sistema reaccionante donde intervienen una fase fluida y una fase sólida, el análisis demanda la identificación de los elementos que serán relacionados con los postulados del modelo adecuado con la finalidad de describir los experimentos. Por lo que al tomar las evidencias recabadas a través de las microscopías de barrido electrónico y la dispersión de rayos X tratadas en primer capítulo, se remarcan las siguientes observaciones como los pilares en los cuales se sustenta la elección del modelo de dos fronteras móviles como el más preciso para describir la realidad:

- La generación de exopolisacáridos (EPS) que se adhieren a la superficie de la red cristalina de la pulpa del mineral, y que forman una biopelícula, asemeja al compuesto intermediario alrededor del núcleo aún inactivo, el cual representa una resistencia física a la difusión de la especie en la fase fluida cuya idea puede ser acoplada adecuadamente a la concentración de bacterias durante el proceso lixivante.
- La observación detallada de las figuras 1.9 y 1.10 permite concluir que la existencia de los máximos en el valor numérico de la viscosidad, viscoelasticidad y tangente de pérdida coinciden en el tiempo exacto en el que la fracción másica de la especie intermediaria también adopta su mayor estimación como es evidenciado en la figura 2.7.
- La similitud geométrica entre las curvas de biolixiviación para el caso de la disolución de manganeso en la figura 1.5 y para el producto final denotado como compuesto C en la figura 2.7, en las que se identifican una tendencia similar en lo que a un valor asintótico se refiere hacia el desenlace de la prueba.

Los puntos anteriores permiten crear una idea más adecuada acerca de cómo abordar el problema de los procesos de biolixiviación de la plata-manganeso o posteriormente, el de disolución de las impurezas en el hierro desde este nuevo enfoque, el cual consiste en comprender el fenómeno como una serie de eventos, algunos de ellos consecutivos y otros en paralelo en lugar de reacciones químicas en las que los compuestos involucrados tienen características bien definidas.

Inicialmente la matriz sólida puede ser supuesta como una esfera en la que ambos elementos, tanto plata como manganeso se encuentran dispersos homogéneamente dentro de la misma y entonces las bacterias maduras en los medios de cultivo, promueven el ambiente corrosivo apropiado para llevar a cabo la transferencia del manganeso a la fase continua, al mismo tiempo que se forman los exopolisacáridos (EPS) como desecho de los

microorganismos, y que se adhieren a la superficie del mineral aún no afectado; tal y como se ilustra el proceso la **figura 3.1**.

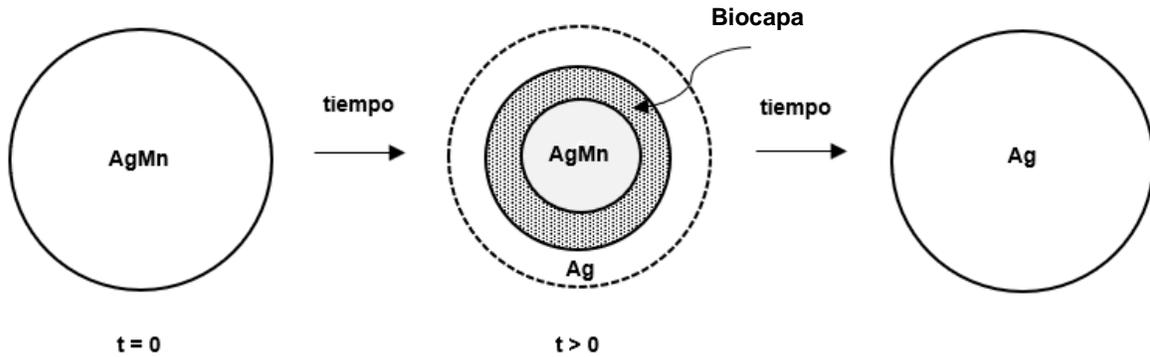


Fig. 3.1 Primer esquema para el sistema AgMn utilizando el modelo de dos fronteras móviles.^{3,5}

La figura 3.1 es esencial para una comprensión más clara del concepto considerado como una primera propuesta, en la que el frente móvil exterior se vincula con la capa externa formada por los materiales excretados provenientes de las bacterias (biopelícula formada) y el límite móvil interior es relacionado al área en la que aún no ha habido ataque microbiológico alguno a la red cristalina de la mena. A medida que el tiempo avanza, la biocapa con espesor variable recorre el volumen completo de la partícula liberando el manganeso a la disolución y dejando partículas de plata libre.

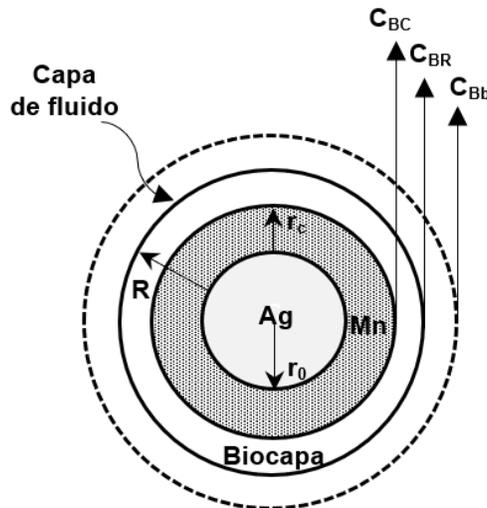


Fig. 3.2 Segundo esquema y distribución de concentraciones del sistema AgMn.^{3,5}

Aunque el modelo presentado en el párrafo anterior logra incorporar adecuadamente la idea desarrollada en la teoría de dos fronteras móviles, resulta ajeno considerar que el radio externo no sufre modificación alguna durante el avance del tiempo, ya que como se comentó en las secciones previas, existe evidencia experimental que demuestra lo opuesto, por lo que la alternativa se muestra en la figura 3.2, y será utilizada como la base del modelo propuesto en el presente trabajo de estudio; donde a pesar de tratarse exactamente del

mismo proceso, el punto a remarcar es el tamaño de la partícula, el cual, indudablemente es un factor para tomar en consideración, ya que facilita la implementación del modelo de dos fronteras móviles y posibilita así la simulación de éste, a través de datos tomados de la literatura para determinar los parámetros involucrados. La figura 3.3 expone, esquemáticamente, que a medida en que R y r_c disminuyen, se acercan al radio de la partícula de plata (Ag).

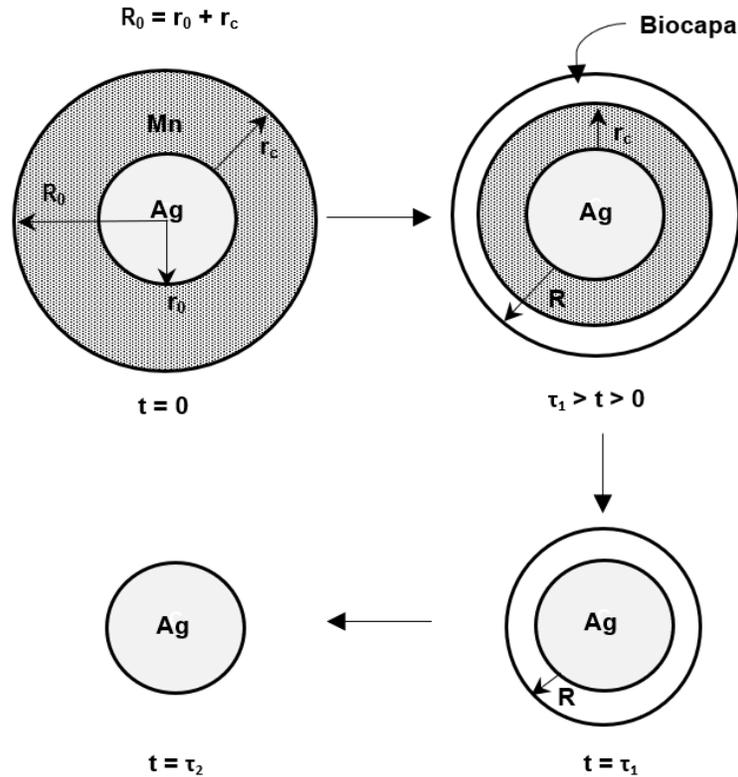


Fig. 3.3 Evolución en el tiempo acorde al segundo esquema para el sistema AgMn.⁵

Se puede observar que una nueva relación nace a partir de este nuevo planteamiento.

$$R_0 = r_0 + r_c \quad \text{para } t = 0 \quad \text{Ec. 3.1.1}$$

3.2 Traslado al contexto matemático y simulación.

Dado que el conjunto de expresiones 2.6.13 y 2.6.14 que conforman un sistema acoplado de ecuaciones diferenciales no lineales, la resolución analítica es compleja y, por lo tanto, resulta apropiado utilizar el método de variables separables al considerar un único punto en el dominio del tiempo para integrar la Ec. 2.6.13 y siendo R una constante e identificando el compuesto Ag-Mn como la especie A, el contenido de la biocapa como B y la plata precipitada como C. La ecuación obtenida es la siguiente:

$$-\left[\left(1 + \frac{k_2}{k_g}\right)\left\{\left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right)\frac{r_c^2}{D_e} + \frac{1}{k_1}\right\} + \frac{1}{k_g}\left(\frac{r_c}{R}\right)^2\right] dr_c = bC_{Bb}/\rho_A dt \quad \text{Ec. 3.1.2}$$

Para validar la hipótesis planteada, es necesario considerar datos que reflejen situaciones promedio de casos reales. En esta simulación la información tomó los valores mostrados a continuación: la densidad molar, la temperatura y la concentración de F₂ en el seno del fluido son 40,500 mol/m³, 450°C y 3.4 mol/m³ respectivamente y las constantes de rapidez aparentes para cada una de las reacciones son k₁ = 2.8x10⁻⁴ m/s, k₂=7.7x10⁻⁵ m/s, D_e=1x10⁻⁷ m²/s y como radio inicial de la partícula, R₀ es 6.7 μm.^{3,5,12,15}

Como primer punto a desarrollar en este trabajo, el procedimiento exige realizar la expansión polinómica de la Ec. 3.1.2 para generar un total de siete sumandos que pueden ser agrupados dependiendo la potencia de r_c que los acompañe y tomando el coeficiente estequiométrico igual a 1, pues se trata de una base másica y no molar.

$$\int_{R_0}^{r_c} \left[\left(\frac{1}{D_e R} + \frac{k_2}{D_e k_g R} - \frac{1}{k_g R^2} \right) r_c'^2 - \left(\frac{1}{D_e} + \frac{k_2}{D_e k_g} \right) r_c' - \left(\frac{1}{k_1} + \frac{k_2}{k_1 k_g} \right) \right] dr_c' = \int_0^t \frac{C_{Bb}}{\rho_A} dt' \quad Ec. 3.1.3$$

Cuya integración conduce a

$$\frac{1}{3} \left(\frac{1}{D_e R} + \frac{k_2}{D_e k_g R} - \frac{1}{k_g R^2} \right) (r_c^3 - R_0^3) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{D_e} + \frac{k_2}{D_e k_g} \right) (r_c^2 - R_0^2) - \left(\frac{1}{k_1} + \frac{k_2}{k_1 k_g} \right) (r_c - R_0) = \frac{C_{Bb} t}{\rho_A} \quad Ec. 3.1.4$$

Aplicando una estrategia similar a las mencionadas en los bloques precedentes, se plantea que el coeficiente de transferencia de masa k_g y D_e tienen un valor mucho mayor comparado a k₁, y por lo tanto resulta acertado prescindir de todos aquellos términos en los cuales los parámetros de transporte de masa interfacial e interno estén presentes. Posteriormente se

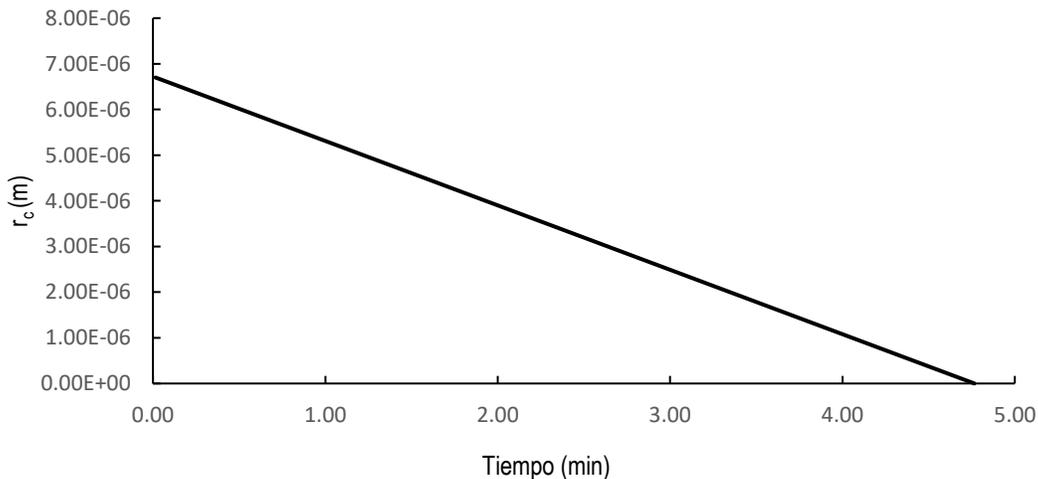


Fig. 3.4 Comportamiento gráfico de la ecuación de r_c vs t

realiza la sustitución numérica para apreciar el comportamiento mostrado entre el tiempo y el radio r_c (**Figura 3.4**).

Resulta evidente que la presencia del término lineal domina por sobre los demás, permitiendo simplificar aún más 3.1.4 al estimar los datos cúbicos y cuadráticos con valores cercanos a cero.

$$-\frac{1}{k_1}(r_c - R_0) = \frac{C_{Bb}}{\rho_A} t \quad \text{Ec. 3.1.5}$$

La solución para el tiempo en la ecuación 3.1.5 admite la generación de una expresión sencilla (3.1.6):

$$t = -\frac{\rho_A}{C_{Bb}k_1} r_c + \frac{\rho_A R_0}{C_{Bb}k_1} \quad \text{Ec. 3.1.6}$$

Y finalmente el acoplamiento de las ecuaciones 2.3.14 y 3.1.5 garantizan obtener la relación entre el tiempo adimensional y la conversión. Es importante mencionar que, un factor de cambio con valor de sesenta es añadido para obtener el resultado en minutos, acorde a lo siguiente:

$$\frac{t}{\tau_1} = 1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Ec. 3.1.7}$$

$$\tau_1 = \frac{\rho_A R_0}{60 C_{Bb} k_1} [=] \frac{\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}\right)(\text{m})}{\left(\frac{\text{s}}{\text{min}}\right)\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}\right)\left(\frac{\text{m}}{\text{s}}\right)} [=] \text{min} \quad \text{Ec. 3.1.8}$$

Las ecuaciones 3.1.7 y 3.1.8 sugieren que el resultado es exactamente el mismo al encontrado en la tabla 3.1. cuando la reacción química es el paso controlante, concluyendo que es posible afirmar que la producción del compuesto intermediario es la etapa más lenta de todas.

