



---

---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**CARACTERIZACIÓN Y MODELADO REOLÓGICO DE CULTIVOS  
PRODUCTORES DE EXOPOLISACÁRIDOS EMPLEADOS PARA  
BIOLIXIVIACIÓN DE MINERALES**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**LUIS ANTONIO RAMÍREZ TORRES**

**DIRECTOR DE TESIS**

**DR. OCTAVIO MANERO BRITO**



**Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2016**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE: Profesor: URESTI MALDONADO MARCO ANTONIO**

**VOCAL: Profesor: MANERO BRITO OCTAVIO**

**SECRETARIO: Profesora: VALLE ARIZMENDI LETICIA**

**1er. SUPLENTE: Profesora: GARCÍA ROJAS BLANCA ESTELA**

**2° SUPLENTE: Profesor: SORIA RODRÍGUEZ LEONARDO DAMIÁN**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: FACULTAD DE QUÍMICA E  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM.**

**ASESOR DEL TEMA: DR. OCTAVIO MANERO BRITO**

**SUPERVISOR TÉCNICO: DR. LUIS MEDINA TORRES**

**SUSTENTANTE: LUIS ANTONIO RAMÍREZ TORRES**

## Índice

	<b>Página</b>
<b>Resumen</b>	6
<b>Capítulo 1. Introducción</b>	7
<b>Capítulo 2. Objetivos e hipótesis</b>	8
<b>Capítulo 3. Marco teórico</b>	9
3.1. Mecanismo de biolixiviación	9
3.1.1. Mecanismo directo	10
3.1.2. Mecanismo indirecto	10
3.1.3 Biolixiviación de un mineral de manganeso y plata	12
3.2. Mecanismo de cianuración	12
3.3. Reología	12
3.3.1. Tensor de deformación	13
3.3.2. Tensor de gradiente de velocidad	14
3.3.3. Tensor de velocidad de deformación	14
3.3.4. Tensor de rapidez de deformación	14
3.3.5. Tensor de vorticidad	15
3.3.6. Tensor de esfuerzos	16
3.4. Tipos de fluidos	16
3.4.1. Fluido Newtoniano	17
3.4.2. Fluido no Newtoniano	17
3.5. Caracterización reológica de los fluidos	18
3.5.1. Flujo a cizalla simple	19

3.5.1.1. Modelos fenomenológicos a la cizalla simple	20
3.5.1.2. Modelo cinético a la cizalla simple	22
3.5.2. Flujo en cizalla oscilatoria	27
3.5.2.1. Viscoelasticidad lineal	25
3.5.2.2. Ecuaciones constitutivas de viscoelasticidad lineal	28
3.5.2.3. Criterio de Winter – Chambon (Punto gel)	33
<b>Capítulo 4. Desarrollo experimental</b>	<b>35</b>
4.1. Material, equipo y reactivos	35
4.2. Preparación de la pulpa de mineral	35
4.3. Pruebas reológicas	35
4.3.1. Reometrías en flujo de cizalla simple	36
4.3.2. Reometrías en flujo de cizalla oscilatoria (zona de viscoelasticidad lineal)	36
4.4. Modelado matemático de los datos experimentales	38
<b>Capítulo 5. Resultados</b>	<b>38</b>
5.1. Resultados del <u>proceso de biolixiviación</u>	38
5.1.1. Flujo a la cizalla simple	38
5.1.2. Modelado reológico en flujo a la cizalla simple	41
5.1.3. Espectros mecánicos dinámicos de pequeña amplitud de deformación y el modelado	51
5.2. Resultados del <u>proceso de cianuración</u>	60
5.2.1. Flujo a la cizalla simple	60
5.2.2. Modelado reológico en flujo a la cizalla simple	62

5.2.3. Espectros mecánicos dinámicos de pequeña amplitud de deformación y el modelado	68
<b>Capítulo 6. Conclusiones y recomendaciones</b>	<b>73</b>
<b>Apéndice</b>	<b>75</b>
Apéndice I. Consideraciones importantes para el modelo respecto al sistema reométrico empleado	75
Apéndice II. Definición de parámetros de la prueba de cizalla oscilatoria	77
Apéndice III. Potencia de un agitador	80
<b>Bibliografía</b>	<b>81</b>

## Índice de Figuras y Tablas

<b>Tablas</b>	<b>Página</b>
<b>Tabla 5.1</b> Parámetros del modelado de los datos experimentales a 0 horas de biolixiviación	42
<b>Tabla 5.2</b> Parámetros del modelado de los datos experimentales a 24 horas de biolixiviación	44
<b>Tabla 5.3</b> Parámetros del modelado de los datos experimentales a 48 horas de biolixiviación	46
<b>Tabla 5.4</b> Parámetros del modelado de los datos experimentales a 72 horas de biolixiviación	48
<b>Tabla 5.5</b> Parámetros del modelado de los datos experimentales a 96 horas de biolixiviación	49
<b>Tabla 5.6</b> Comparación de los parámetros reológicos del modelo de BMP	50
<b>Tabla 5.7</b> Porcentaje de error absoluto promedio de cada modelo para cada tiempo de biolixiviación	51
<b>Tabla 5.8</b> Exponente de relajación y fuerza del punto gel a 0 horas de biolixiviación	52
<b>Tabla 5.9</b> Exponente de relajación y fuerza del punto gel a 24 horas de biolixiviación	54
<b>Tabla 5.10</b> Exponente de relajación y fuerza del punto gel a 48 horas de biolixiviación	55
<b>Tabla 5.11</b> Exponente de relajación y fuerza del punto gel a 72 horas de biolixiviación	57
<b>Tabla 5.12</b> Exponente de relajación y fuerza del punto gel a 96 horas de biolixiviación	58
<b>Tabla 5.13</b> Parámetros del modelado de los datos experimentales a 48 horas de cianuración	64
<b>Tabla 5.14</b> Parámetros del modelado de los datos experimentales a 72 horas de cianuración	66
<b>Tabla 5.15</b> Valor de los parámetros reológicos del modelo de Cross	66
<b>Tabla 5.16</b> Porcentaje de error absoluto promedio de cada modelo para cada tiempo de cianuración	67
<b>Tabla 5.17</b> Exponente de relajación y fuerza del punto gel a 48 horas de cianuración	69
<b>Figuras</b>	<b>Página</b>
<b>Figura 3.1</b> Típica curva de viscosidad en función de la rapidez de deformación	19
<b>Figura 3.2</b> Representación esquemática del rompimiento y formación estructural en un sistema	23
<b>Figura 3.3</b> El uso de 2 modos colocados en el punto de inflexión en la curva de viscosidad	26
<b>Figura 3.4</b> Esquema que muestra el comportamiento de los fluidos viscoelásticos en los límites de bajas deformaciones, bajas amplitudes de deformación y altas deformaciones	28

<b>Figura 3.5</b>	Se ilustra el Modelo de Maxwell en términos de un pistón y un resorte, donde el pistón describe la parte viscosa (disipativa) y el resorte la parte elástica (recuperación)	29
<b>Figura 3.6</b>	Muestra un elemento acoplado en serie de un solvente y un polímero, el cual se puede describir en término de un modelo de Maxwell	32
<b>Figura 4.1</b>	Barridos de deformación para las pulpas minerales a 25 °C y 1 Hz	37
<b>Figura 5.1</b>	Comparación de todos los tiempos de biolixiviación	39
<b>Figura 5.2</b>	Curva de crecimiento bacteriano. El logaritmo del número de bacterias en función del tiempo	40
<b>Figura 5.3</b>	Viscosidad en función del tiempo de biolixiviación a una rapidez de deformación de $5 s^{-1}$	40
<b>Figura 5.4</b>	Modelado de datos experimentales a 24 horas de biolixiviación	42
<b>Figura 5.5</b>	Modelado de datos experimentales a 48 horas de biolixiviación	44
<b>Figura 5.6</b>	Modelado de datos experimentales a 72 horas de biolixiviación	46
<b>Figura 5.7</b>	Modelado de datos experimentales a 96 horas de biolixiviación	52
<b>Figura 5.8</b>	Datos experimentales de la respuesta mecánica a 0 horas de biolixiviación	
<b>Figura 5.9</b>	Datos experimentales de la respuesta mecánica a 24 horas de biolixiviación	53
<b>Figura 5.10</b>	Datos experimentales de la respuesta mecánica a 48 horas de biolixiviación	54
<b>Figura 5.11</b>	Datos experimentales de la respuesta mecánica a 72 horas de biolixiviación	56
<b>Figura 5.12</b>	Datos experimentales de la respuesta mecánica a 96 horas de biolixiviación	57
<b>Figura 5.13</b>	Comparación de la respuesta mecánica de todos los tiempos de biolixiviación	59
<b>Figura 5.14</b>	La tangente del ángulo de pérdida mecánica en función de la frecuencia a diferentes tiempos de biolixiviación	60
<b>Figura 5.15</b>	Comparación de todos los tiempos de cianuración	61
<b>Figura 5.16</b>	Viscosidad en función del tiempo de cianuración a una rapidez de deformación de $5 s^{-1}$	62
<b>Figura 5.17</b>	Modelado de datos experimentales a 48 horas de cianuración	63
<b>Figura 5.18</b>	Modelado de datos experimentales a 72 horas de cianuración	65
<b>Figura 5.19</b>	Datos experimentales de la respuesta mecánica a 48 horas de cianuración	68
<b>Figura 5.20</b>	Datos experimentales de la respuesta mecánica a 72 horas de cianuración	70
<b>Figura 5.21</b>	Comparación de la respuesta mecánica de todos los tiempos de cianuración	71
<b>Figura 5.22</b>	La tangente del ángulo de pérdida mecánica en función de la frecuencia a diferentes tiempos de cianuración	72
<b>Figura I.1</b>	Geometría vane en coordenadas cilíndricas	75
<b>Figura II.1</b>	Geometría vane	78

## Resumen

En este trabajo se presenta el modelado y la caracterización de la respuesta reológica de pulpas de mineral a diferentes tiempos de procesos (0, 24, 48, 72 y 96 h) a nivel industrial para la recuperación de plata mediante biolixiviación y cianuración. Los parámetros de los diferentes modelos reológicos empleados dan una descripción a nivel macroestructural para la optimización de cada uno de estos procesos. Los valores de los parámetros reológicos de los modelos empleados sugieren que el proceso de biolixiviación presenta un máximo en su respuesta mecánica al flujo a las 48 h a diferencia del proceso de cianuración (72 h). Además, cabe mencionar que la respuesta al flujo oscilatorio de pequeña amplitud de deformación presentó el comportamiento de un gel débil, con una transición del estado fluido al estado sólido a una frecuencia aproximada de  $25 \left( \frac{rad}{s} \right)$ . En este trabajo se concluyó que los modelos de Bautista – Manero – Puig (BMP) y el de Cross describen adecuadamente los procesos de biolixiviación y cianuración, respectivamente. El modelado de la respuesta reológica de pulpas de mineral para la recuperación de plata es una alternativa interesante y prometedora para la optimización de este tipo de procesos industriales.