De manera análoga al aplicar los puntos tratados, el desarrollo en 2.6.14 genera:

$$\int_{R_0}^R \left[\frac{r_c^2 D_e k_1}{(k_{g0} k_1 k_2 R_0 r_c + k_{g0} D_e k_2 R_0) R'} - k_{g0} k_1 k_2 R_0 r_c^2 + \frac{1}{k_2} + \frac{R'}{k_{g0} R_0} \right] dR' = - \int_0^t \frac{C_{Bb}}{\rho_c} dt' \quad \text{Ec. 3.1.9}$$

Es posible apreciar que en la ecuación 3.1.9 aparece un factor diferente al coeficiente de transferencia de masa tratado anteriormente. Esto se debe a la incorporación de una igualdad obtenida a partir del análisis de los fenómenos de transporte y detallado en la sección 3.7

Al agrupar el conjunto de constantes, de la siguiente manera:

$$A_1 = r_c^2 D_e k_1 \quad \text{Ec. 3.1.10}$$

$$A_2 = k_{g0} k_1 k_2 R_0 r_c + k_{g0} D_e k_2 R_0 \quad \text{Ec. 3.1.10}$$

$$A_3 = k_{g0} k_1 k_2 R_0 r_c^2 \quad \text{Ec. 3.1.11}$$

La integración conduce a:

$$\frac{A_1}{A_2} \ln \left(\frac{A_2 R - A_3}{A_2 R_0 - A_3} \right) + \frac{R - R_0}{k_2} + \frac{R^2 - R_0^2}{2k_{g0} R_0} = - \frac{C_{Bb} t}{\rho_C} \quad \text{Ec. 3.1.12}$$

En concordancia con lo estipulado en los párrafos anteriores, si el valor de k_{g0} es mucho mayor que el del resto de los parámetros, entonces el primer y último término de la ecuación 3.1.12 son insignificantes en comparación y la expresión puede ser reducida a:

$$\frac{R - R_0}{k_2} = - \frac{C_{Bb} t}{\rho_C} \quad \text{Ec. 3.1.13}$$

Que al ser resuelta para el tiempo se obtienen las igualdades análogas a las ecuaciones 3.1.7 y 3.1.8

$$t = - \frac{\rho_C}{C_{Bb} k_2} R + \frac{\rho_C R_0}{C_{Bb} k_2} \quad \text{Ec. 3.1.14}$$

$$\tau_2 = \frac{\rho_B R_0}{60 C_{Bb} k_2} \quad \text{Ec. 3.1.15}$$

3.3 Validación numérica sin transferencia de masa.

La validación de 3.1.6 y 3.1.9 se lleva a cabo a través de la comparación en la pendiente y ordenada al origen cuando el radio del núcleo está en función del tiempo, obtenidas mediante un código elaborado en el software Matlab ©, en el cual, se realiza la integración numérica de manera simultánea para el sistema de ecuaciones diferenciales, dando paso a una representación gráfica mucho más exacta (Figura 3.4).

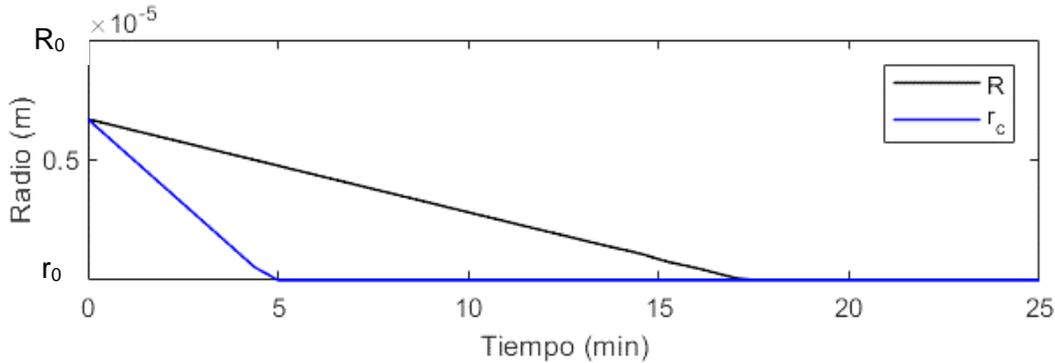


Fig. 3.5 Solución numérica del sistema de ecuaciones diferenciales

Retomando las expresiones desarrolladas en el campo de la geometría analítica para la construcción de una recta al utilizar dos puntos y tras una serie de pasos algebraicos aplicados en 3.1.6 y 3.1.9, se puede comprobar que en ambos casos se obtienen las mismas funciones, pero con el radio como función del tiempo, por lo que la suposición de contemplar únicamente ambas reacciones como etapas determinantes, es completamente válida.

$$r_c(t) = -\frac{C_{Bb}k_1}{\rho_B}t + R_0 = at + R_0 \quad \text{para } t < \tau_1 \quad \text{Ec. 3.2.1}$$

$$R(t) = -\frac{C_{Bb}k_2}{\rho_B}t + R_0 = ct + R_0 \quad \text{para } t < \tau_2 \quad \text{Ec. 3.2.2}$$

3.4 Aplicación

La existencia de las expresiones 3.2.1 y 3.2.2 otorga la posibilidad de rastrear la evolución la fracción másica de cada especie durante la reacción. Para el caso del reactivo sólido inicial, el cálculo se sustenta en la forma esférica del núcleo y su consecutiva reducción.

$$n_A = \frac{4}{3}\pi r_c^3 \rho_B = \frac{4}{3}\pi (at + R_0)^3 \rho_B \quad \text{Ec. 3.3.1}$$

La fracción másica del intermediario sólido puede ser calculado al razonar que el volumen correspondiente se obtiene al restar el espacio de la partícula menos el ocupado por el núcleo para cierto instante.

$$V_B = V_{Particula} - V_{núcleo} = \frac{4}{3}\pi R^3 - \frac{4}{3}\pi r_c^3 = \frac{4}{3}\pi(R^3 - r_c^3) \quad Ec. 3.3.2$$

Posteriormente, la multiplicación por la densidad molar facilita el resultado final

$$n_B = \rho_B V_B = \frac{4}{3}\pi(R^3 - r_c^3)\rho_B \quad Ec. 3.3.3$$

Se destaca que, así como fue ilustrado en 3.3.1, es necesario acoplar 3.2.1 y 3.2.2 a la expresión anterior.

Finalmente, la fracción másica del producto gaseoso se deriva la estequiometría de la segunda reacción, de la cual sabemos que, por cada unidad de masa de intermediario, una unidad de producto es generado. Así pues, matemáticamente puede ser expresado como la diferencia en el tamaño de la partícula en el paso de tiempo anterior, con respecto al actual, es decir la capa de intermediario que reaccionó; sin embargo, es crucial tener en cuenta que ésta debe ser una cantidad acumulativa desde el primer paso de tiempo hasta el último.

$$n_C = \sum_{i=1}^n n_{C_i} = \sum_{i=1}^n \rho_B V_{C_i} = \sum_{i=1}^n \frac{4}{3}\pi(R_{i-1}^3 - R_i^3)\rho_B = \frac{4}{3}\pi(R_0^3 - R^3)\rho_B \quad Ec. 3.3.4$$

El vínculo entre las tres cantidades molares se establece gracias al conocimiento formado por la termodinámica, la cual introduce el concepto de fracción masa mediante las siguientes relaciones:

$$n_T = n_A + n_B + n_C = \frac{4}{3}\pi R_0^3 \rho_B \quad Ec. 3.3.5$$

$$x_A = \frac{n_A}{n_T} = \left(\frac{r_c}{R_0}\right)^3 \quad Ec. 3.3.6$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_T} = \frac{R^3 - r_c^3}{R_0^3} \quad Ec. 3.3.7$$

$$x_C = \frac{n_C}{n_T} = 1 - \left(\frac{R}{R_0}\right)^3 \quad Ec. 3.3.8$$

Una vez remplazadas todas las ecuaciones involucradas de manera implícita de la Ec. 3.3.6 a la Ec. 3.3.8, la gráfica obtenida es la siguiente (Figura 3.5):

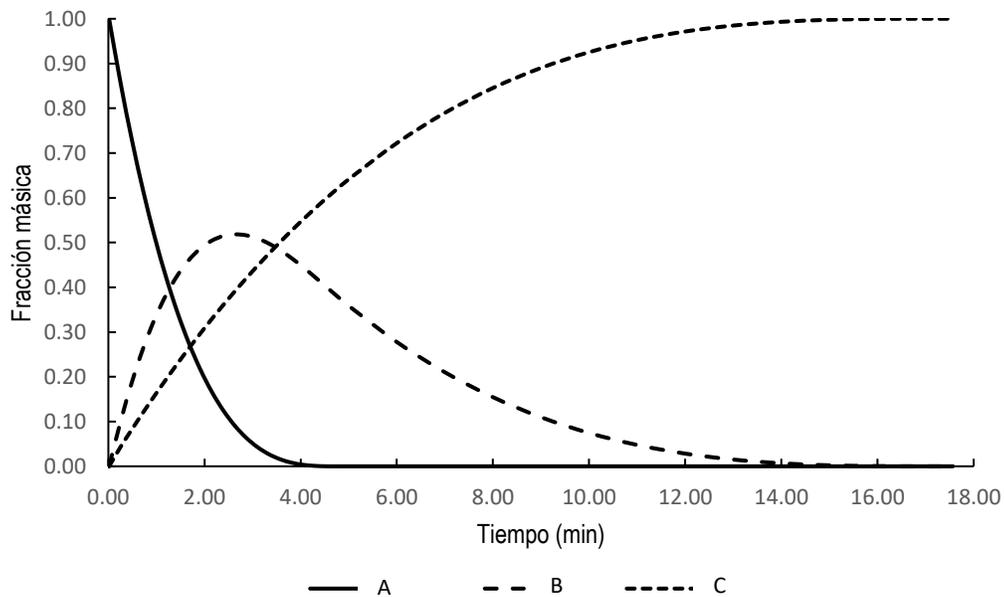


Fig. 3.6 Fracción másica vs tiempo

La figura anterior es la manera visual más sencilla de rastrear el comportamiento de los componentes presentes en la reacción química, en los que la variación del radio a través del tiempo deriva directamente en la cantidad de materia y por consiguiente en la proporción que es utilizada para calcular la fracción másica.

3.5 Pendiente inicial

Considerando una dependencia lineal con respecto al tiempo:

$$r_c^3 = (at + R_0)^3 = (at)^3 + 3(at)^2R_0 + 3atR_0^2 + R_0^3 \quad \text{Ec. 3.4.1}$$

El desarrollo del producto notable hace evidente que para valores de $t \ll 1$, los primeros dos sumandos tendrán una presencia mucho menor al orden de magnitud de los últimos dos, por lo que 3.4.1 puede ser reducida a:

$$r_c^3 = 3atR_0^2 + R_0^3 \quad \text{Ec. 3.4.2}$$

Y por analogía, un resultado semejante para R puede ser derivado:

$$R^3 = 3ctR_0^2 + R_0^3 \quad \text{Ec. 3.4.3}$$

La incorporación de 3.4.2 y 3.4.3 a las ecuaciones de cálculo para el número de cada especie evolucionan a un conjunto de expresiones lineales:

$$n_A = \frac{4}{3}\pi r_c^3 \rho_B = \frac{4}{3}\pi \rho_B (3atR_0^2 + R_0^3) \quad \text{Ec. 3.4.4}$$

$$n_B = \frac{4}{3}\pi \rho_B (R^3 - r_c^3) = \frac{4}{3}\pi \rho_B t R_0^2 (c - a) \quad \text{Ec. 3.4.5}$$

$$n_C = \frac{4}{3}\pi (R_0^3 - R_i^3) \rho_B = \frac{4}{3}\pi \rho_B (-3ctR_0^2) \quad \text{Ec. 3.4.6}$$

La posterior sustitución en la ecuación 3.3.5 conduce a la masa total en el sistema

$$n_T = \frac{4}{3}\pi \rho_B R_0^3 \quad \text{Ec. 3.4.7}$$

Para finalizar, se generan las relaciones que proporcionen información sobre las fracciones másicas, remarcando la ecuación 3.4.7 por ser un resultado que únicamente depende de la relación estequiométrica y no la manipulación matemática de las expresiones.

$$x_A = \frac{3a}{R_0} t + 1 = -\frac{3}{\tau_1} t + 1 \quad \text{Ec. 3.4.8}$$

$$x_B = \frac{3(c-a)}{R_0} t = 3 \left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right) t \quad \text{Ec. 3.4.9}$$

$$x_C = -\frac{3c}{R_0} t = \frac{3}{\tau_2} t \quad \text{Ec. 3.4.10}$$

El material gráfico correspondiente a la evaluación numérica desde 3.4.8 a 3.4.10 se muestra a continuación (Figura 3.6.):

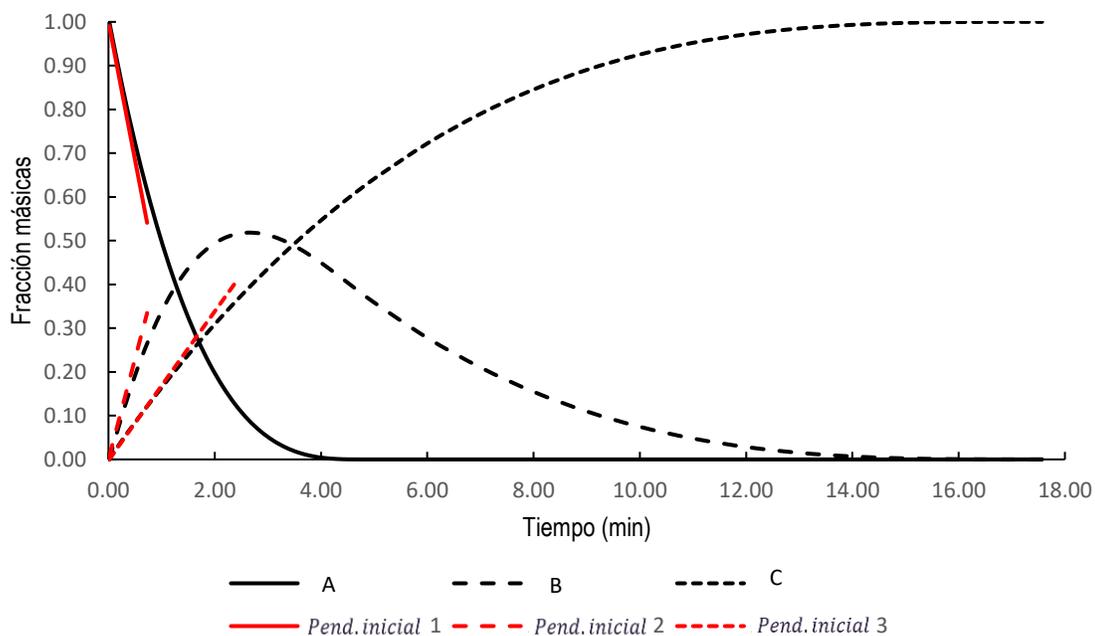


Fig. 3.7 Pendientes iniciales de fracciones másicas

A pesar de la semejanza entre las figuras 3.5 y 3.6, resulta imprescindible remarcar que los puntos correspondientes a las fracciones másicas de las especies químicas a tiempos iniciales han sido determinados de manera aproximada utilizando las ecuaciones 3.4.8 a 3.4.10 y que, por consiguiente, es posible identificar los parámetros de mayor influencia durante el inicio del experimento de este tipo de procesos de lixiviación.

3.6 Máximo y otros puntos de interés.

Como se ha explicado en las secciones anteriores, la caracterización cualitativa de la figura 3.3.1 a través de aproximaciones analíticas permite la extrapolación para situaciones en las que la extracción de datos es compleja; sin embargo, para tener aún más información, es preciso encontrar los instantes para los cuales el reactivo se ha consumido por completo, se alcanza el máximo del intermediario y cuando el producto gaseoso asume el comportamiento asintótico.

A) Agotamiento de reactivo:

Es posible obtener el dato exacto a partir de 3.1.7, cuando la conversión es igual a uno.

$$t = \tau_1 = \frac{\rho_B R_0}{60 b C_{Bb} k_1} \quad \text{Ec. 3.5.1}$$

B) Máximo en fracción molar de intermediario:

La ecuación 3.3.7 se deriva para encontrar el tiempo en el cual la función adquiere su más grande valor.

$$\frac{dx_B}{dt} = \frac{1}{R_0^3} \frac{d(R^3 - r_c^3)}{dt} = 3 \left(\frac{1}{\tau_1^3} - \frac{1}{\tau_2^3} \right) t^2 + 6 \left(\frac{1}{\tau_2^2} - \frac{1}{\tau_1^2} \right) t + 3 \left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right) = 0 \quad \text{Ec. 3.5.2}$$

C) Valor asintótico del producto gaseoso

Se estable hasta con un cinco por ciento de margen como referencia en la que la fracción molar del producto gaseoso ha alcanzado su mayor valor; sin embargo, la tarea consiste entonces, en encontrar el tiempo para lo cual esto ocurre.

$$x_c = 1 - \left(\frac{R(t)}{R_0} \right)^3 = \frac{1}{\tau_2^3} t^3 - \frac{3}{\tau_2^2} t^2 + \frac{3}{\tau_2} t \quad \text{Ec. 3.5.3}$$

Al utilizar 3.5.3 en la forma $f(t)=0$ y ya sea usando alguna estrategia de resolución analítica o numérica, se debe llegar a la generación de al menos una solución real.

3.7 Vínculo entre viscosidad y fracción másica.

Como fue discutido en la sección 3.1, la relación entre la viscosidad obtenida como medición experimental y la fracción másica de la biopelícula formada, se da a través de la analogía geométrica que tienen sus representaciones gráficas, y sustentada en los postulados establecidos por la ecuación de Einstein para suspensiones^{1,2,19}, en los que se encuentra que la dependencia de la viscosidad en sustancias coloidales es directamente proporcional a la cantidad de sólidos a regímenes de baja concentración.

Así pues, se comienza un análisis del dominio a partir de la Ec. 3.4.9, ya que gráficamente, la pendiente debe ser estrictamente positiva (Figura 3.7), de tal manera que la siguiente desigualdad debe cumplirse en todo momento:

$$3 \left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right) > 0 \quad \text{Ec. 3.6.1}$$

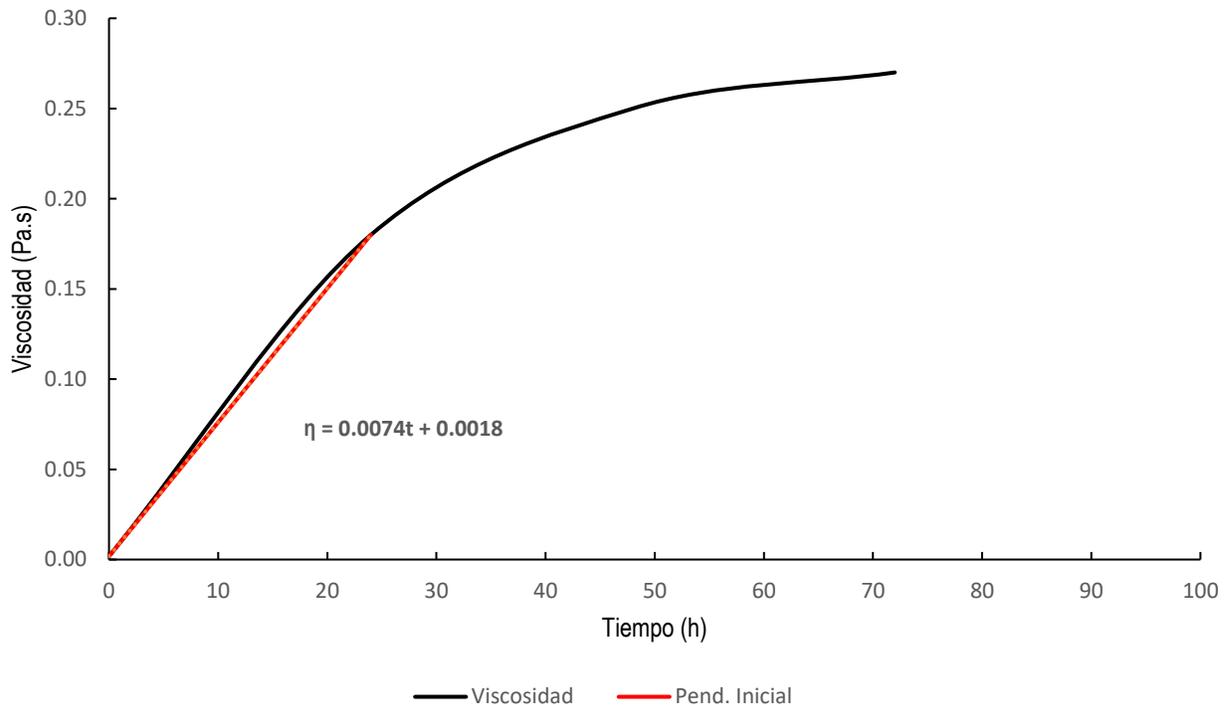


Fig. 3.8 Evolución de la viscosidad con respecto al tiempo para el sistema Ag-Mn

Al resolver la expresión 3.6.1, resulta evidente que τ_2 siempre es mayor que τ_1 y es completamente coherente con la interpretación física del fenómeno, sobre todo cuando se recuerda que, de manera indirecta, cada tiempo característico tiene una relación inversamente proporcional con las constantes de rapidez. Una forma alternativa de interpretar el resultado considera que la rapidez con la que se efectúa la segunda reacción siempre debe ser menor con respecto a la primera, pues la existencia de una capa de compuesto intermedio está sujeta a la transformación del reactivo inicial antes que al consumo de la partícula.

Posteriormente, el postulado bajo el cual se realiza el tratamiento teórico dicta que debe existir una relación de proporcionalidad entre la expresión anterior 3.6.1 y la pendiente de la ecuación de la recta que describe la tendencia creciente en los primeros puntos de la figura 3.5, la cual puede ser construida considerando únicamente los datos de viscosidad para la rapidez de corte más baja. Luego de una sencilla examinación geométrica al usar dos puntos, la ecuación analítica de la pendiente es:

$$\eta = 0.0074t + 0.0018 \quad \text{Ec. 3.6.2}$$

La obligada comparación entre la Ec. 3.4.9 y 3.6.2, permite identificar que la función que debe cumplir el factor de proporcionalidad no es únicamente para ajustar el valor numérico de la pendiente, sino el de armonizar la relación entre las magnitudes físicas involucradas; el cual de manera arbitraria es nombrado factor de viscosidad-concentración (ξ), para así reflejarlo en una nueva relación:

$$3 \left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right) = 0.0074\xi \quad \text{Ec. 3.6.3}$$

El posterior aislamiento del factor en la Ec. 3.6.2, se alinea a la importancia de la física involucrada, que exige realizar un estudio dimensional que garantice la congruencia en el uso posterior del factor de proporcionalidad, en consecuencia, se reescribe la expresión anterior explícitamente para ξ .

$$\xi = \frac{3}{0.0074} \left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right) [=] \frac{1}{Pa.s} \quad \text{Ec. 3.6.4}$$

La inspección de las ecuaciones 3.4.9 y 3.6.2 hace evidente que el número tres ubicado en el numerador es una cantidad adimensional, no así el 0.0074 que tienen unidades de viscosidad entre tiempo, de tal modo que al momento de ser incorporadas en 3.6.4 se tenga como resultado un factor igualado en términos de unidades a $(Pa.s)^{-1}$.

3.8 Influencia de la transferencia de masa por convección y difusión.

El desarrollo de las ecuaciones mostradas en las secciones previas fue posible gracias a la suposición de que las dos etapas más lentas en el proceso de biolixiviación eran la formación de exopolisacáridos y el consumo de estos para dar lugar a la obtención de plata como metal libre. Sin embargo, a pesar de la complejidad de las expresiones 2.6.13 y 2.6.14, el uso de programas como MATLAB en conjunto con la estrategia de variación para cada uno de los parámetros como lo son el coeficiente de difusión y el coeficiente de masa interfacial, proporcionan información valiosa acerca del comportamiento del sistema en diferentes condiciones, por lo que el procedimiento consiste en mantener un coeficiente constante mientras el otro es modificado en un orden de magnitud hasta encontrar algún cambio relevante.

Teniendo en consideración que el modelo obedece al esquema mostrado en la **figura 3.3**, es sencillo deducir que, a menores valores asignados al coeficiente de difusión, la resistencia representada por la capa de intermediario (biopelícula) será de mayor peso y, por lo tanto, incidir en la superficie del núcleo de manganeso tomará cada vez más tiempo. Lo anterior es ejemplificado en la **figura 3.9**.

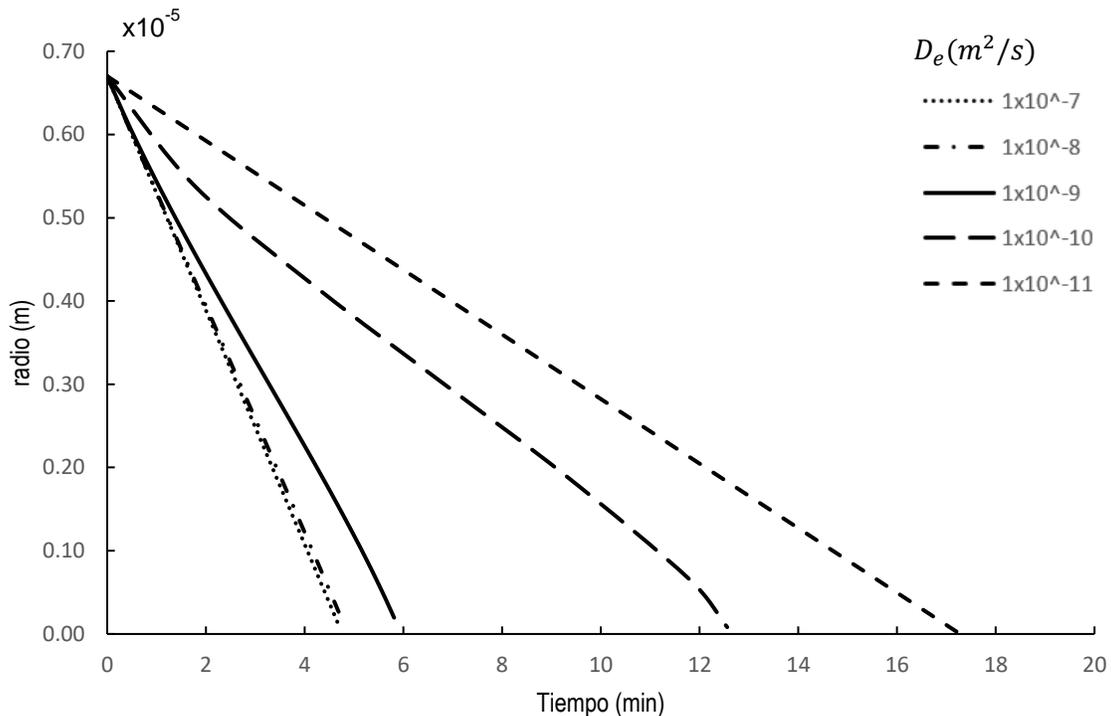


Fig. 3.9 Efecto de la difusión en el radio interior del sistema.

Un aspecto por destacar consiste en la forma lineal que poseen todas y cada una de las representaciones gráficas sin importar el orden de magnitud del coeficiente de difusión y esto es consistente con el sistema de ecuaciones diferenciales deducido, puesto que los términos que sobreviven a la simplificación tienen una relación simple con respecto a cada una de las variables independientes, es decir, los radios.

Como último punto referente a la difusión, se remarca que el caso límite, cuando el número tiende a infinito, es cuando la capa de intermediario es cero. Tan pronto como se forma la cubierta de compuesto intermediario, ésta es atacada por el resto de los microorganismos y el medio corrosivo formado por el ion Fe^{3+} provocando que la desaparición de la corteza se acople a la reducción de la partícula.

Al realizar una analogía del caso anterior, resulta evidente que el parámetro afectado por la variación del coeficiente de masa interfacial es el radio externo, pues un número cada vez más pequeño es sinónimo de un esfuerzo significativo por parte de los agentes presentes en la fase fluida a disminuir la resistencia que representa la capa que se forma alrededor de la partícula esférica; sin embargo, el efecto se irá agudizando al avanzar el tiempo, pues

el radio de la partícula será menor a cada instante y el espesor de la resistencia aumentará gradualmente.

Es posible relacionar condiciones de proceso con las características físicas de los componentes del sistema a través de números adimensionales para determinar el factor de mayor influencia. Específicamente, cuando se estudian los eventos en el radio exterior, el número de Sherwood es el indicado para cuantificar el vínculo entre la convección y la difusión haciendo uso de la correlación de Frössling ⁶.

$$Sh = 2 + 0.6Re^{\frac{1}{2}}Sc^{\frac{1}{3}} \quad Ec. 3.7.1$$

Las condiciones bajo las cuales se desarrollan la mayoría de los experimentos muestran que los valores que adoptan los dos números adimensionales que forman parte de la relación son del orden de magnitud de 10^{-4} y por lo tanto se puede asegurar que el número de Sherwood permanece prácticamente constante, marcando así una estrecha relación entre los coeficientes de masa interfacial y el radio exterior del sólido para determinado momento.

$$\frac{Sh_0}{Sh} = \frac{2}{2} = \frac{\frac{k_{g0}(2R_0)}{De_0}}{\frac{k_g(2R)}{De}} = \frac{k_{g0} R_0}{k_g R} \frac{De}{De_0} \quad Ec. 3.7.2$$

Debido al control de temperatura, el coeficiente de difusión de las especies en la fase continua en el medio de cultivo puede ser considerado como un comportamiento constante, simplificando aún más la ecuación 3.7.2 para obtener la dependencia de k_g a lo largo del tiempo y de manera indirecta del radio exterior.

$$k_g = k_{g0} \left(\frac{R_0}{R} \right) \quad Ec. 3.7.3$$

Incorporando la Ec. 3.7.3 al modelo y manteniendo constante R_0 , se puede mostrar de manera gráfica la tendencia del cambio en el radio, la cual es ilustrada en la figura 3.8. Se puede apreciar el comportamiento asintótico y mucho más complejo que la relación lineal del conjunto de curvas en la **figura 3.9**.