## 1. Introducción

La industria metalurgia extractiva enfrenta actualmente una fuerte crisis; elevados costos de la energía y mano de obra, y el agotamiento de las reservas naturales. Las pulpas minerales presentan altos contenidos de manganeso, del orden de 2 – 10%, y son tratados mediante procesos convencionales (cianuración). La cianuración consiste básicamente en la disolución de las pulpas en condiciones reductoras para liberar la plata, que es posteriormente extraída con disolventes (López A., et. al., 1997). Sin embargo, su alto grado de toxicidad lo convierten en un proceso de gran peligrosidad, si no es ejecutado de manera adecuada, además de originar considerables problemas ambientales (Guerrero, J., 2005, Rodríguez, et. al., 2001, Decker, 1986., Martínez, C., et. al., 1999). El incremento del valor de la plata ha despertado el interés de buscar alternativas viables para la recuperación de este mineral. Una alternativa interesante y prometedora en la recuperación de minerales respecto a los procesos tradicionales (cianuración) parece ser la biolixiviación. (Rodríguez, Y., et. al., 2000). En México en los estados de Durango, San Luis Potosí, Guanajuato, Querétaro, y Chihuahua, existen grandes yacimientos de estos tipos de minerales que contienen altos niveles de plata, hasta de  $600 \left( \frac{g}{ton} \right)$ , que representa un valor económico de aproximadamente  $100 \left( \frac{dólares}{ton} \right)$  (López, A., et. al., 1997). La biolixiviación es un proceso en el cuál se agregan microorganismos al medio capaces de separar la fase soluble (por ejemplo, el manganeso) de la insoluble (la plata) a partir de una fase sólida (el mineral). La producción de exopolisacáridos por los microorganismos y la naturaleza propia de las pulpas de mineral que, en términos de tamaño de partículas, concentraciones y pH, hacen que

la estimación y modelado de los parámetros reológicos resulte complicada (Mingzhao, H., 2004). Las ecuaciones reológicas describen algunos de estos cambios macroestructurales, los cuales están relacionados con la respuesta mecánica al flujo (viscosidad,  $\eta$ , modulo viscoso,  $G''$  elástico,  $G'$  y ángulo de fase,  $\delta$ ) (Mingzhao, H., et. al., 2004). Estas ecuaciones constitutivas contienen parámetros que se determinan a partir de las curvas de flujo experimentales.

En los últimos años, se han incrementado los estudios que tratan de optimizar las condiciones hidrodinámicas, y el rendimiento de cultivos microbianos de interés industrial (Núñez, D., et. al., 2015) considerando su comportamiento reológico. En este trabajo se realizó el modelado reológico para la optimización de un proceso a escala industrial que involucra la recuperación de la plata.

## **2. Objetivos e Hipótesis**

### **Objetivo general**

- Caracterizar y modelar la respuesta reológica de pulpas de mineral a diferentes tiempos de proceso para la recuperación de plata mediante biolixiviación y cianuración a nivel industrial. Los parámetros de los diferentes modelos reológicos empleados nos darán una descripción del proceso a nivel macroestructural.

### **Objetivos particulares**

- Evaluar la respuesta reológica en pulpas minerales en los procesos de biolixiviación y cianuración obtenidas a escala industrial.

- Estimar los parámetros reológicos empleando diferentes modelos en los procesos de biolixiviación y cianuración en pulpas de mineral a diferentes tiempos de proceso, mediante curvas de flujo a la cizalla simple y oscilatoria.
- Emplear el criterio de Winter y Chambon en las pulpas de mineral en flujo de cizalla oscilatoria.

## **Hipótesis**

- El tiempo óptimo del proceso de biolixiviación será aquel en el que se alcance un máximo valor de la respuesta reológica, ya que corresponde a este tiempo la máxima cantidad de bacterias y exopolisacáridos producidos para dejar expuesto al mineral y su posterior extracción.

## **3. Marco Teórico**

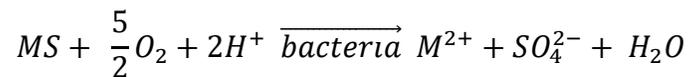
### **3.1. Mecanismo de la biolixiviación**

La biolixiviación se presenta como una de las técnicas de tratamiento de concentrados minerales sulfurados dadas sus ventajas ampliamente reportadas (Rodríguez, et. al., 2000). Las nuevas políticas ambientales existentes exigen a las industrias en general reducir emisiones contaminantes que implican, en la mayoría de los casos, un aumento considerable en los costos de inversión y de operación que conllevan dichos procesos. La biolixiviación es una alternativa interesante y prometedora a nivel industrial. El proceso de biolixiviación se produce por la catálisis que los microorganismos ejercen durante la disolución de las pulpas minerales. El microorganismo se sirve de la pulpa mineral como combustible, utilizando la

transferencia de electrones para sus propios propósitos liberando metales. En este tipo de procesos no son necesarias altas energías de activación; una prueba de ello es que las reacciones transcurren a condiciones cercanas a las ambientales. Existen dos mecanismos principales de biolixiviación el directo y el indirecto (M., Silverman, H., Ehrlich, 1964).

### 3.1.1. Mecanismo directo

La bacteria ataca al sulfuro metálico de forma directa mediante su adherencia a la superficie del mineral, y la posterior catálisis enzimática por transporte de electrones desde la parte reducida del mineral (sulfuro) al oxígeno disuelto en el medio (Rodríguez, J., et. al., 2001):



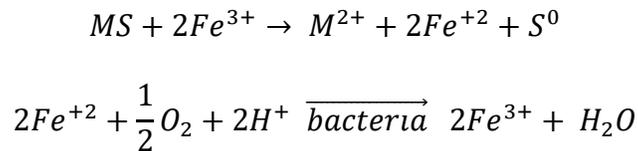
donde, M es el metal sulfurado.

Las bacterias tienden a adherirse al mineral para realizar la biolixiviación. Experimentalmente se ha demostrado que la capacidad de adhesión que presentan este tipo de bacterias se debe a que secretan exopolisacáridos (Berry, V., Murr, L., 1978).

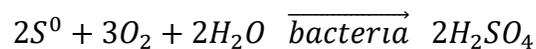
### 3.1.2. Mecanismo indirecto

Este mecanismo tiene lugar por la interacción del mineral con productos intermedios o finales del metabolismo de las bacterias, sin haber pasado por tantas reacciones enzimáticas que actúan directamente sobre el sulfuro. El agente de la

biolixiviación, el  $Fe^{3+}$ , es regenerado por el microorganismo según las siguientes reacciones (Rodríguez, J., et. al., 2001):

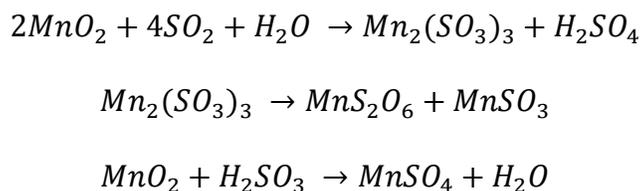


A su vez, el azufre elemental que se forma en el proceso mediante la primera reacción es oxidado a ácido sulfúrico por la misma bacteria. Esta producción de ácido disminuye el pH durante la biolixiviación y acelera el proceso, con una mejora de las condiciones de vida de las bacterias, su adherencia al mineral, y evita la precipitación de jarositas (depósitos minerales por la oxidación de sulfuros de hierro) que constituyen una barrera difusional entre el sulfuro y el  $Fe^{3+}$  (Rodríguez, J., et. al., 2001):



### 3.1.3. Biolixiviación de las pulpas de mineral de manganeso y plata

Está demostrado que el manganeso se solubiliza como sulfato de manganeso (II) a partir del óxido de manganeso (IV) por la acción bacteriana. Esta solubilización se produce según las reacciones siguientes:

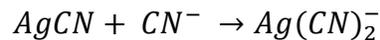
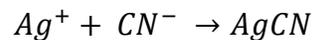
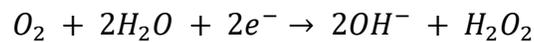


Tanto el óxido de azufre (IV), como el ácido sulfuroso son necesarios para la reducción del manganeso, y son productos intermedios en la oxidación del azufre debido a la acción bacteriana (Porro, S., Tedesco, P., 1990).

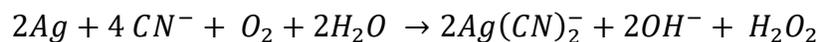
### 3.2. Mecanismo de cianuración

Este proceso consiste en la disolución de las pulpas minerales en una solución alcalina diluida en cianuro. A pesar de los problemas ambientales que presenta el uso de cianuro y de la gran cantidad de investigaciones sobre otros procesos de disolución menos contaminantes, actualmente, se sigue utilizando ampliamente (Nava, F., et. al., 2007). La cianuración utiliza el oxígeno que se encuentra en el aire como oxidante y al ion  $CN^-$  como agente acomplejante.

La plata se disuelve fácilmente en una solución acuosa diluida de cianuro de sodio o de potasio, si se mantienen condiciones oxidantes favorables. El mecanismo de cianuración puede representarse por las siguientes reacciones (Habashi, F., 1967):



Reacción general:



### 3.3. Reología

El análisis del comportamiento de materiales sometidos a deformaciones o esfuerzos involucra a la reología, e incluye el desarrollo de modelos matemáticos que permitan describir las propiedades reológicas del material. La reología es la ciencia que se dedica al estudio de la deformación y flujo de los materiales (Goodwin, J., W., Hughes, R., 2000). Un sistema es capaz de fluir debido a que las

fuerzas de cohesión de sus moléculas se modifican cuando se somete a un esfuerzo cortante. En su forma más simple, la viscosidad es una propiedad de transporte, que se puede interpretar como la resistencia que ofrecen los fluidos a ser deformados cuando son sometidos a un esfuerzo (Bird, R., et. al., 2011). Algunos términos empleados en la caracterización de materiales son los siguientes.

### 3.3.1. Tensor de deformación

El tensor de deformación es un tensor de segundo orden, el cual describe la deformación relativa de un medio continuo. Matemáticamente, se puede representar de la siguiente manera en coordenadas cartesianas (Ecuación (1)) (Byron, R., et. al., 2011):

$$\left( \nabla \underline{u} + (\nabla \underline{u})^T \right) = \underline{\underline{\gamma}} = \begin{pmatrix} 2 \frac{\partial u_x}{\partial x} & \frac{\partial u_y}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial y} & \frac{\partial u_z}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial z} \\ \frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} & 2 \frac{\partial u_y}{\partial y} & \frac{\partial u_z}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial z} \\ \frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x} & \frac{\partial u_y}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial y} & 2 \frac{\partial u_z}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (1)$$

Donde  $\underline{u}$  es el “vector desplazamiento”, que proporciona la distancia y la dirección de un punto en el sólido que se ha movido respecto su posición inicial como resultado del esfuerzo aplicado,  $\underline{\underline{\gamma}}$  es el tensor de deformación “infinitesimal” (Bird, R., et. al., 2011). Nótese que el tensor de deformación carece de unidades por ser el cociente de dos longitudes características. El tensor de velocidad de deformación y el tensor de deformación están relacionados por la siguiente Ecuación (2):

$$\underline{\underline{\dot{\gamma}}} = \frac{\partial \underline{\underline{\gamma}}}{\partial t} \quad (2)$$

### 3.3.2. Tensor de gradiente de velocidad

Al tomar la derivada temporal del gradiente del vector de desplazamiento se obtiene el tensor gradiente de velocidad. En coordenadas cartesianas se expresa mediante la siguiente Ecuación (3):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\nabla \underline{u}) = \nabla \underline{v} \quad (3)$$

### 3.3.3. Tensor de velocidad de deformación

Al tomar la derivada temporal del tensor de deformación, y sabiendo que  $\frac{\partial u_i}{\partial t} = v_i$ , se obtiene el tensor de velocidad de deformación y estará dado por la Ecuación (4), (Bird, R., 2011):

$$\underline{\dot{\gamma}} = \frac{\partial \underline{\gamma}}{\partial t} = \begin{pmatrix} 2 \frac{\partial v_x}{\partial x} & \frac{\partial v_y}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial y} & \frac{\partial v_z}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial z} \\ \frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} & 2 \frac{\partial v_y}{\partial y} & \frac{\partial v_z}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial z} \\ \frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} & \frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y} & 2 \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (4)$$

A diferencia del tensor de deformación, el tensor velocidad de deformación tiene unidades de inverso del tiempo ( $s^{-1}$ ).

### 3.3.4. Tensor rapidez de deformación

El tensor gradiente de velocidad físicamente, proporciona información acerca de la evolución de la deformación en el medio continuo, y sus unidades son de inverso de tiempo ( $s^{-1}$ ). El tensor gradiente de velocidad  $\nabla \underline{v}$ , puede ser descompuesto en una parte simétrica  $\underline{D} = (\nabla \underline{v})_s$  y anti simétrica  $\underline{W} = (\nabla \underline{v})_A$ ,

llamados tensor rapidez de deformación y tensor de vorticidad (Ecuación (5)), (Mocowsko, C., 1994):

$$\nabla \underline{v} = \frac{1}{2} \dot{\underline{\underline{\gamma}}} + \frac{1}{2} (\nabla \underline{v} - (\nabla \underline{v})^T) = \underline{\underline{D}} + \underline{\underline{W}} \quad (5)$$

En coordenadas cartesianas, el tensor rapidez de deformación puede ser descrito matemáticamente mediante la siguiente forma matricial, (Ecuación (6)):

$$\underline{\underline{D}} = \frac{1}{2} \dot{\underline{\underline{\gamma}}} = \frac{1}{2} (\nabla \underline{v} + (\nabla \underline{v})^T) = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial x} & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_y}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_z}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) \\ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) & \frac{\partial v_y}{\partial y} & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_z}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial z} \right) \\ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y} \right) & \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (6)$$

Es importante notar que el tensor rapidez de deformación es un tensor de segundo orden simétrico, esto implica que su transpuesta es igual al tensor, i.e.  $\underline{\underline{D}} = \underline{\underline{D}}^T$ .

Físicamente, esta matriz simétrica informa acerca de la rapidez con la que es deformado el sistema (Bird, R., et. al., 2011).

### 3.3.5. Tensor de vorticidad

El tensor de vorticidad proporciona información acerca de las rotaciones de los elementos materiales en el sistema (Sámano, D., Sen, M., 2009), (Ecuación (7)):

$$\underline{\underline{W}} = \frac{1}{2} (\nabla \underline{v} - (\nabla \underline{v})^T) = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_y}{\partial x} - \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_z}{\partial x} - \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) \\ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_x}{\partial y} - \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) & 0 & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_z}{\partial y} - \frac{\partial v_y}{\partial z} \right) \\ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_x}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_y}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial y} \right) & 0 \end{pmatrix} \quad (7)$$

Es importante notar que, el tensor de vorticidad es un tensor de segundo orden simétrico, es decir,  $\underline{\underline{W}} = -\underline{\underline{W}}^T$ . Físicamente informa acerca de las rotaciones de los elementos materiales en el medio continuo.

### 3.3.6. Tensor de esfuerzos

El tensor de esfuerzos, es un tensor de segundo orden, el cual se puede describir como una matriz de 3 x 3 formada por nueve elementos. Los elementos fuera de la diagonal principal son llamados esfuerzos cortantes, mientras que los elementos en la diagonal principal son llamados esfuerzos normales (Bird, R., 2011). Los esfuerzos cortantes deforman continua e irreversiblemente el material, por lo que el sistema fluye, mientras que los elementos en la diagonal principal se relacionan con la presión hidrostática y con la elasticidad del material bajo el flujo. La representación del tensor de esfuerzos se puede expresar por la Ecuación (8):

$$\underline{\underline{\tau}} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \tau_{zz} \end{pmatrix} \quad (8)$$

Matemáticamente, es importante destacar que el tensor de esfuerzos es simétrico, es decir los elementos fuera de la diagonal principal, son iguales, es decir  $\tau_{ij} = \tau_{ji}$ .

### 3.4. Tipos de fluidos

En esta sección, se presentan algunas de las ecuaciones constitutivas más utilizadas en fenómenos de transporte y reología de fluidos complejos. Estas ecuaciones constitutivas describen la relación entre las variables dinámicas en el sistema, en particular el esfuerzo y la deformación, i.e.  $\underline{\underline{\tau}} = f(\varepsilon)$  (Costa, E., 1984).

### 3.4.1. Fluido Newtoniano

Los fluidos Newtonianos son aquellos en los que el movimiento relativo de los elementos de fluido en flujo laminar es proporcional al esfuerzo cortante sobre ellos. Todos los gases, agua líquida y líquidos de moléculas sencillas (amoníaco, alcohol, benceno, petróleo, cloroformo, butano, etc.) son Newtonianos (Costa, E., 1984). Las pastas, emulsiones, fluidos biológicos, biopolímeros, polímeros, suspensiones de sólidos y otras mezclas son no Newtonianos (Bird, R., et. al., 1984). Un fluido que cumple con la Ley de Newton, es aquel en el que existe una relación lineal entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación. La viscosidad de un fluido Newtoniano no depende del tiempo de aplicación de esfuerzo, aunque sí puede depender tanto de la temperatura como de la presión a la que se encuentre el sistema (Costa, E., 1984). Esta ecuación se define mediante la Ecuación (9):

$$\underline{\underline{\tau}} = 2\mu\underline{\underline{D}} = \mu \left( \nabla \underline{v} + (\nabla \underline{v})^T \right) = \mu \underline{\underline{\dot{\gamma}}} \quad (9)$$

La constante de proporcionalidad se denomina viscosidad newtoniana  $\mu$ , y se mide en  $(Pa \cdot s)$  (en el S.I). En la Ecuación (9), el tensor de esfuerzo cortante  $\underline{\underline{\tau}}$ , tiene unidades de  $Pa$ , y el tensor rapidez de deformación  $\underline{\underline{D}}$  tiene inverso de segundo respectivamente  $(s^{-1})$ .

### 3.4.2. Fluido no Newtoniano

Las suspensiones densas, lodos, emulsiones, soluciones de polímeros de cadena larga, fluidos biológicos, alimentos líquidos, pinturas, suspensiones de arcillas y mezclas de hormigón son, en general, no Newtonianos. La relación entre

esfuerzo cortante y la velocidad de deformación para fluidos no Newtonianos no es lineal. Estos fluidos a su vez se diferencian en dependientes e independientes del tiempo. En este punto, la viscosidad no es constante y depende de la rapidez con la que se deforme, temperatura, presión, composición, pH y la rapidez con la que se deforma (Bird et. al., 2011), (Ecuación (10)):

$$\underline{\underline{\tau}} = 2\eta(I I_D)\underline{\underline{D}} = \eta(I I_D)\left(\nabla\underline{v} + (\nabla\underline{v})^T\right) = \eta(I I_D)\underline{\underline{\dot{\gamma}}} \quad (10)$$

En la ecuación (10),  $\eta(I I_D)$  es la función viscosidad generalizada, la cual depende del segundo invariante del tensor de rapidez de deformación, de la siguiente forma, (Ecuación (11)):

$$I I_D = \sqrt{2(\underline{\underline{D}}:\underline{\underline{D}})} \quad (11)$$

La descripción mecánica del flujo de los materiales, se basa en ecuaciones constitutivas (relación entre variables mecánicas de un sistema físico) (Mingzhao, H., 2005), donde, la viscosidad  $\eta$  está definida por la (Ecuación (12)):

$$\eta(I I_D) = \frac{\text{Esfuerzo cortante}}{\text{Rapidez de deformación}} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (12)$$

En el caso de los fluidos Newtonianos,  $\eta$  es constante. Para los fluidos no Newtonianos, la viscosidad  $\eta$  varía con la rapidez de deformación  $\dot{\gamma}$  (Mingzhao, H., 2004). En este trabajo las pulpas de minerales, exhiben un comportamiento de un fluido no Newtoniano del tipo adelgazante al flujo.