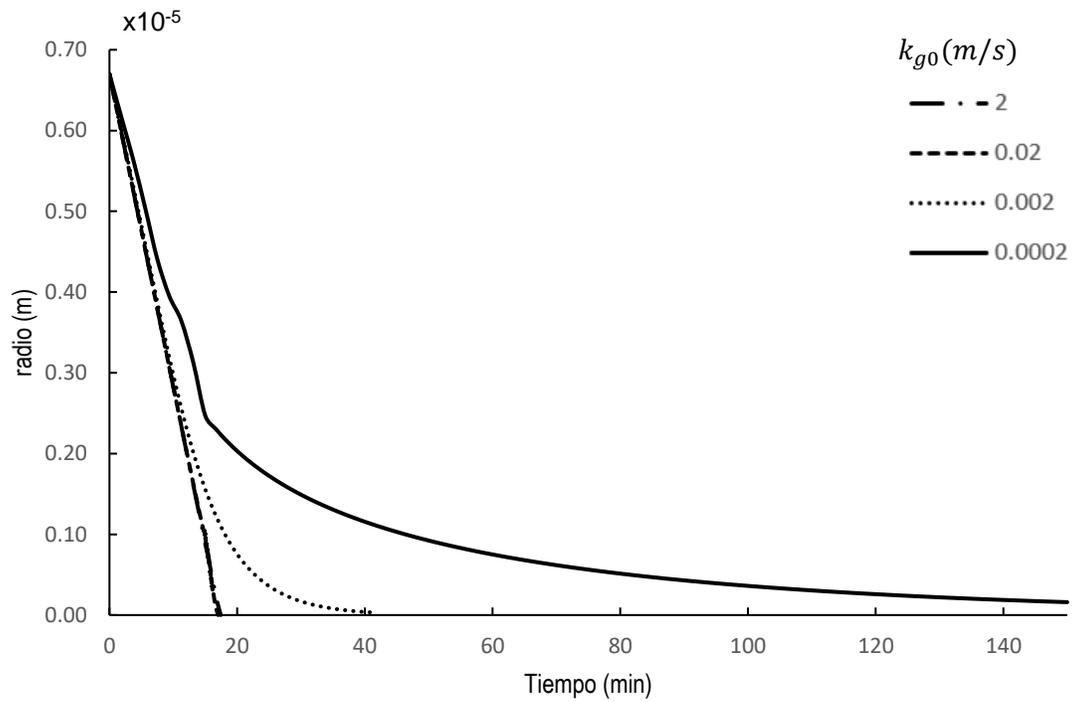


Fig. 3.10 Efecto de la transferencia de masa externa en el radio de la partícula

A partir de las gráficas es posible identificar que las condiciones de flujo son determinantes para favorecer la transferencia de masa interfacial y aunque un radio de partícula mayor también incrementa la tasa de transporte. Hay que tomar en consideración que un óptimo debe ser alcanzado, pues de otra manera, eventuales averías en los contenedores o paletas de mezclado pueden llegar a presentarse por abrasión.

Capítulo IV. Resultados

4.1 Modelo de dos fronteras propuesto en la recuperación de plata en un proceso de biolixiviación.

La adecuación del modelo de dos fronteras móviles al proceso de biolixiviación encuentra su uso al sustituir los valores experimentales en las ecuaciones de la sección 3.6 y centrar los esfuerzos de estudio en un intervalo reducido de tiempos característicos relacionados a la formación de la biopelícula en la superficie del mineral y la posterior liberación de los metales de interés.

Como punto de partida en los resultados, se estudia el sistema Ag-Mn, que, por su simplicidad para producir una disolución de las impurezas mediante el proceso de biolixiviación, permite ejemplificar adecuadamente el procedimiento con el cual son analizados los datos. Se comienza por el porcentaje de disolución de Mn mostrado en la figura 1.5 ya que al construirse con datos experimentales⁵ sirve como punto de referencia para determinar el valor de τ_2 cuando se relaciona con la ecuación 3.4.10. Sin embargo, primero es menester normalizar (figura 4.1) con respecto al máximo alcanzado, es decir 24 %, para posteriormente determinar la pendiente inicial y realizar la comparación.

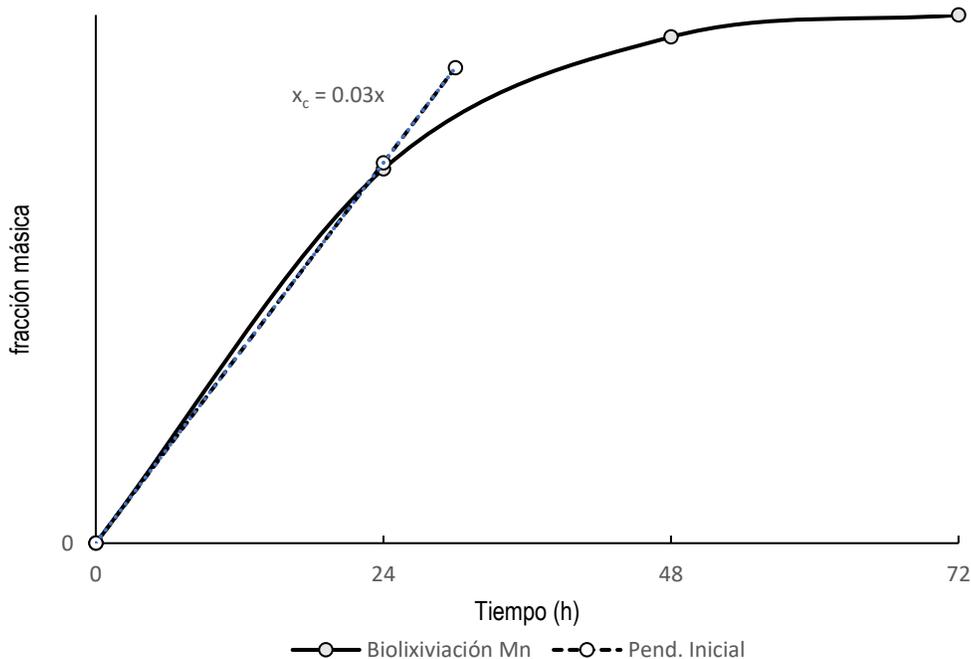


Fig. 4.1 Curva de disolución de Mn normalizada y pendiente inicial

$$x_c = \frac{3}{\tau_2} t = 0.03 t \quad \text{Ec. 4.1.1}$$

Al simplificar y resolver la ecuación 4.1.1 para τ_2 se calcula que es igual a 100 horas

El dato obtenido sirve como una primera iteración que describe el avance teórico de la fracción másica relacionada al producto C, que como puede ser visto en la figura 4.2. Este valor no genera una curva que intercepte los puntos experimentales de manera satisfactoria (Ver tabla 4.1).

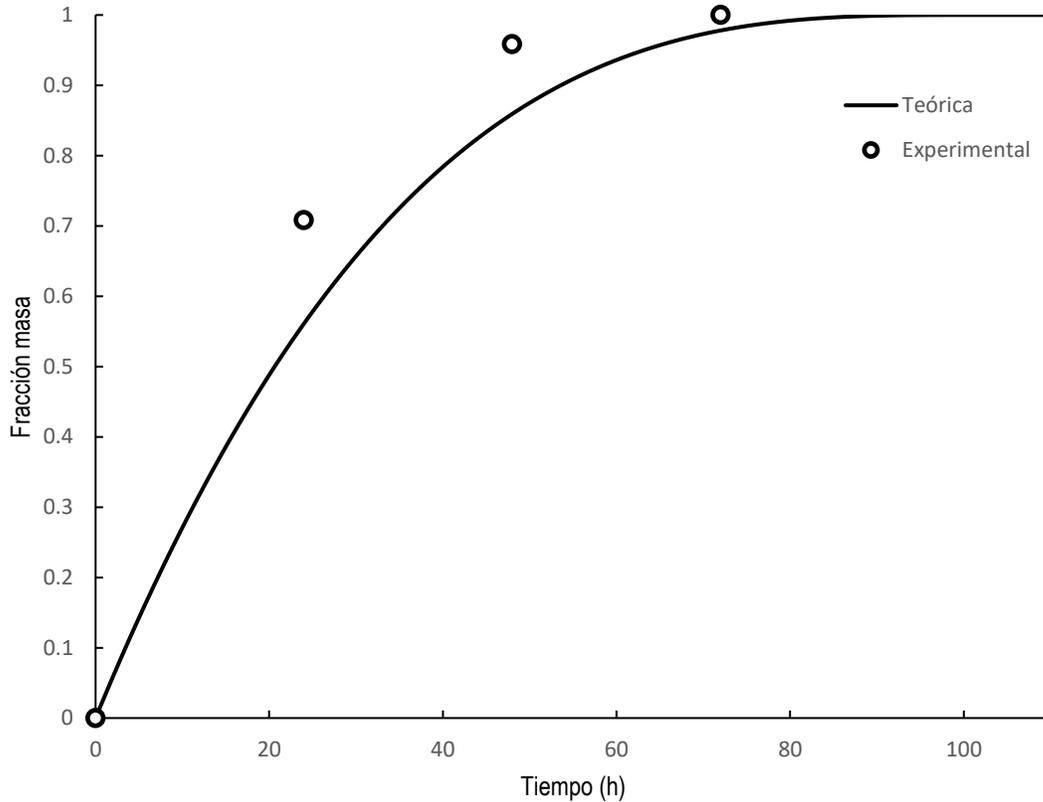


Fig. 4.2 Primer acercamiento teórico

Tiempo (h)	x_c (Experimental)	x_c (Teórico)	Error
0	0.0000	0.0000	0
24	0.7083	0.7083	2.08×10^{-13}
48	0.9583	0.9652	7.21×10^{-3}
72	1.0000	1.0000	0

Tabla 4.1 Comparación de valores teóricos y experimentales para x_c

Debido a lo anterior, es necesario calcular el valor de τ_2 que en efecto pueda predecir con exactitud el comportamiento del sistema. Para este fin, se utiliza la ecuación 3.5.3 y se analiza a través del método del punto fijo, que consiste en despejar parcialmente el parámetro de interés para deducir las futuras entradas del sistema (Ec. 4.1.2).

$$\tau_2 = g(\tau_2) = \frac{-3t}{\frac{1}{\tau_2^3}t^3 - \frac{3}{\tau_2^2}t^2 - x_c} \quad \text{Ec. 4.1.2}$$

La sustitución de las respectivas cantidades numéricas relacionadas al primer punto de la figura 4.2 dan paso al cálculo del que será el siguiente τ_2 que alimentará al método numérico del punto fijo. Este procedimiento se repite de manera consecutiva hasta que la diferencia entre los dígitos de la iteración actual y anterior sea despreciable.

El problema planteado en el párrafo anterior equivale a encontrar las coordenadas del punto de intersección del siguiente sistema de ecuaciones:

$$f(\tau_2) = \tau_2 \quad \text{Ec. 4.1.3}$$

$$g(\tau_2) = \frac{-3t}{\frac{1}{\tau_2^3}t^3 - \frac{3}{\tau_2^2}t^2 - x_c} \quad \text{Ec. 4.1.4}$$

Tal y como es ilustrado en las figuras 4.3 y 4.4, el primer acercamiento obtenido para τ_2 fue de gran exactitud ya que después de 12 iteraciones se llega al punto de intersección mencionado con anterioridad y que en términos prácticos se sitúa en 71.25 horas.

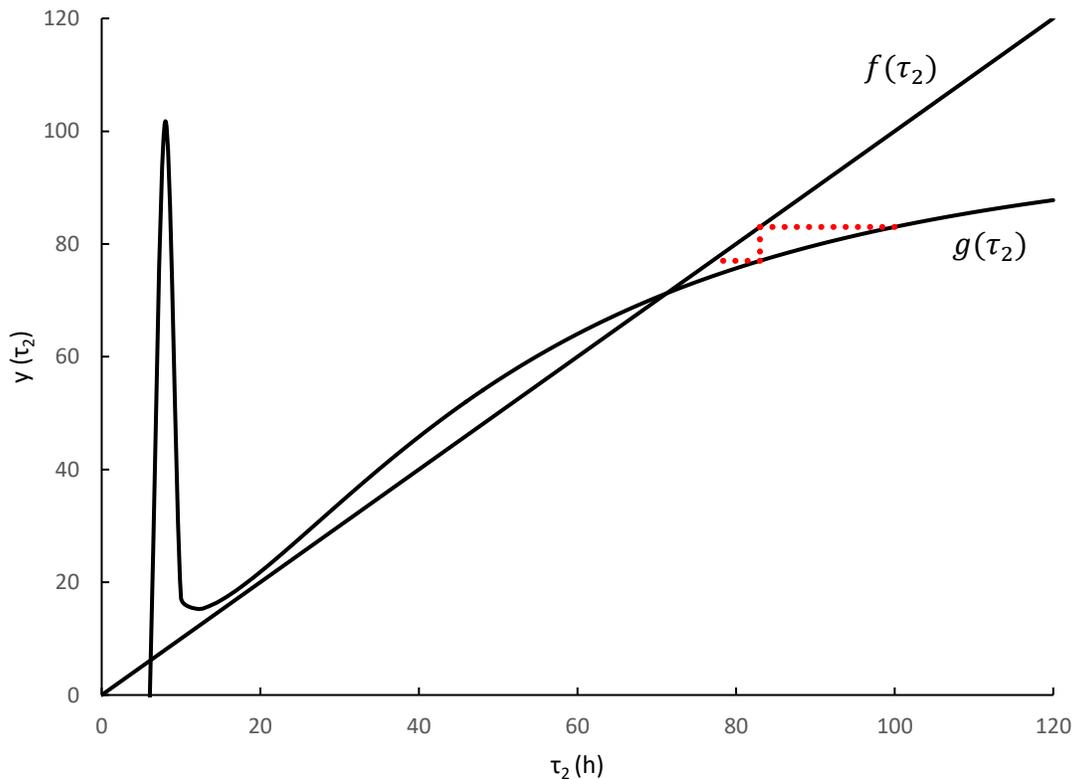


Figura 4.3. Sistema de ecuaciones relacionados al método del punto fijo

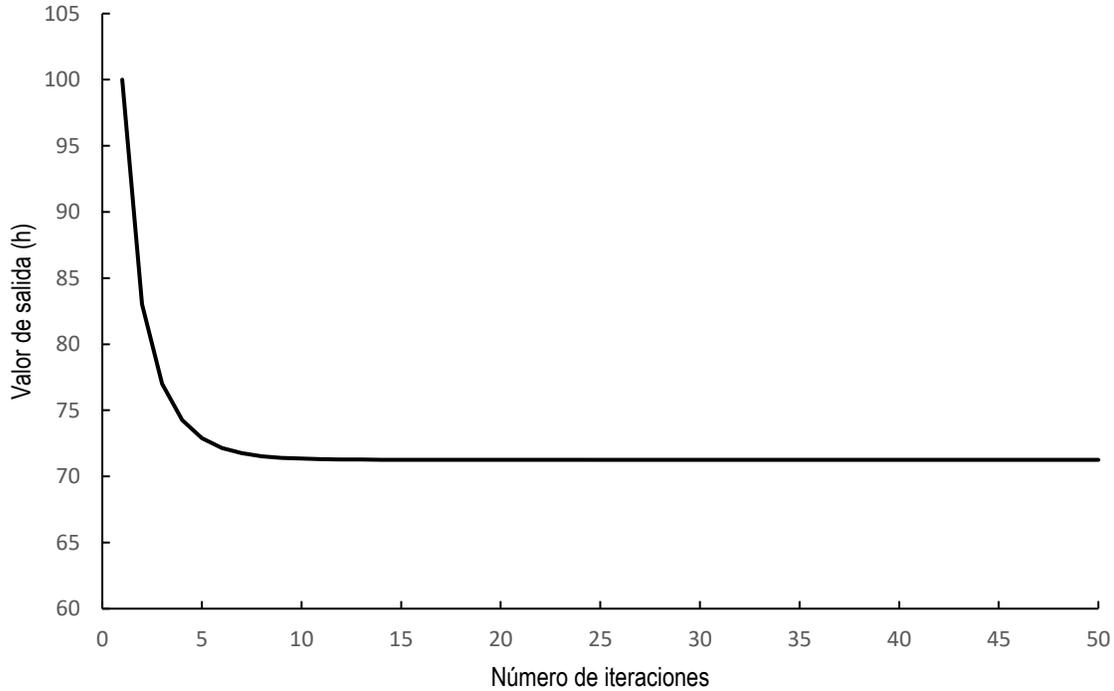


Figura 4.4 Número de iteraciones del método del punto fijo

El siguiente paso resulta ser menos evidente pues ahora es necesario obtener el segundo parámetro, para lo cual, se requiere de una inspección visual minuciosa relacionada a una expresión matemática que contenga dicha pieza de información. Lo anterior se ve cumplido únicamente con 3.3.7 una vez que las ecuaciones 2.3.1 y 3.2.2 han sido sustituidas, generando así la igualdad 4.1.5.

$$x_B = \left(\frac{1}{\tau_1^3} - \frac{1}{\tau_2^3} \right) t^3 + 3 \left(\frac{1}{\tau_2^2} - \frac{1}{\tau_1^2} \right) t^2 + 3 \left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right) t \quad \text{Ec. 4.1.5}$$

La **figura 4.5** hace evidente que las curvas producidas dentro de esta familia uniparamétrica no tienen un punto máximo como se pronosticaba, sino por el contrario, se obtiene un mínimo que refleja un trasfondo completamente distinto. La interpretación física del desplazamiento del máximo a tiempos más cortos consiste en asociar la fracción másica de los productos como la principal responsable de la variación de las propiedades viscoelásticas de la disolución; es entonces que de todas las posibilidades, se puede teorizar que el máximo de las propiedades viscoelásticas corresponde con la mínima presencia de la biocapa; es decir, cuando ya todo el material proteico está disuelto y existe una mayor presencia de exopolisacáridos (x_c) en la fase continua, lo cual ocurre aproximadamente a las 45 horas acorde a la **figura 1.10**.

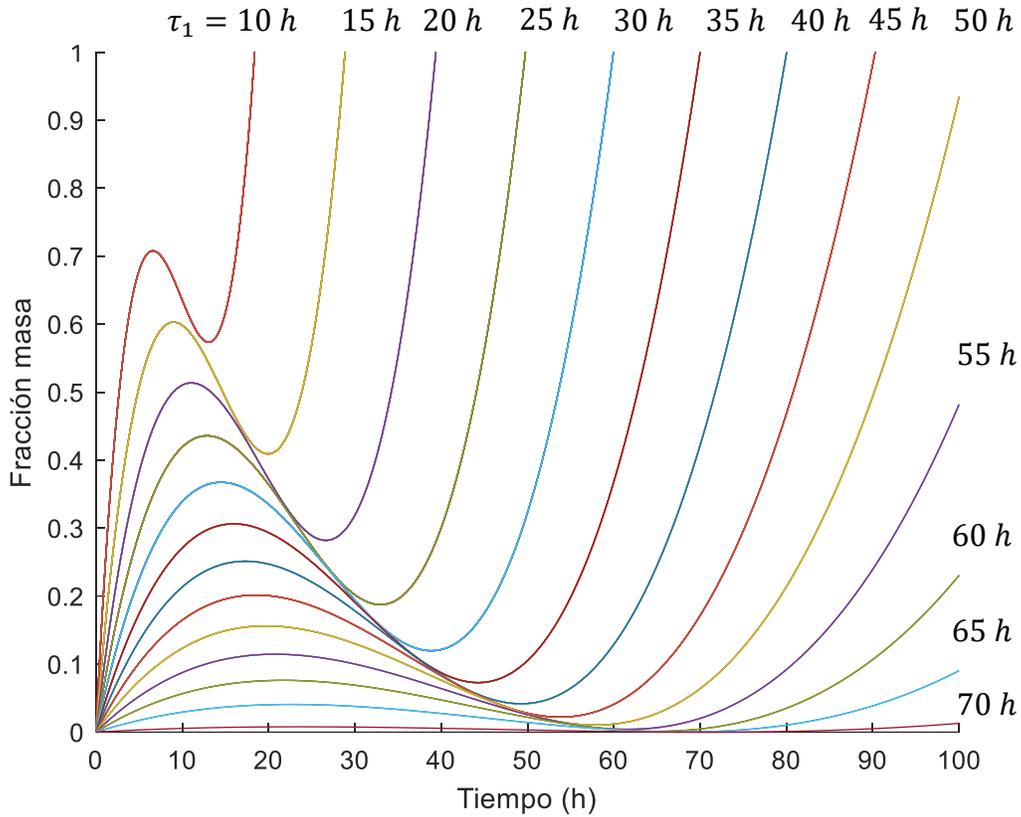


Figura 4.5 Fracción másica de B vs distintas τ_1

Al tomar como una aproximación aceptable la curva $\tau_1 = 45h$, se puede realizar el cálculo analítico de los puntos críticos locales y el valor de la función en el mismo a través de la ecuación 3.5.2

$$3\left(\frac{1}{(45 h)^3} - \frac{1}{(71.25 h)^3}\right)t^2 + 6\left(\frac{1}{(45 h)^2} - \frac{1}{(71.25 h)^2}\right)t + 3\left(\frac{1}{45 h} - \frac{1}{71.25 h}\right) = 0 \quad \text{Ec. 4.1.6}$$

Los resultados son los siguientes:

$$\text{Máximo} \quad x_B = 0.202 \quad \text{en} \quad t = 19 h \quad \text{Ec. 4.1.7}$$

$$\text{Mínimo} \quad x_B = 4.52 \times 10^{-8} \quad \text{en} \quad t = 70.5 h \quad \text{Ec. 4.1.8}$$

Finalmente, al considerarse éste como un sistema intensivo, la curva de los reactivos es trazada a partir de restar a la unidad cada una de las fracciones masa puntuales de los componentes anteriores dando como resultado la **figura 4.6**

$$x_A = 1 - x_B - x_C$$

Ec. 4.1.19

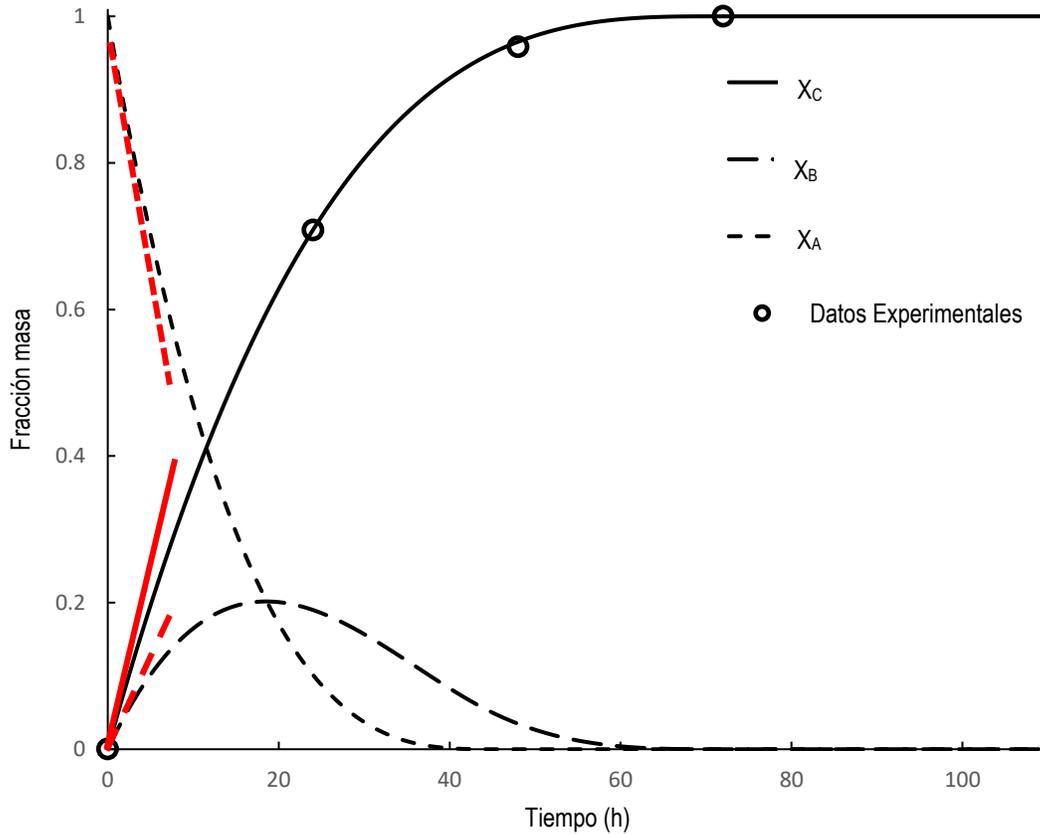


Fig. 4.6 Evolución de las fracciones masa en el sistema Ag-Mn

Y relacionadas a esta figura se tienen las respectivas pendientes iniciales:

$$x_A = -\frac{3}{\tau_1}t + 1 = -\frac{3}{45\text{ h}}t + 1 = -0.067 t + 1 \quad \text{Ec. 4.1.10}$$

$$x_B = 3\left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2}\right)t = 3\left(\frac{1}{45\text{ h}} - \frac{1}{71.25\text{ h}}\right)t = 0.025 t \quad \text{Ec. 4.1.11}$$

$$x_C = \frac{3}{\tau_2}t = \frac{3}{71.25\text{ h}}t = 0.042 t \quad \text{Ec. 4.1.12}$$

De igual manera, al haber obtenido las respectivas taus para el sistema plata-manganeso, el análogo unitarizado de la **figura 3.5** para este sistema es el siguiente:

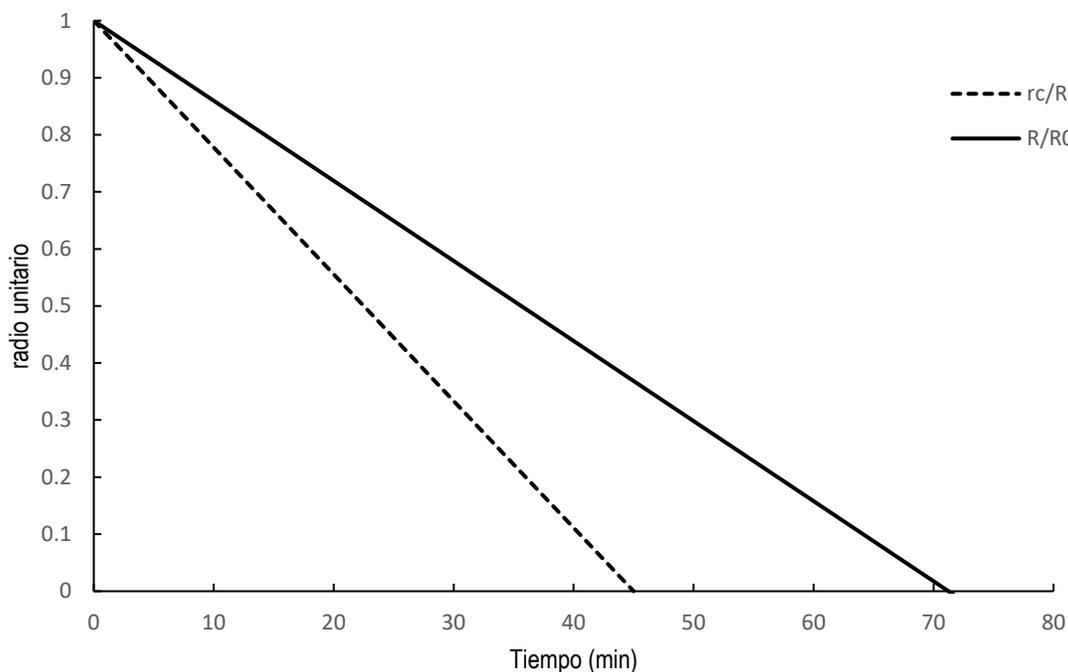


Fig. 4.7 Evolución de los radios a través del tiempo para el sistema Ag-Mn

Una observación adicional es originada a partir de la variación de τ_1 en el límite del valor de τ_2 en donde la aplanación de la curva x_B es cada vez más notoria como es mostrado en la **figura 4.8** y en la que se hace evidente que el máximo alcanzado por la fracción masa para la especie B es obtenido a las 24 horas como mucho, y no las 48 o 72 horas como se ilustró con uso de la **figura 1.10**. Esto representa un punto de inflexión importante pues se tenía la hipótesis de que la viscosidad era directamente proporcional a la concentración del intermediario y que por lo tanto el máximo de ambos parámetros coincidía en el tiempo; sin embargo, dado los resultados es posible aceptarr que la influencia en la viscosidad no se deba única y principalmente por el intermediario, sino también por los productos obtenidos durante el proceso de biolixiviación, ya que es un sistema complejo.

La representación visual mostrada en la **figura 4.6** tiene una característica negativa cuando se requiere evaluar la evolución del proceso de manera objetiva, en consecuencia, se propone acotar ambos ejes en escala logarítmica, obtenido como resultado la **figura 4.9**.