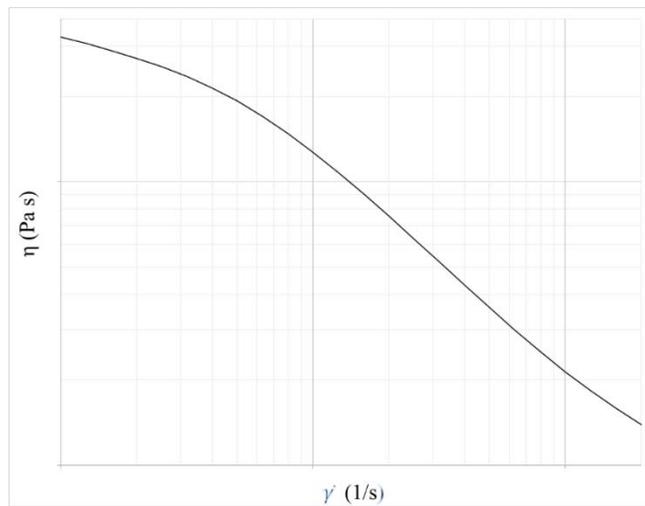
### 3.5. Caracterización reológica de los fluidos

La caracterización reológica consiste en someter al material a varios tipos de flujos controlados, como el de corte simple. Por otro lado, el corte de flujo oscilatorio

sigue la evolución de los módulos viscoelásticos (módulo elástico,  $G'$  y viscoso,  $G''$ ) en la zona de viscoelasticidad lineal, y puede generar espectros mecánicos dinámicos de pequeña amplitud de deformación.

### 3.5.1. Flujo a cizalla simple

En este tipo de prueba, el sistema es sometido a un esfuerzo constante y a rapidez de deformación variable, generando una curva de viscosidad (Figura 2.1).



**Figura 3.1** Típica curva de viscosidad en función de la rapidez de deformación.

En la Figura 3.1 se muestra una curva típica de un fluido no Newtoniano, se puede observar una viscosidad constante  $\eta_0$  (conocida como viscosidad “newtoniana”) a bajas deformaciones, en algunos casos una viscosidad constante  $\eta_\infty$  a altas deformaciones, y una región adelgazamiento o de restructuración al flujo entre estas dos zonas. Matemáticamente se expresa por las Ecuaciones (13) y (14):

$$\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta(\dot{\gamma}) = \eta_0 \quad (13)$$

$$\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow \infty} \eta(\dot{\gamma}) = \eta_\infty \quad (14)$$

### 3.5.1.1. Modelos fenomenológicos de cizalla simple

Son modelos matemáticos provenientes del ajuste de datos experimentales. La mayoría de estas ecuaciones no tienen una derivación teórica, pero los parámetros que las constituyen sí tienen un significado físico. A continuación, se mencionan algunos de los modelos fenomenológicos más empleados:

- **Modelo de Ostwald – de Waele o ley de la potencia**

Es la relación constitutiva más simple entre la viscosidad  $\eta$  y la rapidez de deformación  $\dot{\gamma}_{12}$  (ver apéndice I) para líquidos no Newtonianos, (Ecuación (15)):

$$\eta(\dot{\gamma}_{12}) = k|\dot{\gamma}_{12}|^{n-1} \quad (15)$$

Donde:

$k$ : es el índice de consistencia (medida de la fluidez del material).

$n$ : es el índice de la ley de la potencia

- Si  $n = 1$ , el fluido es Newtoniano.
- Si  $n < 1$ , el fluido es pseudoplástico o adelgazante.
- Si  $n > 1$ , el fluido es dilatante.

Este modelo presenta las siguientes limitaciones:

- No considera una viscosidad a bajas deformaciones  $\eta_0$ .
- No considera una viscosidad a altas deformaciones  $\eta_\infty$ .

- **Modelo de Cross**

Este modelo admite una viscosidad constante para representar dos regiones: de baja y alta rapidez de deformación además de la parte adelgazante del flujo, (Ecuación (16)):

$$\eta(\dot{\gamma}_{12}) = \eta_{\infty} + \frac{(\eta_0 - \eta_{\infty})}{(1 + |t\dot{\gamma}_{12}|^n)} \quad (16)$$

Donde,

$\eta_{\infty}$  y  $\eta_0$  son las viscosidades a alta y baja rapidez de deformación.

$t$  y  $n$  son parámetros de ajuste.

Típicamente,  $\eta_0 \gg \eta_{\infty}$ , y cuando  $\dot{\gamma}_{12}$  es muy pequeño,  $\eta$  tiende a  $\eta_0$ . A valores intermedios de  $\dot{\gamma}_{12}$  el modelo de Cross tiene una región de ley de potencia, (Ecuación (17) y (18)):

$$(\eta - \eta_{\infty}) \cong (\eta_0 - \eta_{\infty})k\dot{\gamma}_{12}^{n-1} \quad (17)$$

Donde,  $k = m^{1-n}$

$$\eta \cong \eta_0 k \dot{\gamma}_{12}^{n-1} \quad (18)$$

A una rapidez de deformación muy alta, el lado derecho de la Ecuación (18) se hace muy pequeño, y  $\eta$  tiende a la viscosidad  $\eta_{\infty}$ .

- **Modelo de Carreau**

Este modelo es parecido al modelo de Cross, pero en esta ocasión el término  $|g\dot{\gamma}_{12}|$  está elevado al cuadrado para evitar valores negativos en la raíz del denominador (Ecuación (19)):

$$\eta(\dot{\gamma}_{12}) = \eta_{\infty} + \frac{(\eta_0 - \eta_{\infty})}{(1 + |g\dot{\gamma}_{12}|^2)^{h/2}} \quad (19)$$

Donde,

$\eta_{\infty}$  y  $\eta_0$  son las viscosidades a alta y baja rapidez de deformación.

$g$  y  $h$  son parámetros de ajuste.

### 3.5.1.2. Modelo cinético a la cizalla simple

Un modelo cinético que considera la evolución de la estructura del material se muestra a continuación:

- **Modelo BMP (Bautista – Manero – Puig)**

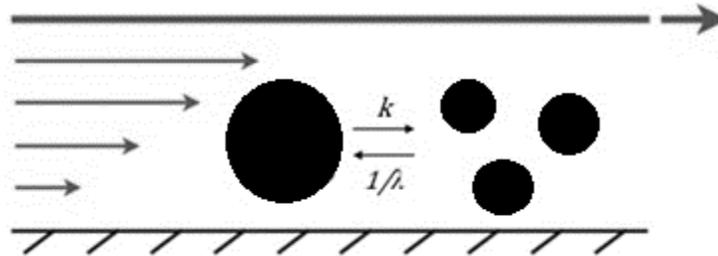
Es un modelo matemático construido a partir de consideraciones teóricas acerca del sistema, con un amplio intervalo de aplicación para representar datos experimentales (Caram, Y., et. al., 2006). Este modelo consiste en la ecuación constitutiva convectiva superior de Maxwell y una ecuación cinética para la destrucción y construcción estructural (desde el punto de vista molecular), y es empleado para reproducir el comportamiento reológico de sistemas viscoelásticos que exhiben además un comportamiento tixotrópico (cambio de viscosidad con el tiempo), y reopéxico (variación de la viscosidad con el aumento del esfuerzo cortante) bajo flujo cortante simple (Fredrickson, F., 1970 y Bautista, F., et. al., 1997).

En forma tensorial, este modelo se define por el siguiente par de ecuaciones (Herrera, E., et. al., 2000), (Ecuaciones (20) y (21)):

$$\underline{\underline{\tau}} + \frac{1}{G_0} \varphi \hat{\underline{\underline{\tau}}} = \frac{2D}{\varphi} \underline{\underline{\underline{\underline{\tau}}}} \quad (20)$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{(\varphi_0 - \varphi)}{\lambda} + k(\varphi_\infty - \varphi)\underline{\underline{\tau}}: \underline{\underline{D}} \quad (21)$$

El término  $\underline{\underline{\tau}}: \underline{\underline{D}}$  es el trabajo (disipación viscosa) que se tiene que aplicar al sistema para inducir modificaciones a la estructura molecular,  $k$  es una constante que está relacionado con el esfuerzo crítico de la modificación estructural (Bautista, F., 1999),  $\lambda$  es el tiempo característico necesario para la construcción estructural. Se puede hacer una analogía de la cinética estructural con una cinética química, los “reactivos” son las estructuras intactas, la propiedad directamente relacionada con la estructura es la  $\eta$ , los “productos” son las estructuras destruidas y el “catalizador” es el flujo, en este caso se trata de una cinética de primer orden. Una representación esquemática del rompimiento y formación estructural en un proceso de biolixiviación como el de las pulpas minerales, se propone esquemáticamente en la Figura 3.2.



**Figura 3.2.** Representación esquemática del rompimiento y formación estructural en un sistema.

Donde,

$\underline{\underline{\tau}}$  es el tensor de esfuerzos.

$G_0$  es el módulo elástico.

$\underline{v}$  es el vector (tensor de primer orden) de velocidades.

$\hat{\underline{\underline{\tau}}}$  es la derivada co-deformacional del tensor de esfuerzos, (Ecuación (22)):

$$\hat{\underline{\underline{\tau}}} = \frac{D}{Dt} \underline{\underline{\tau}} - (\nabla \underline{\underline{v}})^T \cdot \underline{\underline{\tau}} - \underline{\underline{\tau}} \cdot (\nabla \underline{\underline{v}}) \quad (22)$$

$\underline{\underline{D}}$  es el tensor de deformaciones.

$\varphi$  es la fluencia (en estado estacionario,  $\varphi = 1/\eta$ )

$\varphi_0$  es la fluencia a bajas deformaciones (en estado estacionario,  $\varphi_0 = 1/\eta_0$ )

$\varphi_\infty$  es la fluencia a altas deformaciones (en estado estacionario,  $\varphi_\infty = 1/\eta_\infty$ )

$\lambda$  y  $k$  son escalares asociados a la ruptura y formación estructural.

En flujo de corte simple, el modelo BMP se representa como (Caram, Y., et. al., 2005), (Ecuaciones (23) y (24)):

$$\tau_{12} + \frac{1}{G_0 \varphi} \hat{\tau}_{12} = \frac{\dot{\gamma}_{12}}{\varphi} \quad (23)$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{(\varphi_0 - \varphi)}{\lambda} + k(\varphi_\infty - \varphi)\tau_{12}\dot{\gamma}_{12} \quad (24)$$

En estado estacionario  $\frac{d\tau_{12}}{dt} = 0$ ,  $\frac{d}{dt} \left( \frac{1}{\eta} \right) = 0$ , y en la zona de viscoelasticidad lineal la derivada co-deformacional de esfuerzos se anula (Ecuación (22)), y por lo tanto de la Ecuación (23) y (24) se obtienen las Ecuaciones ((25) y (26)):

$$\tau_{12} = \eta \dot{\gamma}_{12} \quad (25)$$

$$0 = \frac{(\varphi_0 - \varphi)}{\lambda} + k(\varphi_\infty - \varphi)\tau_{12}\dot{\gamma}_{12} \quad (26)$$

Reemplazando (25) en (26), tenemos la Ecuación (27):

$$0 = \frac{\left( \frac{1}{\eta_0} - \frac{1}{\eta} \right)}{\lambda} + k \left( \frac{1}{\eta_\infty} - \frac{1}{\eta} \right) \eta \dot{\gamma}_{12}^2 \quad (27)$$

Haciendo  $\beta = k\lambda$ , (27) se expresa mediante la Ecuación (28):

$$0 = \frac{1}{\eta_0} - \frac{1}{\eta} + \beta \left( \frac{1}{\eta_\infty} - \frac{1}{\eta} \right) \eta \dot{\gamma}_{12}^2 \quad (28)$$

Multiplicando por  $\eta$ , (28) queda como la Ecuación (29):

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 + \beta \left( \frac{1}{\eta_\infty} - \frac{1}{\eta} \right) \eta^2 \dot{\gamma}_{12}^2 = 0 \quad (29)$$

Reordenando (29), se obtiene la Ecuación (30):

$$\frac{\beta \dot{\gamma}_{12}^2}{\eta_\infty} \eta^2 - \left( \beta \dot{\gamma}_{12}^2 - \frac{1}{\eta_0} \right) \eta - 1 = 0 \quad (30)$$

Resolviendo la ecuación cuadrática para  $\eta$  de (30), y tomando la raíz positiva y multiplicando por  $\frac{\eta_0}{\eta_0}$ , finalmente tenemos la Ecuación (31):

$$\eta(\dot{\gamma}_{12}) = \frac{\eta_0 \beta \dot{\gamma}_{12}^2 - 1 + \sqrt{(\beta \eta_0 \dot{\gamma}_{12}^2 - 1)^2 + 4 \eta_0 \beta \left( \frac{\eta_0}{\eta_\infty} \right) \dot{\gamma}_{12}^2}}{2 \beta \left( \frac{\eta_0}{\eta_\infty} \right) \dot{\gamma}_{12}^2} \quad (31)$$

Fredrickson demostró que, cuando  $\frac{1}{\varphi_0}$  tiende a infinito, el material se comporta como un fluido de Bingham (con un esfuerzo cortante umbral), cuando  $\eta_0 = \eta_\infty$ , el fluido es Newtoniano, y cuando  $0 < \eta_\infty < \eta_0$ , el fluido es adelgazante y muestra una viscosidad “newtoniana” constante igual a  $\eta_0$  a bajas rapidez de deformaciones, otra viscosidad constante igual a  $\eta_\infty$  a altas rapidez de deformaciones.

La viscosidad total del sistema puede expresarse como la suma de pequeñas contribuciones de viscosidad, es decir el principio de superposición (Moreno, L., et. al., 2015), (Ecuación (32)):

$$\eta(\dot{\gamma}_{12}) = \sum_{i=1}^N \eta_i(\dot{\gamma}_{12}) \quad (32)$$

Donde,  $N$  es la cantidad de modos o de contribuciones.

Finalmente, el modelo BMP se puede expresar en forma multimodal de la siguiente manera, (Ecuación (33)):

$$\eta(\dot{\gamma}_{12}) = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\eta_{0i}\beta_i\dot{\gamma}_{12}^2 - 1 + \sqrt{(\beta_i\eta_{0i}\dot{\gamma}_{12}^2 - 1)^2 + 4\eta_{0i}\beta_i\left(\frac{\eta_{0i}}{\eta_{\infty i}}\right)\dot{\gamma}_{12}^2}}{2\beta_i\left(\frac{\eta_{0i}}{\eta_{\infty i}}\right)\dot{\gamma}_{12}^2} \right] \quad (33)$$

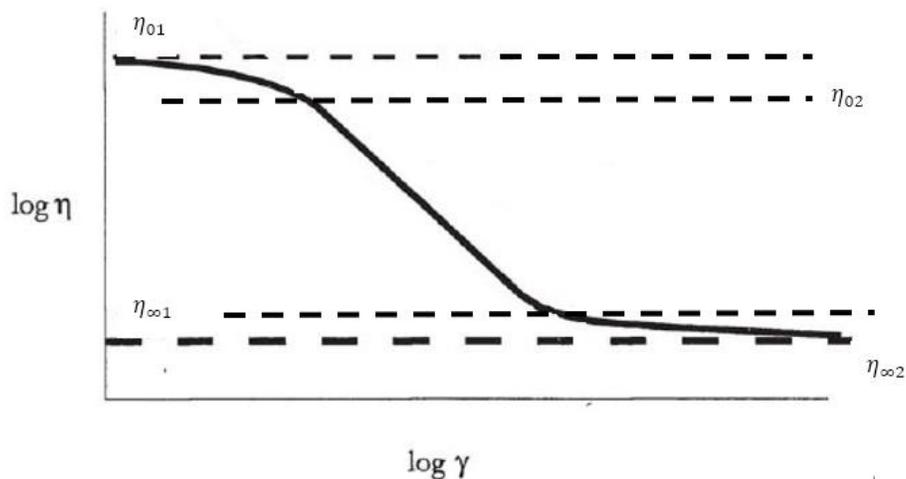
De manera análoga, (Ecuaciones (34), (35) y (36)):

$$\beta = \sum_{i=1}^N \beta_i \quad (34)$$

$$\eta_0 = \sum_{i=1}^N \eta_{0i} \quad (35)$$

$$\eta_{\infty} = \sum_{i=1}^N \eta_{\infty i} \quad (36)$$

La Ecuación (33), es útil cuando las curvas de viscosidad exhiben un cambio de pendiente como se puede observar en la Figura 3.3, y para cada punto de inflexión puede emplearse un modo.



**Figura 3.3.** El uso de 2 modos colocados en el punto de inflexión en la curva de viscosidad.

### 3.5.2. Flujo en cizalla oscilatoria

Las pruebas de flujo oscilatorio son importantes para el estudio del comportamiento viscoelástico lineal de un gran número de materiales, incluyendo semi-sólidos como las pulpas minerales. Estas pruebas tienen gran variedad de aplicaciones, como en la evaluación de la fuerza de geles, monitoreo de la gelatinización del almidón, observación de la coagulación o desnaturalización proteica, evaluación sensorial, así como la estabilidad de productos en el almacenamiento (Nuñez., M., 2001).

#### 3.5.2.1. Viscoelasticidad lineal

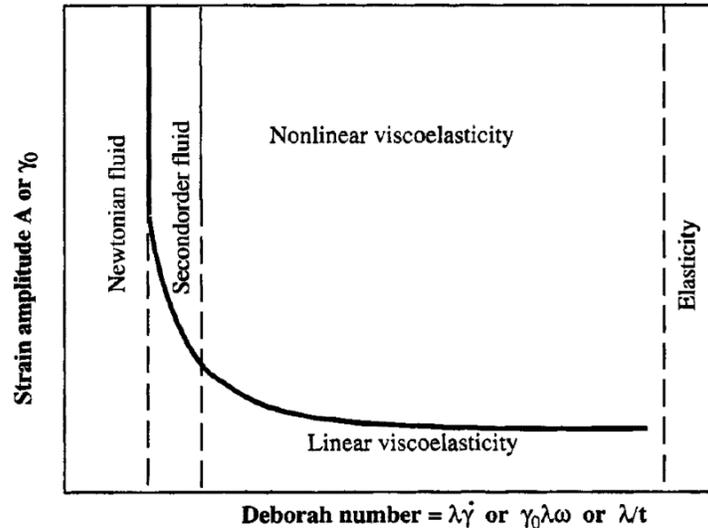
Los materiales viscoelásticos exhiben propiedades elásticas y viscosas simultáneamente, y la preponderancia de una u otra puede ser medida por medio de una constante de tiempo característica del material, relativa a un tiempo característico de observación. La relación entre el tiempo del material y el tiempo característico de observación se denomina número de Deborah, (Ecuación (37)):

$$D_e = \frac{\lambda_0}{t_{obs}} \quad (37)$$

Para un  $D_e \ll 1$  se obtendrá el comportamiento de un fluido viscoso.

Por otro lado, si  $D_e \gg 1$  el comportamiento resultante será el de un sólido elástico.

Si  $D_e \approx 1$  representará el comportamiento de un fluido viscoelástico (ver Figura 3.4).



**Figura 3.4.** Esquema que muestra el comportamiento de los fluidos viscoelásticos en los límites de bajas deformaciones, bajas amplitudes de deformación y altas deformaciones (Mocowsko, C., 1994).

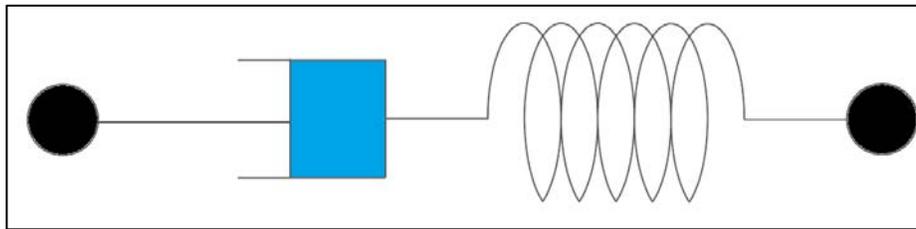
En las pruebas oscilatorias de baja amplitud de deformación, la muestra se somete a un movimiento que varía armónicamente con el tiempo (movimiento oscilatorio), y sólo se pueden aplicar deformaciones pequeñas para no exceder el intervalo de viscoelasticidad lineal (Mocowsko, C., 1994).