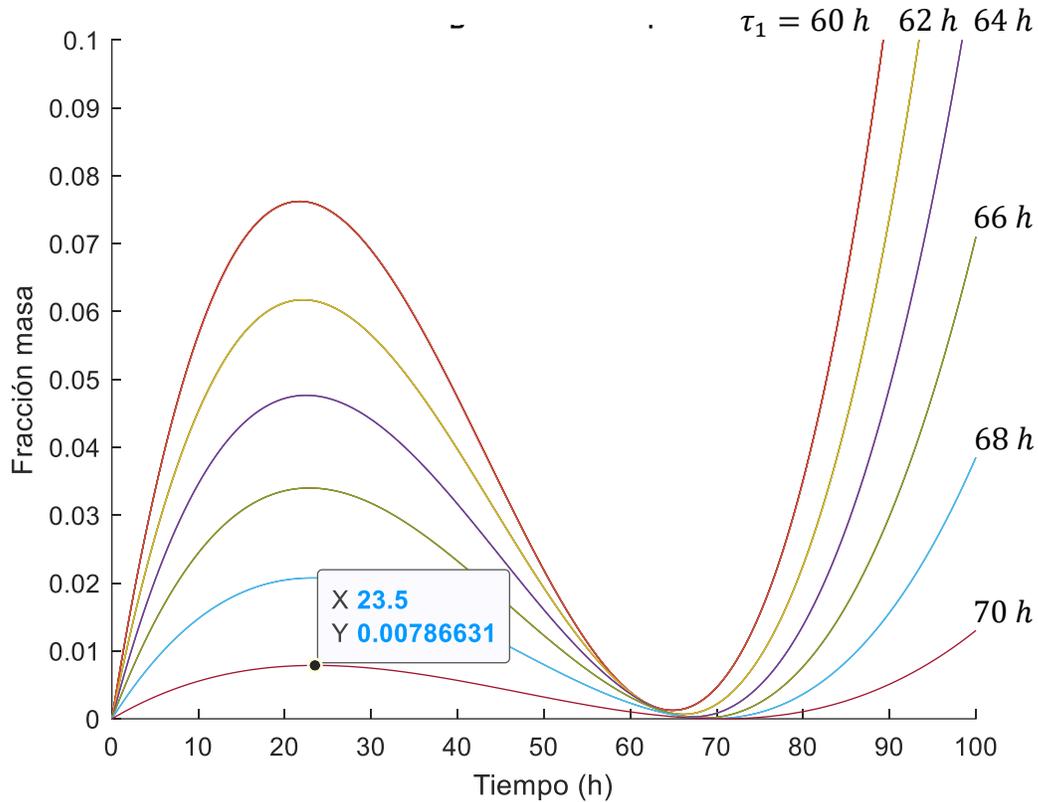


Figura 4.8 Desplazamiento del máximo para B a través del tiempo a distintos valores de τ_1

Así pues, los valores numéricos revelan una tendencia que puede ser segmentada en dos partes, clasificadas ambas como lineales en las coordenadas expuestas, lo cual es detallado y ejemplificado en la **figura 4.9** para el caso específico del reactivo mineral, pero que igualmente aplica para el resto de los trazos curvilíneos

Sobreponiendo las líneas en cada una de las secciones de la curva, resulta lógico derivar una nueva expresión (Ecuación 4.1.9) susceptible de ser estudiada a profundidad en un trabajo futuro para determinar la manera en que otros parámetros físicos intervienen en el comportamiento de este proceso de biolixiviación, tales como la variación de temperatura, pH o incluso la densidad de los diferentes materiales. Estos pueden generar la posterior expansión o contracción del cuerpo sólido a medida que el tiempo avanza y, por lo tanto, ocasionan distintas respuestas del coeficiente de transferencia de masa externo acorde a lo revisado por la correlación de Frössling.

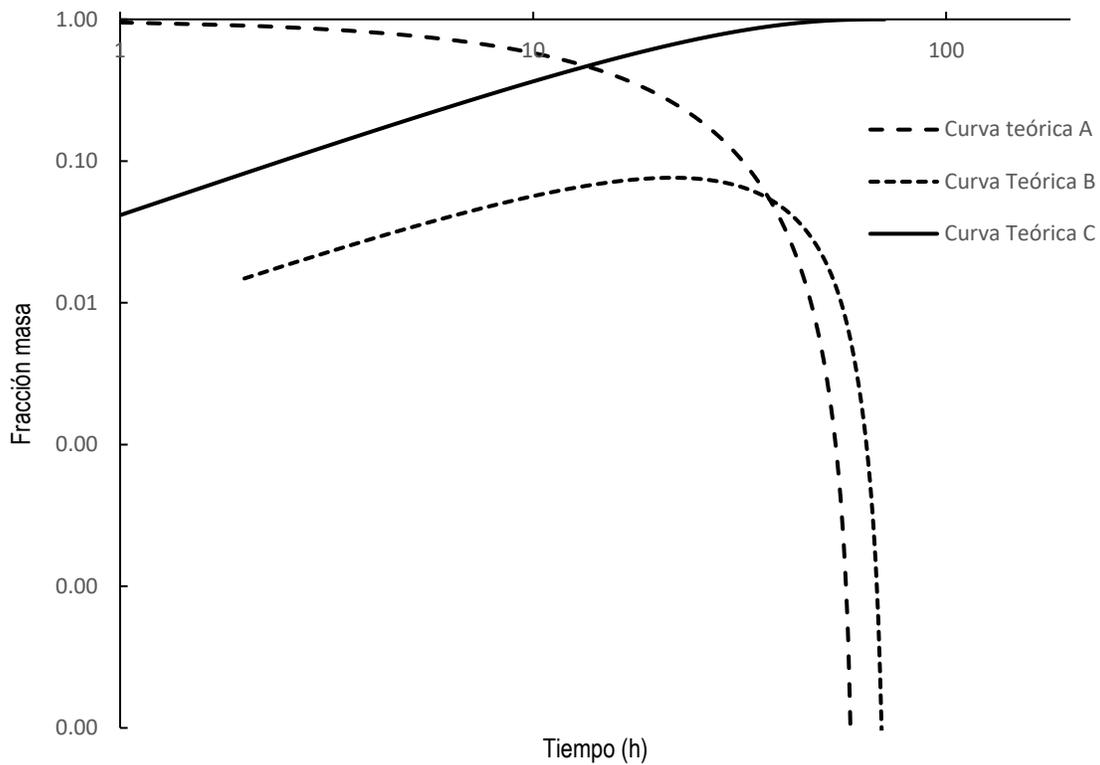


Fig. 4.9 Resultado de la aplicación del modelo teórico en escala logarítmica

$$\log_{10}x_i = A_i \log_{10}t + B_i \quad \text{Ec. 4.1.14}$$

La participación conjunta de la figura 4.8 y ecuación 4.1.7 brindan un nuevo enfoque para el análisis de los sistemas minerales sometidos a procesos de biolixiviación, y su potencial uso para predecir datos cuantitativos, ambos tópicos de gran importancia debido a la escasa información que puede ser encontrada en la literatura respecto a este tema.

4.2 Recuperación de hierro

A diferencia del sistema estudiado en la sección anterior, éste se caracteriza por que la evolución de las propiedades reológicas se basa en la presencia de múltiples componentes que participan durante el proceso de biolixiviación. Haciendo una analogía de la interpretación física de los datos obtenidos y graficados en la **figura 1.4** resulta aceptable trasladar el fenómeno a un sistema reactivo en el cual se llevan a cabo diferentes reacciones en paralelo, en serie y reversibles a distintas rapideces, en las que las especies químicas contenidas en el mineral están en constante intercambio entre la fase fluida, la

matriz sólida y la biopelícula que rodea a la partícula como se representa esquemáticamente en la **figura 4.11**.

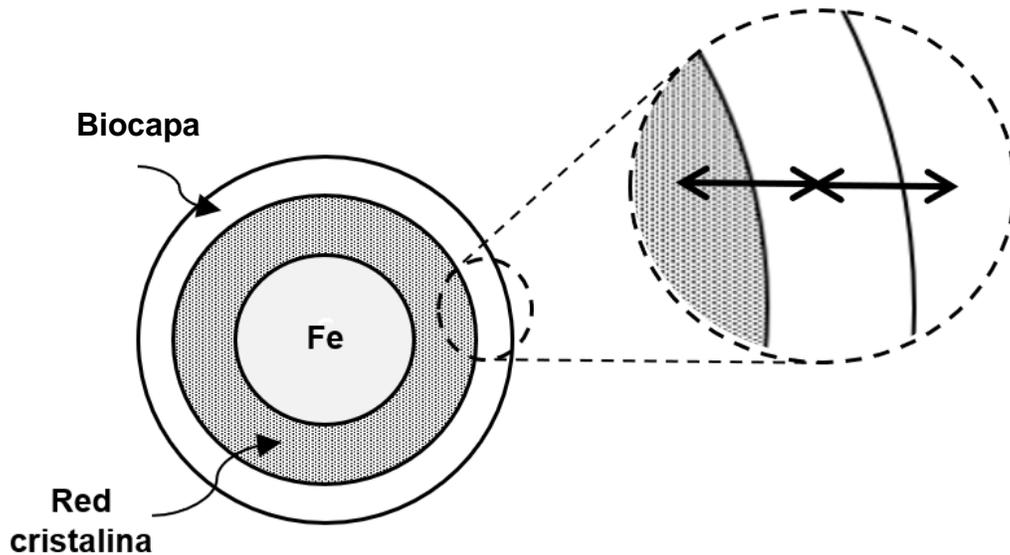
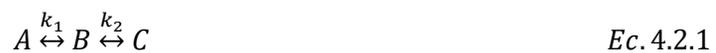


Fig. 4.11 Esquema gráfico del sistema mineral de hierro.

La propuesta inicial para el modelado de un sistema de estas características parte de suponer que las bacterias se encuentran en exceso y por lo tanto la cinética será dependiente únicamente de los metales contenidos en la red cristalina y de su presencia a lo largo de las diferentes estructuras que se forman durante el desarrollo de la biolixiviación, que traducido a un sistema a un esquema de reacciones químicas toma la siguiente forma:



El reactivo A es el componente metálico dentro del mineral en fase sólida, posteriormente se traslada a la biopelícula como reactivo B y finalmente como C en el seno del fluido circundante. El sistema de ecuaciones diferenciales propio del sistema 4.2.1 es el siguiente:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A + k'_1 C_B \quad \text{Ec. 4.2.2}$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -k'_1 C_B + k_1 C_A - k_2 C_B + k'_2 C_C \quad \text{Ec. 4.2.3}$$

$$\frac{dC_C}{dt} = -k'_2 C_C + k_2 C_B \quad \text{Ec. 4.2.4}$$

La resolución del conjunto anterior se basa en una estrategia en la que los valores de los coeficientes cinéticos permitan emular las curvas obtenidas experimentalmente y mostradas en la **figura 1.4**. La variación de parámetros y la introducción de estos a un algoritmo computacional de cálculo arroja como resultado la **figura 4.12** y la **tabla 4.3**. en la cual se identifica una relación entre la comparación de los órdenes de magnitud entre las constantes cinéticas y la asociación de las líneas azul y roja, de tal manera, que se retoman las ideas planteadas en la composición de curvas para formar la solución exacta a partir de la eliminación de términos despreciables.

Constante cinética (1/h)	Valores obtenidos
k_1	0.2
k'_1	0.00005
k_2	0.0020
k'_2	0.000045

Tabla 4.2 Coeficientes cinéticos característicos.

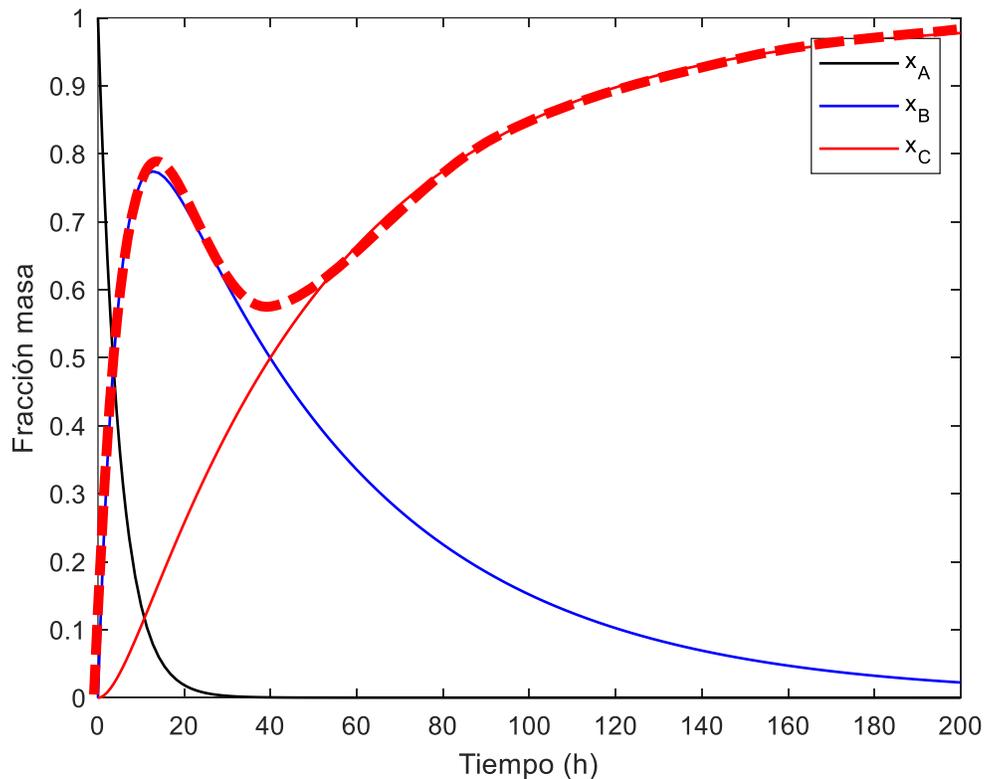


Fig. 4.12 Ensamble de la solución total a partir de la eliminación de las constantes cinéticas de menor orden de magnitud.

Finalmente, al tomar en consideración la tabla 4.3 en la reacción 4.2.1, la ecuación química toma la forma que verdaderamente representa la migración del componente A, a través de las distintas capas, en la que, para este ejemplo, no existe la reversibilidad en alguna etapa.



Una vez explicada la estrategia que se sigue para generar curvas compuestas cuya forma asemeja a la del gráfico obtenido desde la parte experimental, es momento de poner a prueba su repetibilidad al aplicarlo a un sistema de mayor complejidad, de al menos tres componentes, tal y como sucede con el CaO, P y Zn.

La experiencia indica que, para la situación especial del Zn, solamente se tiene un traslado, ya que no existe un ascenso seguido de un cambio abrupto en la tendencia del porcentaje de disolución, por esta razón, el análogo a la ecuación 4.2.1 para el nuevo caso de estudio, es el siguiente:



Después de seguir el algoritmo utilizado en los párrafos anteriores, la tabla 4.4 y la figura 4.11 surgen como resultado.