### 3.5.2.2. Ecuaciones constitutivas de viscoelasticidad lineal

Un material viscoelástico lineal general es un material para el cual existe una relación lineal entre la tensión sus derivadas y la deformación y sus derivadas (Malkin, A., 1994). En el caso unidimensional la relación más general posible de un material viscoelástico lineal está representado por la Ecuación (38):

$$\tau + A \frac{\partial \tau}{\partial t} + \dots + A^n \frac{\partial \tau^n}{\partial^n t} = \varepsilon + B \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \dots + B^n \frac{\partial \varepsilon^n}{\partial^n t} \quad (38)$$

Existen diversos modelos constitutivos para materiales viscoelásticos lineales. Esos modelos incluyen, por ejemplo, el modelo de Maxwell, el modelo de Jeffreys, y el modelo del sólido viscoelástico lineal que combina los dos modelos anteriores. Todos estos modelos descomponen la tensión y deformación en dos contribuciones (principio de superposición), uno que representa los efectos elásticos y otro que representan los efectos viscosos. Estos se pueden representar por medio de elementos mecánicos (resortes y amortiguadores). Cada uno de estos modelos difiere en la disposición de los resortes y amortiguadores (ver Figura 3.5) (Pal, R., 2007).



**Figura 3.5.** Se ilustra el Modelo de Maxwell en términos de un pistón y un resorte, donde el pistón describe la parte viscosa (disipativa) y el resorte la parte elástica (recuperación).

- **Modelo de Maxwell.**

El modelo de Maxwell (Figura 3.5), se puede describir como la suma de una contribución viscosa y otra elástica que está asociada con la recuperación (Pal, R., 2007), (Ecuación (39)):

$$\underline{\underline{\gamma}} = \underline{\underline{\gamma}}_{Newton} + \underline{\underline{\gamma}}_{Hooke} \quad (39)$$

Derivando con respecto al tiempo la deformación total, se tiene lo siguiente (Ecuación (40)):

$$\underline{\dot{\gamma}} = \underline{\dot{\gamma}}_{Newton} + \underline{\dot{\gamma}}_{Hooke} \quad (40)$$

La contribución de Newton (Ley de viscosidad de Newton) y de Hooke (Ley de Hooke) se sustituye en la expresión anterior (Ecuación (41)):

$$\underline{\dot{\gamma}} = \underline{\dot{\gamma}}_{Newton} + \underline{\dot{\gamma}}_{Hooke} = \frac{1}{\eta_0} \underline{\tau} + \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{G_0} \underline{\tau} \right) = \frac{1}{\eta_0} \underline{\tau} + \frac{1}{G_0} \frac{\partial \underline{\tau}}{\partial t} \quad (41)$$

Multiplicando la Ecuación (41) por la viscosidad newtoniana, se obtiene (Ecuación (42)):

$$\eta_0 \underline{\dot{\gamma}} = \underline{\tau} + \frac{\eta_0}{G_0} \frac{\partial \underline{\tau}}{\partial t} = \left( 1 + \frac{\eta_0}{G_0} \frac{\partial}{\partial t} \right) \underline{\tau} \quad (42)$$

Si se define el tiempo de relajación de Maxwell, como  $\lambda_0 = \frac{\eta_0}{G_0}$  (no confundir con el tiempo de construcción ( $\lambda$ ) en el modelo BMP), la expresión anterior toma la forma de la Ecuación (43):

$$\eta_0 \underline{\dot{\gamma}} = \left( 1 + \lambda_0 \frac{\partial}{\partial t} \right) \underline{\tau} \quad (43)$$

Finalmente, si el tensor que describe la evolución de la deformación  $\underline{\dot{\gamma}}$  se expresa en términos del tensor rapidez de deformación, i.e.  $\underline{\dot{\gamma}} = 2\underline{D}$ , se obtiene la siguiente Ecuación, (44)

$$\underline{\tau} + \lambda_0 \frac{\partial \underline{\tau}}{\partial t} = \left( 1 + \lambda_0 \frac{\partial}{\partial t} \right) \underline{\tau} = 2\eta_0 \underline{D} \quad (44)$$

El modelo de Maxwell predice que la tensión decaerá exponencialmente con el tiempo en relajamiento de esfuerzos, lo cual se ajusta bastante bien a lo observado experimentalmente para muchos materiales. Sin embargo, una limitación importante

es que no predice el comportamiento de deformación lenta bajo esfuerzo constante (“creep”) ya que en este caso predice un aumento lineal de la deformación con el tiempo. Las principales aplicaciones de este modelo son en la modelización de los polímeros termoplásticos cerca de su temperatura de fusión, la de hormigón fresco y la de numerosos metales cerca de su punto de fusión (Pal. R., 2007).

- **Modelo de Jeffreys**

El segundo modelo de Jeffreys puede considerarse como la suma de un esfuerzo asociado al solvente y otro al polímero (Phan – Thien, N., 2013), (Ecuación (45)):

$$\underline{\underline{\tau}} = \underline{\underline{\tau}}_s + \underline{\underline{\tau}}_p = 2\eta_s \underline{\underline{D}} + \frac{2\eta_p \underline{\underline{D}}}{1 + \lambda_p \frac{\partial}{\partial t}} \quad (45)$$

Si se define el siguiente operador temporal  $O(t)$  asociado al Modelo de Maxwell, (Ecuación (46)):

$$O(t) = 1 + \lambda_p \frac{\partial}{\partial t} \quad (46)$$

Aplicando el operador temporal de la Ecuación (46) en (45), se obtiene lo siguiente Ecuación, (47):

$$\left(1 + \lambda_p \frac{\partial}{\partial t}\right) \underline{\underline{\tau}} = \left(1 + \lambda_p \frac{\partial}{\partial t}\right) 2\eta_p \underline{\underline{D}} + 2\eta_p \underline{\underline{D}} \quad (47)$$

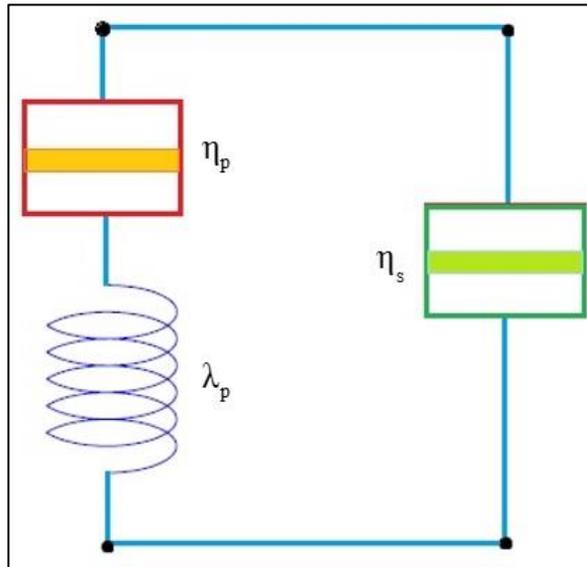
Desarrollando la Ecuación (47), y factorizando, se obtiene la siguiente expresión, (Ecuación (48)):

$$\left(1 + \lambda_p \frac{\partial}{\partial t}\right) \underline{\underline{\tau}} = 2(\eta_s + \eta_p) \left(1 + \left(\frac{\eta_s}{\eta_s + \eta_p}\right) \lambda_p \frac{\partial}{\partial t}\right) \underline{\underline{D}} \quad (48)$$

Finalmente se tiene la Ecuación (49):

$$\left(1 + \lambda_0 \frac{\partial}{\partial t}\right) \underline{\underline{\tau}} = 2\eta_0 \left(1 + \lambda_{JP} \frac{\partial}{\partial t}\right) \underline{\underline{D}} \quad (49)$$

Este modelo contiene tres propiedades materiales las cuales son dos tiempos característicos y una viscosidad a bajo corte  $\{\eta_0, \lambda_p, \lambda_{JP}\}$ . La ecuación (49) es frecuentemente utilizada en la descripción de polímeros de peso molecular bajo. Esta ecuación constitutiva se reduce al modelo Newtoniano cuando el tiempo de Maxwell y Jeffrey tiende a cero, i.e.  $\{\lambda_p = \lambda_{JP} = 0\}$ , al modelo de Maxwell cuando  $\{\lambda_{JP} = 0\}$ , al modelo de Hooke cuando el frente de velocidades es homogéneo, es decir, a baja rapidez de deformación, i.e.  $\dot{\gamma}_{12} \cong 0$  (Ver Figura 2.6).



**Figura 3.6.** Muestra un elemento acoplado en serie de un solvente y un polímero, el cual se puede describir en término de un modelo de Maxwell.

Los modelos discutidos en esta sección, nos permite establecer las diferencias de los modelos inelásticos no Newtonianos más comunes de la literatura científica. Por

otra parte, los fluidos no Newtonianos presentan un reto en la descripción de sistemas de reología compleja.

### 3.5.2.3. Criterio de Winter – Chambon (Punto gel)

Se considera como punto gel a la transición del estado líquido al estado sólido, por ejemplo, en sistemas donde existen cadenas poliméricas este fenómeno es llamado gelación. Muchos procesos contribuyen a esta transición, además de los enlaces intermoleculares (cómo los entrelazamientos químicos en los polímeros), también la transición vítrea, la separación de fases y la cristalización (Winter H., Chambon, F., 1986). El criterio de Winter – Chambon consiste en que el punto gel es identificado como en el instante de tiempo cuando los módulos viscoso y elástico tienen una dependencia idéntica con la frecuencia, mostrando que,  $G', G'' \sim \omega^{1/2}$  o más general  $G', G'' \sim \omega^n$ . El exponente  $n$  es llamado “exponente de relajación” y es un parámetro microestructural. En el caso de que  $n > 0.5$  el punto gel ocurre antes del cruce donde  $G' = G''$ . Si  $n < 0.5$  el punto gel ocurre en  $G' = G''$ . La relación anterior implica que, la tangente de pérdidas ( $\tan \delta = G''/G'$ ) es independiente de la frecuencia en el punto gel (Chiou, B, et. al., 2001), tal como se expresa en la Ecuación (50):

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} = \tan\left(\frac{n\pi}{2}\right) \quad (50)$$

Por otro lado, el punto gel también está asociado a un cambio en la pendiente previa al punto de cruce de los módulos viscoelásticos  $G'$  y  $G''$ . Se ha reportado que el comportamiento de la relajación de esfuerzos de una cadena polimérica en el punto gel, sigue la ley de potencia (Ecuación (51)):

$$G(t) = S\omega^n \quad (51)$$

donde S es la fuerza de punto gel y depende de la flexibilidad de las cadenas poliméricas y entrelazamientos (enlaces intermoleculares),  $G(t) = G'(\omega) = G''(\omega)$ . El exponente de relajación  $n$ , puede tener valores en el rango de  $0 < n < 1$ , y está relacionado con la geometría de los cúmulos existentes en el punto gel (Raghavan, S., 1996). La pendiente de los datos durante la transición del estado líquido al estado sólido es el valor del exponente de relajación, tomando en cuenta que  $G''(\omega) \gg G'(\omega)$  y linealizando la Ecuación (51), la pendiente toma el valor de la Ecuación (52):

$$n = \frac{\log G''_2 - \log G''_1}{\log \omega_2 - \log \omega_1} \quad (52)$$

Se necesitan dos puntos para calcular un exponente de relajación.

De la ecuación (51) y en el punto donde  $G'(\omega) = G''(\omega) = G(t)$ , se puede escribir la Ecuación (53):

$$S = \frac{G(t)}{\omega^n} \quad (53)$$

En base a lo anterior, en este trabajo se presenta el modelado de la respuesta reológica de pulpas de mineral a diferentes tiempos de procesos a nivel industrial para la recuperación de plata mediante biolixiviación y cianuración. Los parámetros de los diferentes modelos reológicos empleados dan una descripción a nivel macroestructural para la optimización de cada uno de estos procesos.

#### 4. Desarrollo experimental

##### 4.1. Material, equipo y reactivos

Material	Equipo	Reactivos
5 vasos de precipitado de 250 mL	Reómetro modelo AR-G2 (Lab Companio)	Agua destilada
1 pipeta dispensadora de volumen variable	Sistema de control de temperatura RW-0525G (Lab Companio)	Muestra de pulpa mineral
1 agitador de vidrio		
1 espátula		
1 piseta		
1 geometría reométrica tipo <i>vane</i>		

**Tabla 4.1.** Tabla de material equipo y reactivos.

##### 4.2. Preparación de las pulpas de mineral

Las pulpas de mineral fueron proporcionadas directamente del proceso en planta (First Majestic, Durango, México). Las pulpas de mineral fueron tomadas a diferentes tiempos de proceso a escala industrial, para la recuperación de plata mediante biolixiviación y cianuración (0, 24, 48, 72 y 96 h) a una temperatura controlada de 25 °C. Las muestras proporcionadas para cada proceso, se caracterizaron reológicamente en el Laboratorio del Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM.

##### 4.3. Pruebas reológicas

Las pruebas empleadas para la caracterización reológica de las pulpas de mineral, fueron:

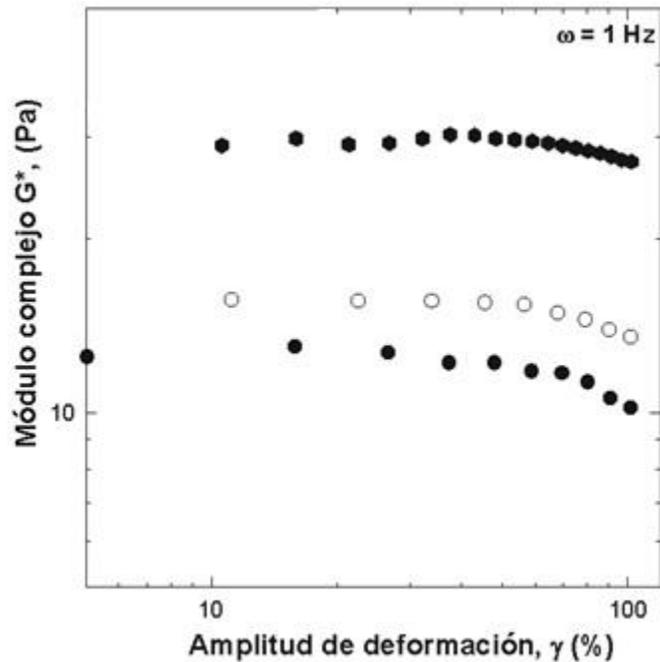
- Flujo de cizalla simple
- Flujo de cizalla oscilatoria

#### **4.3.1. Reometrías en flujo bajo la cizalla simple**

Las pruebas reológicas se efectuaron en un Reómetro AR - G2 de esfuerzo controlado y con un sistema de control de temperatura (Lab Companio, RW-0525G) a 25 °C. La geometría empleada fue la de paletas tipo *Vane* en la caracterización reométrica de las pulpas. La ventana de observación fue de 0.1 a 300 s<sup>-1</sup> en flujo de cizalla simple ( $\dot{\gamma}$ ). Los datos de viscosidad obtenidos son representados por diversos modelos matemáticos. Todas las pruebas reométricas se realizaron al menos por duplicado.

#### **4.3.2. Reometrías en flujo de cizalla oscilatorio (zona de viscoelasticidad lineal)**

En el caso de los estudios de flujo oscilatorio, las pruebas previas de barrido de deformación mostraron para cada muestra el intervalo de la región de viscoelasticidad lineal ( $\gamma$ ). De esta manera, para las pulpas de mineral se realizó un barrido de deformación la zona de viscoelasticidad lineal, la cual fue fija de 30%, tal como se aprecia en la Figura 4.1. Finalmente, se estimaron las propiedades viscoelásticas siguiendo la evolución de los módulos viscoelásticos ( $G'$ ,  $G''$  y  $\delta$ ) respecto a la frecuencia, ( $\omega$ ). El intervalo de deformaciones al cual la señal fue reproducible fue en un intervalo de barrido de frecuencia ( $\omega$ ) fue de 0.1 – 100 ( $\frac{rad}{s}$ ).



**Figura 4.1.** Barridos de deformación para las pulpas minerales a 25 °C y 1 Hz.

Los datos experimentales de las muestras se obtuvieron tanto en flujo en cizalla simple y oscilatoria, en una geometría *vane* acoplada a un reómetro de esfuerzo controlado (Modelo AR-G2 marca TA Instruments). Las muestras fueron tomadas de un proceso de biolixiviación y cianuración, y se obtuvieron las curvas de viscosidad  $\eta$  en función de la rapidez de deformación  $\dot{\gamma}$  en un intervalo de 0.1 a  $100 \text{ s}^{-1}$ . Además, se obtuvieron las curvas de  $G'$  y  $G''$  en función de la frecuencia  $\omega$  en un intervalo de 0.1 a  $100 \left(\frac{\text{rad}}{\text{s}}\right)$ , como se mencionó previamente. Finalmente, se empleó el criterio de Winter – Chambon para estimar el punto gel a cada tiempo de proceso en pruebas de viscoelasticidad lineal.

#### **4.4. Modelado matemático de los datos experimentales**

Los datos experimentales previamente obtenidos en ambos procesos a diferentes tiempos, se modelaron empleando diferentes ecuaciones constitutivas descritas previamente, se incorporaron a un algoritmo matemático desarrollado en este trabajo de tesis, y se resolvieron cada uno de los modelos mediante el software matemático *Wolfram Mathematica* (versión 10.0.0).