Constante cinética (1/h)	Valores obtenidos
k_1	0.05
k'_1	0.00001
k_2	0.0225
k'_2	0.015
k_3	0.005
k'_3	0.00001
k_4	0.15
k'_4	0.25
k_5	0.035
k'_5	0.00001

Tabla 4.3 Coeficientes cinéticos característicos asociados al sistema de Hierro.

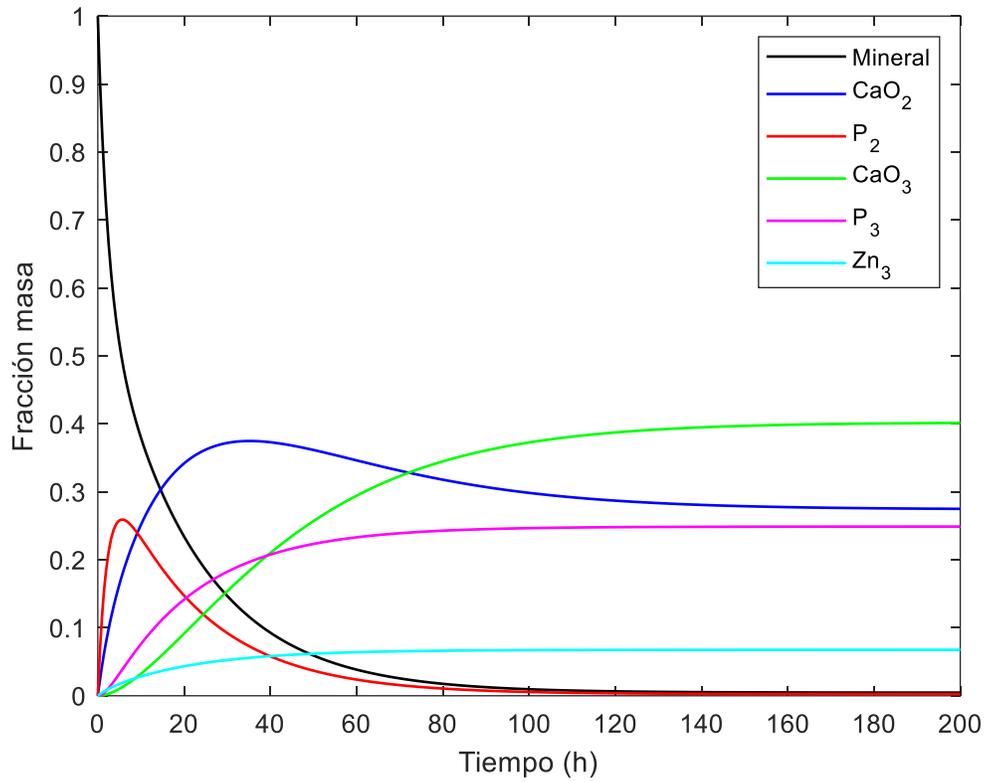


Figura 4.13 Solución gráfica al conjunto de reacciones 4.2.6-8.

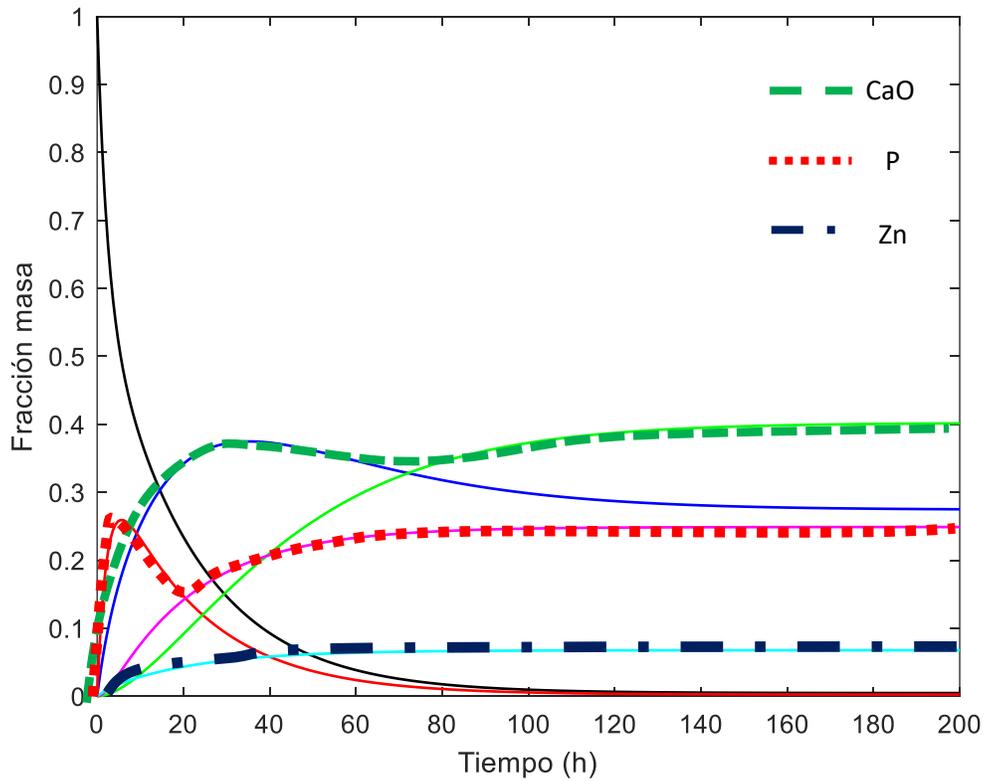


Figura 4.14 Ensamble de curvas a partir de la solución.

Capítulo V. Conclusiones.

Los datos experimentales en el proceso de recuperación de plata por biolixiviación indican que las bacterias consumen el manganeso en el mineral de Ag-Mn produciendo exopolisacáridos y otras proteínas que conforman una biopelícula, la cual rodea a las partículas de plata-manganeso, como ha sido constatado en las micrografías. La descripción matemática desarrollada para este proceso se apoya en cuatro etapas: transporte externo de materia desde la disolución que contiene las bacterias, pasando a través de la capa de fluido que circunda a la partícula, hasta la superficie de la matriz sólida, seguido de la reacción de las bacterias con el sólido (primera reacción). El parámetro original asociado a la primera reacción es el radio de la partícula R_0 , que, en orden de simplificar la física involucrada, se ha propuesto que la matriz sólida se conforma de una región esférica compuesta únicamente de plata con radio r_0 rodeada de una coraza de manganeso de radio r_c , de tal manera que se genera la siguiente relación $R_0 = r_0 + r_c$. La bacteria comienza a consumir la capa de Mn reduciendo el radio r_c y produciendo así los polisacáridos que forman la biopelícula. El espesor de esta capa puede ser descrito al sumar las cantidades $r_0 + R$, que inicialmente crece, pero al pasar el tiempo es consumido por la bacteria a través de una segunda reacción que se distingue de la primera por la distinta rapidez con la que se efectúa y acoplada a su vez con la difusión interna de las bacterias que se difunden en la biopelícula.

El primer objetivo del modelo es describir la disminución en el radio r_c (como resultado de la primera reacción) y el menos acelerado decremento de R (efecto de la segunda reacción). Los resultados dependen de la magnitud del coeficiente de difusión externo (entre el la capa de fluido exterior y la partícula) y el coeficiente de difusión interna (a través de la biopelícula), así como de las constantes de rapidez cinéticas correspondientes a cada una de las reacciones. Este es un sistema de dos ecuaciones diferenciales acopladas que ha sido resuelto por métodos numéricos.

El segundo objetivo es describir los perfiles de concentración en el proceso de disolución de manganeso después de ser consumido por la bacteria (que también puede ser percibido como el incremento de la fracción masa de la plata), la disminución de contenido de manganeso con respecto al tiempo y la fracción másica de la biopelícula, la cual tiene un máximo para cierto tiempo. Los datos experimentales proporcionan la información necesaria para determinar la primera curva y la evolución de la viscosidad. La viscosidad de la suspensión está relacionada con la población bacteriana y esta a su vez con las propiedades reológicas, proteínas y exopolisacáridos.

Puesto que la viscosidad presenta un máximo con el tiempo, entonces existe un máximo relacionado con la disolución de Mn y formación de la biopelícula o, dicho de otra manera, un pico en la fracción másica de biopelícula. El máximo en la viscosidad está asociado con la concentración más grande de exopolisacáridos y de plata precipitada, la cual corresponde al espesor más delgado de la biocapa para tiempos cercanos a la región asintótica. El modelo de dos fronteras móviles permite capturar las características fundamentales del proceso de biolixiviación de plata.

Finalmente, se concluye que el modelo de las dos fronteras describe cuantitativamente el proceso de biolixiviación de plata ya que está caracterizado por la obtención de cuatro

parámetros materiales, que constan de dos constantes de reacción y dos coeficientes de difusión. La disolución de Mn es necesariamente acompañada por la transferencia de materia externa a través de la capa exterior y de la difusión a través de la biocapa, la cual es generada como consecuencia de la producción de exopolisacáridos y proteínas a partir de las bacterias. Los procesos simultáneos de disolución de manganeso y consumo de la película proteica tienen asociadas diferentes tasas de variación de volumen, las cuales pueden ser rastreadas por la disminución de los radios como funciones del tiempo. Los perfiles de concentración concuerdan con los datos experimentales en los que la disolución de Mn promueve la precipitación de la plata, de tal manera que la fracción másica de este componente se incrementa siguiendo un patrón semejante al asintótico hasta alcanzar el valor de uno. La fracción másica de la biocapa tiene un valor máximo predicho y posteriormente se aproxima a cero para tiempos largos. El mínimo coincide con los datos experimentales de los módulos de viscosidad y elasticidad donde adquieren sus valores máximos, demostrando la alta concentración de exopolisacáridos y metales disueltos en la suspensión.

Apéndice

k_1 :	<i>Constante de rapidez de reacción para la reacción uno</i>
k_2 :	<i>Constante de rapidez de reacción para la reacción dos</i>
k_g :	<i>Coeficiente de transferencia de masa externa</i>
k_{g0} :	<i>Coeficiente de transferencia de masa externa al radio inicial</i>
C_{Ab} :	<i>Concentración del reactivo en la fase fluida</i>
C_{As} :	<i>Concentración del reactivo en la superficie de la partícula sólida</i>
C_{Bc} :	<i>Concentración del reactivo en la capa de Mn</i>
C_{BR} :	<i>Concentración de bacterias en la superficie de la partícula sólida</i>
C_{Bb} :	<i>Concentración de bacterias en la fase fluida</i>
R :	<i>Radio de la partícula</i>
R_0 :	<i>Radio inicial de la partícula</i>
r_c :	<i>Radio del núcleo</i>
D_e :	<i>Coeficiente de difusión del reactivo a través de la capa de polímero proteico</i>
D_{e0} :	<i>Coeficiente de difusión inicial del reactivo a través de la capa de polímero proteico</i>
t :	<i>Tiempo</i>
ρ_B :	<i>Densidad molar del componente B</i>
ρ_f :	<i>Densidad molar del biofilm</i>
V_B :	<i>Volumen molar del componente B</i>
V_f :	<i>Volumen molar del biofilm</i>
n_A :	<i>Número de mol del componente A</i>
n_B :	<i>Número de mol del componente B</i>
n_C :	<i>Número de mol del componente C</i>
n_{AgMn} :	<i>Número de mol del mineral</i>
n_f :	<i>Número de mol del biofilm</i>
n_{gel} :	<i>Número de mol de los productos</i>
x_A :	<i>Fracción másica del componente A</i>
x_B :	<i>Fracción másica del componente B</i>

x_C :	<i>Fracción másica del componente C</i>
x_{AgMn} :	<i>Fracción masa del mineral</i>
x_f :	<i>Fracción masa del biofilm</i>
x_{gel} :	<i>Fracción másica de los productos</i>
τ_1 :	<i>Tiempo de consumo del reactivo inicial</i>
τ_2 :	<i>Tiempo de consumo del producto intermedio</i>
ξ :	<i>Factor viscosidad – fracción másica</i>
η :	<i>Viscosidad de corte</i>
η_0 :	<i>Viscosidad de corte a rapidez de corte más baja</i>
ω :	<i>Factor límite</i>
F :	<i>Flujo de masa total</i>
F_i :	<i>Flujo de masa en la i – ésima etapa</i>
G' :	<i>Módulo de Pérdida</i>
G'' :	<i>Módulo de Almacenaje</i>
K :	<i>Constante de equilibrio termodinámica</i>
vvm :	<i>Volumen de aire por volumen de líquido por minuto</i>

Anexo I. Código de Matlab para resolver el conjunto de ecuaciones diferenciales para el sistema Ag-Mn.

Nota: El mismo algoritmo puede ser utilizado para resolver las diferentes condiciones bajo las cuales se han supuesto los parámetros del proceso, basta con modificar las líneas correspondientes a los valores numéricos y ajustar la secuencia de resolución numérica "ODE"

```
function uranio_fluor
clc
format long
%Integración de la ecuación diferencial
[Z, C]=ode89(@tiempo,[0 2500],[6.7*10^-6 6.7*10^-6]);

%Devolución de vectores para análisis en Excel
rp=C(:,1)
rc=C(:,2)
L=length(rc);
M=length(rp);
for i = 1:L
    if C(i,2) >= 0
        rc(i)=C(i,2);
    else
        rc(i)=0;
    end
end
for i = 1:M
    if C(i,1) >= 0
        rp(i)=C(i,1);
    else
        rp(i)=0;
    end
end

t=Z/60
rho=40500;
r0=6.7*10^-6;
nuo2=rho*(4/3)*pi*rc.^3;
nuo2f2=rho*(4/3)*pi*((rp.^3)-(rc.^3));
nuf6(1)=0;
for i=2:M
    nuf6(i)=rho*(4/3)*pi*((rp(i-1)^3)-(rp(i)^3));
end
nuf6=nuf6';
for i=1:M
    if i==1
        nuf6(i)=nuf6(i);
    else
        nuf6(i)=nuf6(i)+nuf6(i-1);
    end
end

nt=nuf6+nuo2+nuo2f2;
```

```

xuo2=nuo2./nt;
xuo2f2=nuo2f2./nt;
xuf6=nuf6./nt;
conv=(1-(rc/r0).^3);

R=rp
rc

xi_b=rc/r0;
xi_c=R/r0;

eje_x=1-xi_c;
eje_y=xi_b./xi_c;

%Gráficos
u= tiledlayout(4,1);
nexttile;
plot(t,rp,'k','lineWidth',1)
hold on
plot(t,rc,'-b','lineWidth',1)
hold off
axis([0 25 0 1*10^-5])
xlabel('Tiempo (min)')
ylabel('Radio (m)')
legend('R','r_c')
nexttile;
plot(t,xuo2,'k','lineWidth',1)
hold on
plot(t,xuo2f2,'-r','lineWidth',1)
hold on
plot(t,xuf6,'b','lineWidth',1)
hold off
axis([0 25 0 1])
xlabel('Tiempo (min)')
ylabel('Fracción molar')
legend('A','B','C')
nexttile;
plot(t,conv,'k','lineWidth',1)
axis([0 25 0 1])
xlabel('Tiempo (min)')
ylabel('Conversión')
legend('Conversión')
nexttile;
plot(eje_x,eje_y,'k','lineWidth',1)
axis([0 1 0 1])
xlabel('1-\zeta_C')
ylabel('\zeta_B/\zeta_C')

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
function dC = tiempo(Z,C)

% Parámetros del modelo Constantes
k1=2.8*10^-4; % m*s-1
k2=7.7*10^-5; % m*s-1
deff=1*10^-7; % m^2/s

```

```

r0=6.7*10^-6; % m
k0=2.2;      % m/s
rho=40500;   % mol/m^3
cab=3.4;     % mol/m^3

valor_anterior=C(1);

if C(1) >= 0
    C(1)=C(1);
else
    C(1)=0.00000001;
end

% Parámetros del modelo variables
kg=(r0)*(k0/C(1))
alpha=deff/(r0*k2);
beta=k1/k2;

% Relación entre concentraciones de bulto y superficie
res=1/(((C(1).^2).*kg*k2/deff).*(1/C(2)-1/C(1))+(kg*k2/k1).*...
(C(1)./C(2)).^2);

%Ecuación diferencial
dC = zeros(2,1);
dC(1)=- (cab/rho)/(1/k2+1/kg+res);
dC(2)=- (cab/rho)/((1+k2/kg).*((1/C(2)-1/C(1)).*C(2).^2/deff+1/k1)+(1/kg).*...
(C(2)./C(1)).^2);

valor_final=C(1);

```

Anexo II. Código de Matlab para resolver el conjunto de ecuaciones diferenciales para el sistema de Fe.

```

function fierro
clc
format long
%Integración de la ecuación diferencial
[t, C]=ode89(@tiempo,[0 200],[1 0 0 0 0 0]);

%Devolución de vectores para análisis en Excel
CA=C(:,1)
CB=C(:,2)
CC=C(:,3)
CD=C(:,4)
CE=C(:,5)
CF=C(:,6)
Ct=CA+CB+CC+CD+CE+CF;
xA=CA./Ct
xB=CB./Ct
xC=CC./Ct
xD=CD./Ct
xE=CE./Ct
xF=CF./Ct
%Gráficos
u= tiledlayout(1,1);
plot(t,xA,'k','lineWidth',1)
hold on
plot(t,xB,'-b','lineWidth',1)
hold on
plot(t,xC,'-r','lineWidth',1)
hold on
plot(t,xD,'-g','lineWidth',1)
hold on
plot(t,xE,'-m','lineWidth',1)
hold on
plot(t,xF,'c','lineWidth',1)
axis([0 200 0 1])
xlabel('Tiempo (h)')
ylabel('Fracción masa')
legend('Mineral','CaO_2','P_2','CaO_3','P_3','Zn_3')

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
function dC = tiempo(t,C)

% Parámetros del modelo Constantes
k1=0.05; % m*s-1
k1a=0; % m*s-1
k2=0.0225; % m*s-1
k2a=0.015; % m*s-1
k3=0.005; % m*s-1
k3a=0; % m*s-1
k4=0.15; % m*s-1
k4a=0.25; % m*s-1
k5=0.035; % m*s-1

```

```
k5a=0; % m*s-1
```

```
%Ecuación diferencial
```

```
dC = zeros(6,1);
```

```
dC(1)=- (k1+k3+k4)*C(1)+k1a*C(2)+k3*C(6)+k4a*C(3);
```

```
dC(2)=- (k1a+k2)*C(2)+k2a*C(4)+k1*C(1);
```

```
dC(3)=- (k4a+k5)*C(3)+k5a*C(5)+k4*C(1);
```

```
dC(4)=k2*C(2)-k2a*C(4);
```

```
dC(5)=k5*C(3)-k5a*C(5);
```

```
dC(6)=k3*C(1)-k3a*C(6);
```

Anexo III: Comprobación del código de programación mediante la comparación de resultados vs Homma, Ogata, Koga, Matsumoto (2005).

Una manera de validar que la estructura del código y los resultados obtenidos obedecen a la realidad física que acontece, es comparar los datos que arroja el programa bajo condiciones que ya han sido estudiadas en la literatura, en específico, las gráficas solución para la versión adimensional en el plano fase de 2.6.13 y 2.6.14.

$$\frac{d\xi_B}{d\xi_C} = \frac{1}{(1 - \xi_B/\xi_C)\xi_B/\alpha + 1/\beta} \quad A 2.1$$

Donde:

$$\xi_B = r_c / R_0 \quad A 2.2$$

$$\xi_C = R / R_0 \quad A 2.3$$

$$\alpha = \frac{D_e / R_0}{k_2} \quad A 2.4$$

$$\beta = \frac{k_1}{k_2} \quad A 2.5$$

Si se eligen valores para α y β se puede verificar que la forma de los gráficos es exactamente la misma que la reportada en la literatura, avalando que la estructura del código y los datos son consistentes.

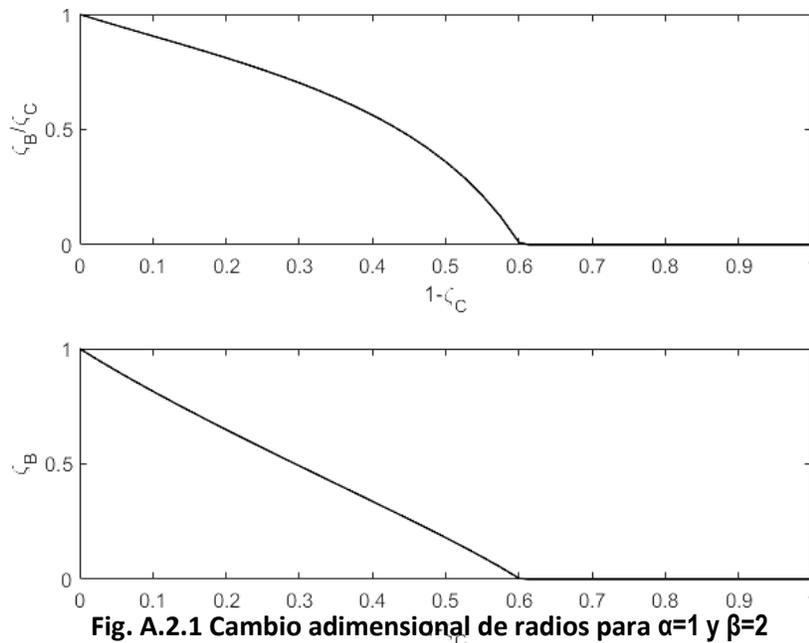


Fig. A.2.1 Cambio adimensional de radios para $\alpha=1$ y $\beta=2$

Bibliografía

1. Mark, H., & Simha, R. (1940). Viscosity and Molecular Structure. *Nature*, 146, 167-168.
2. Cheng, P.Y., & Schachman, H.K. (1955). Studies on the validity of the Einstein viscosity law and Stokes' law of sedimentation. *Journal of Polymer Science*, 16, 19-30.
3. Shunji Homma, Yuki Uoi, Artur Braun, Jiro Koga, Shiro Matsumoto. (2008) Reaction Model for Fluorination of Uranium Dioxide Using Improved Unreacted Shrinking Core Model for Expanding Spherical Particles. *Journal of Nuclear Science and Technology* 45:8, pages 823-827.
4. D.M. Núñez Ramírez, L.A. Ramírez Torres, L. Medina-Torres, F. Calderas, M.A. González Lozano, P. Ponce Peña, G. Fierros Romero, O. Manero. (2019) A rheological study of the bioleaching process of an iron ore for the elimination of gangue minerals, *Minerals Engineering*, Volume 144, 106023,
5. D.M. Núñez Ramírez, L. Medina-Torres, F. Calderas, R.H. Lara, H. Medrano Roldán, O. Manero. (2018). Bioleaching process for silver recovery: Structural and rheological studies, *Miner. Eng.* 121. 122–128.
6. Shinji Ogata, Shunji Homma, Akira Sasahira, Fumio Kawamura, Jiro Koga & Shiro MATSUMOTO (2004) Fluorination Reaction of Uranium Dioxide by Fluorine, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 41:2, 135-141.
7. Dong, L.; Mazzarino, I.; Alexiadis, A. (2021). Development of Solid–Fluid Reaction Models—A Literature Review. *Chem Engineering*, 5, 36.
8. Lorenzo-Tallafigo, J., Iglesias-Gonzalez, N., Romero, R., Mazuelos, A., Carranza, F., 2018. Ferric leaching of the sphalerite contained in a bulk concentrate: kinetic study. *Miner. Eng.* 125, 50–59.
9. M. Ishida, C.Y. Wen, Comparison of zone-reaction model and unreacted-core shrinking model in solid–gas reactions—I isothermal analysis, *Chemical Engineering Science*, Volume 26, Issue 7, 1971, Pages 1031-1041.
10. S.S. Razavi-Tousi, J.A. Szpunar. (2016). Modification of the shrinking core model for hydrogen generation by reaction of aluminum particles with water, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 41, Issue 1, Pages 87-93.
11. J. Szekely, C.I. Lin, H.Y. Sohn, A structural model for gas—solid reactions with a moving boundary—V an experimental study of the reduction of porous nickel-oxide pellets with hydrogen, *Chemical Engineering Science*, Volume 28, Issue 11, 1973, Pages 1975-1989.
12. Sakae Yagi, Daizo Kunii, Fluidized-solids reactors with continuous solids feed—III: Conversion in experimental fluidized-solids reactors, *Chemical Engineering Science*, Volume 16, Issues 3–4, 1961, Pages 380-391.
13. Sakae Yagi, Daizo Kunii. (1961). Fluidized-solids reactors with continuous solids feed—I: Residence time of particles in fluidized beds, *Chemical Engineering Science*, Volume 16, Issues 3–4. Pages 364-371.
14. F. Estrada-de los Santos, R.E. Rivera-Santillán, M. Talavera-Ortega, F. Bautista. (2016). Catalytic and galvanic effects of pyrite on ferric leaching of sphalerite, *Hydrometallurgy*, Volume 163. Pages 167-175.

15. Shunji Homma, Shinji Ogata, Jiro Koga, Shiro Matsumoto. (2005) Gas–solid reaction model for a shrinking spherical particle with unreacted shrinking core, *Chemical Engineering Science*, Volume 60, Issue 18, Pages 4971-4980.
16. Tikhov, S.F., Sadykov, V.A., Ratko, A.I. et al. (2007). Kinetics of aluminum powder oxidation by water at 100°C. *React Kinet Catal Lett* 92, 83–88.
17. Shen, J., & Smith, J.M. (1965). Diffusional Effects in Gas-Solid Reactions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 4, 293-301.
18. Tributsch, H. (2001). Direct versus indirect bioleaching. *Hydrometallurgy*, 59(2-3), 177–185.
19. Vetere, Francesco & Behrens, Harald & Holtz, Francois & Vilardo, G. & Guido, Ventura. (2010). Viscosity of crystal-bearing melts and its implication for magma ascent. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*. 105. 151-163.
20. Mardles, E. W. J. (1940). Viscosity of Suspensions and the Einstein Equation. *Nature*, 145(3686), 970–970.
21. Silverman, M. P., & Lundgren, D. G. (1959). Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*. I. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields. *Journal of bacteriology*, 77(5), 642–647.
22. Walas, S. (2013). *Reaction Kinetics for Chemical Engineers* ([edition missing]). Elsevier Science.
23. Fogler, H. S. (2016). *Elements of chemical reaction engineering* (5th ed.). Prentice Hall.
24. . Smith, J.M. (1981). *Chemical Engineering Kinetics*, 3ra. Ed., McGraw Hill, N.Y.
25. Blake, R.C., E. Shut, G. Howard. (1994). Volatilization of minerals by bacteria: electrophoresis mobility of *Thiobacillus ferrooxidans* in the presence of iron, pyrite, and sulfur. *Applied Environmental Microbiology*, 60, 3349 – 3357.
26. Boger, D.V. (2000). Rheology and the Minerals Industry. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 20, 1 – 25.
27. Bosecker, K. (1997). Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. *FEMS Microbiology Reviews*, 20, 591-604.
28. Boon M., Heijnen, J.J. (1998). Chemical oxidation kinetics of pyrite in bioleaching processes. *Hydrometallurgy*, 48, 27-41.
- Bouffard, S. C., Dixon, D. G. (2001). Investigative study into the hydrodynamics of heap leaching processes. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 32, 763-776.
29. Budinova, T., Savova, Tsyntsarski, B., Ania, C.O., Cabal, B., Parra, J.B., et al. (2009). Biomass waste-derived activated carbon for the removal of arsenic and manganese ions from aqueous solutions. *Applied Surface Science*, 255, 4650-4657.
30. Clevenger, G. H., Caron, M. H. (1925). *The Treatment of Manganese-Silver Ores*. United States Bureau of Mines. Department of the Interior, Bureau of Mines. Washington D.C. 134.
31. Dutrizac, J. E., MacDonald, R. J. (1974). Ferric Ion as a Leaching Medium. *Minerals Science and Engineering*, 6(2), 59-100.
- Folwer, A. T., Crundwell, F.K. (1998). Leaching of Zinc Sulfide by *Thiobacillus ferrooxidans*. Experiments with a controlled Redox Potential Indicate No direct Bacterial Mechanism. *Applied Environmental Microbiology*, 64(10), 3570-3573.

32. Reed, Z.D., Duncan, M.A. (2010). Infrared spectroscopy and structures of manganese carbonyl cations, $Mn(CO)_n^+$ ($n = 1-9$). *Journal of American Society for Mass Spectrometry*, 21, 739 – 749.
33. Crundwell, F.K. (1994). Mathematical modelling of batch and continuous bacterial leaching. *The Chemical Engineering Journal*, vol. 54. pp. 207–220
34. M. Ishida, C.Y. Wen, T. Shirai. (1971) Comparison of zone-reaction model and unreacted-core shrinking model in solid–gas reactions—II non-isothermal analysis, *Chemical Engineering Science*, Volume 26, Issue 7, Pages 1043-1048
35. C. Y. Wen (1968) Noncatalytic Heterogeneous Solid-Fluid Reaction Models, *Industrial & Engineering Chemistry*, Volume 60, Issue 9, Pages 34-54
36. Wen, C.Y. and Wei, L.Y. (1970), Simultaneous noncatalytic solid-fluid reactions. *AIChE J.*, 16: 848-856.
37. Winter, H., Chambon, F., (1986) Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point. *J. Rheol.* 30, 367–381.
38. Winter, H.H., Mours, M., Ewen, B., Richter, D., Shiga, T. 1997. Rheology of polymers near liquid – solid transitions. *Advances in polymer near liquid – solid transitions*. 165–224.
39. Caram, Y., Bautista, F., Puig, J., Manero, O., (2005). On the rheological modeling of associative polymers. *Rheol. Acta* 46 (1), 45–47.