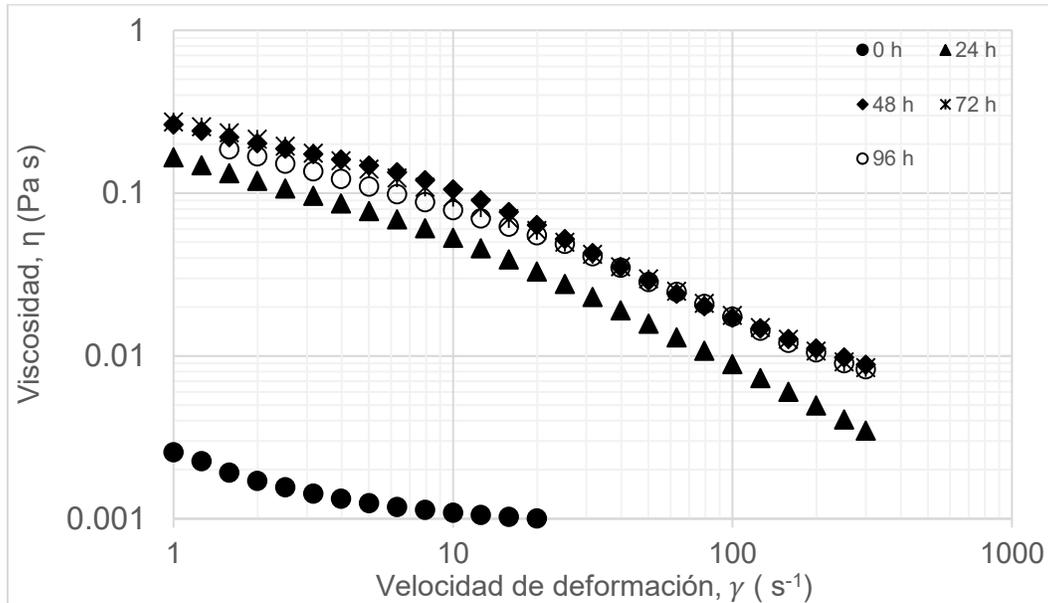
### **5. Resultados**

#### **5.1. Resultados reológicos del proceso de biolixiviación**

##### **5.1.1. Flujo en cizalla simple**

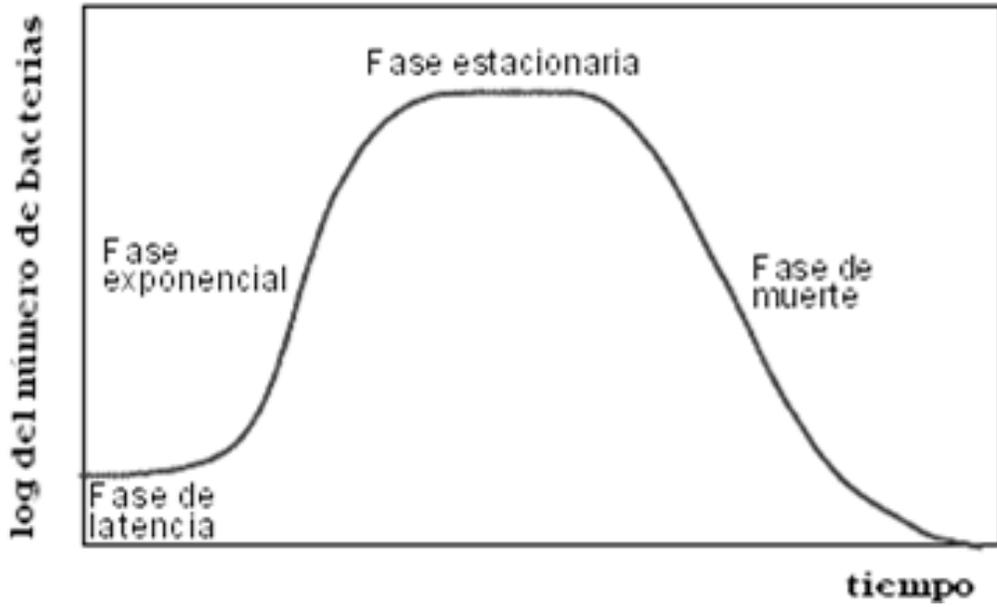
Las curvas de viscosidad al flujo a la cizalla simple de las pulpas minerales se muestran a diferentes tiempos del proceso (Figura 5.1). A un tiempo de 0 horas se presentan valores cercanos a la  $\eta$  del agua ( $0.001 Pa s$ ) debido a una aparente sedimentación de los sólidos presentes en la pulpa (Mingzhao, H., 2004). A las 24 h se aprecia un aumento de la  $\eta$ , lo cual se debe a la reproducción de las bacterias en el medio y en consecuencia la presencia de exopolisacáridos aumenta. Continuando con la cinética de biolixiviación, la evolución de la  $\eta$  después de 48 h confluye en un máximo de viscosidad a este tiempo en el proceso de biolixiviación. A las 72 h el valor de  $\eta$  es muy similar al que tiene a las 48 h (Figura 5.1). En este punto no se presenta un aparente crecimiento bacteriano, y comienza la etapa de muerte bacteriana, es decir, todo el manganeso contenido en la muestra ha sido consumido, y en consecuencia la plata ha sido expuesta. Finalmente, a las 96 h se muestra un descenso del valor de  $\eta$  con respecto al que tiene a las 72 h de biolixiviación. En este tiempo se supone que las bacterias se han quedado sin

sustrato, es decir, sin recursos para sobrevivir, y se encuentra en la fase de declive (muerte bacteriana) por lo que la viscosidad disminuye, tal como se aprecia en la Figura 5.1 y 5.3.

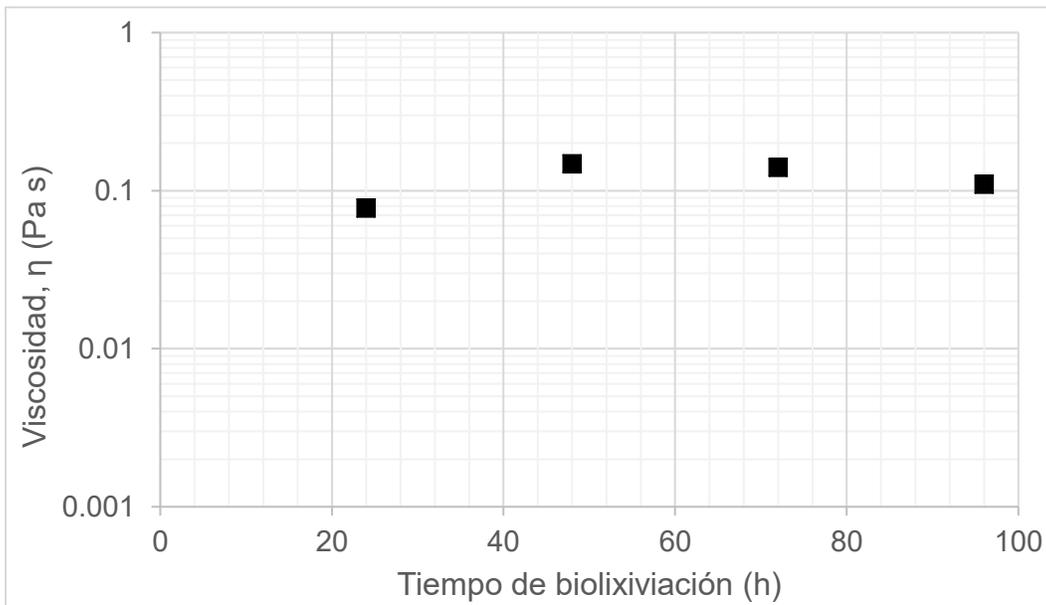


**Figura 5.1.** Comparación de todos los tiempos de biolixiviación.

De acuerdo a lo reportado en la literatura, la Figura 5.2 presenta una curva de crecimiento bacteriano (Harvey, R., et. al., 2008), esto para fines de comparación al observado en la Figura 5.3, a una velocidad de corte fija de  $5 s^{-1}$ . Cabe hacer notar que, la fase de crecimiento bacteriano, se da entre las 0 y 48 h en el proceso de biolixiviación, la fase estacionaria se da entre las 48 y 72 h, y finalmente la fase de declive entre los 72 y 96 h. El máximo valor de  $\eta$  se presenta a las 48 h de biolixiviación, por lo tanto, es el tiempo óptimo del proceso de biolixiviación en estudio, lo cual se corrobora más adelante con el modelado y los parámetros empleados de las ecuaciones constitutivas.



**Figura 5.2.** Curva de crecimiento bacteriano. El logaritmo del número de bacterias en función del tiempo (Harvey, R., et. al., 2008).



**Figura 5.3.** Viscosidad en función del tiempo de biolixiviación a una rapidez de deformación de  $5 \text{ s}^{-1}$ .

### 5.1.2. Modelado reológico en flujo a la cizalla simple

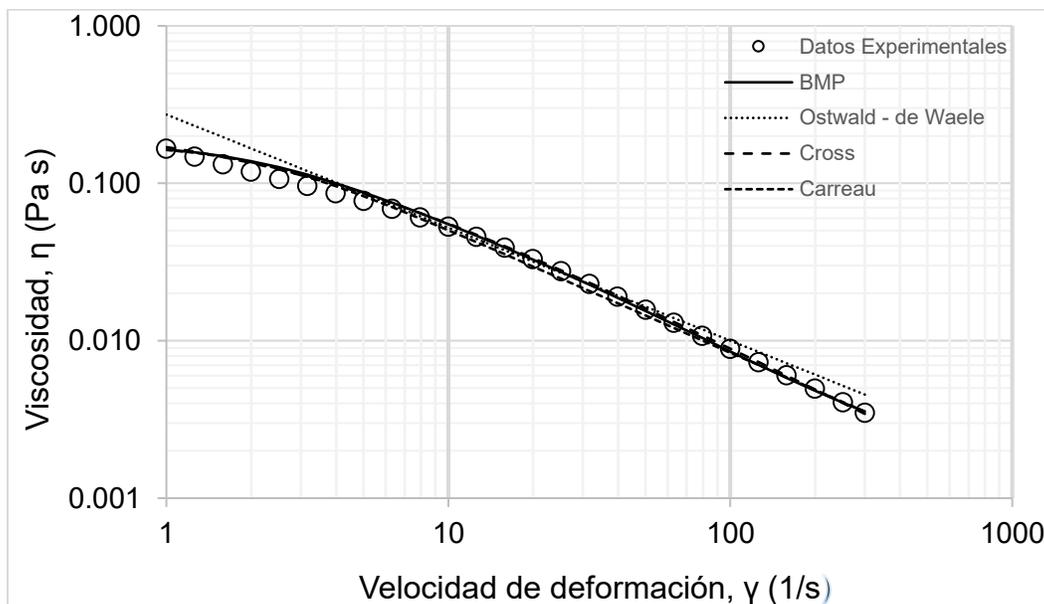
La Tabla 5.1 muestra los valores de los parámetros a 0 h de biolixiviación, el valor del parámetro  $m = 0.002 \text{ Pa s}^n$  del modelo de Ostwald – de Waele, es un índice de fluidez baja, es decir las pulpas minerales fluyen con mucha facilidad además de ser un fluido adelgazante ( $n = 0.71$ ). Por otro lado, los valores de los parámetros del modelo de Cross muestran una  $\eta_0 = 0.00437 \text{ Pa s}$ , es decir, cuatro veces mayor a la viscosidad del agua. Existe una relación entre los valores de los parámetros del modelo de Cross y el modelo de Carreau, por lo que en este último  $\eta_0 = 0.00348 \text{ Pa s}$  es ligeramente menor (Tabla 5.1).

Finalmente, el modelo BMP el valor de  $\beta = 98.1 \left( \frac{\text{s}}{\text{Pa}} \right)$ , nos indica el desplazamiento de la cinética de la destrucción y construcción estructural del material (Bautista, F., et. al., 1999), es decir, un valor alto de  $\beta$  implica que la cinética estructural se desplaza hacia los reactivos (estructura sin destruir), porque  $\lambda$  toma valores muy pequeños (las macroestructuras se forman más rápido de lo que se destruyen). El valor de  $\eta$  disminuye muy poco conforme  $\dot{\gamma}$  aumenta, lo que implica que la constante de construcción  $\left( \frac{1}{\lambda} \right)$  es mayor que la de destrucción  $\kappa$ , el tiempo de construcción  $\lambda$  como consecuencia es muy pequeño. En términos físicos, los cúmulos existentes en las pulpas minerales a este tiempo de biolixiviación se re-construyen y no son fácilmente destruidos por la acción del flujo.

	<b>m (Pa s<sup>n</sup>)</b>	<b>n</b>	-	-
<b>Ostwald – de Waele</b>	0.002	0.71	-	-
	<b><math>\eta_0</math> (Pa s)</b>	<b><math>\eta_\infty</math> (Pa s)</b>	<b>t</b>	<b>n</b>
<b>Cross</b>	0.00437	0.00103	1.15	1.62
	<b><math>\eta_0</math> (Pa s)</b>	<b><math>\eta_\infty</math> (Pa s)</b>	<b>g</b>	<b>h</b>
<b>Carreau</b>	0.00348	0.00103	1.123	1.62
	<b><math>\eta_0</math> (Pa s)</b>	<b><math>\eta_\infty</math> (Pa s)</b>	<b><math>\beta</math> (s/Pa)</b>	-
<b>BMP</b>	0.00424	0.00099	98.1	-

**Tabla 5.1.** Parámetros del modelado de los datos experimentales a 0 horas de biolixiviación.

Los datos reométricos a las 24 h del proceso de biolixiviación se presentan en la Figura 5.4, junto con las líneas continuas de los diferentes modelos, el modelo de Cross presenta a simple vista un mejor ajuste respecto a los datos experimentales.



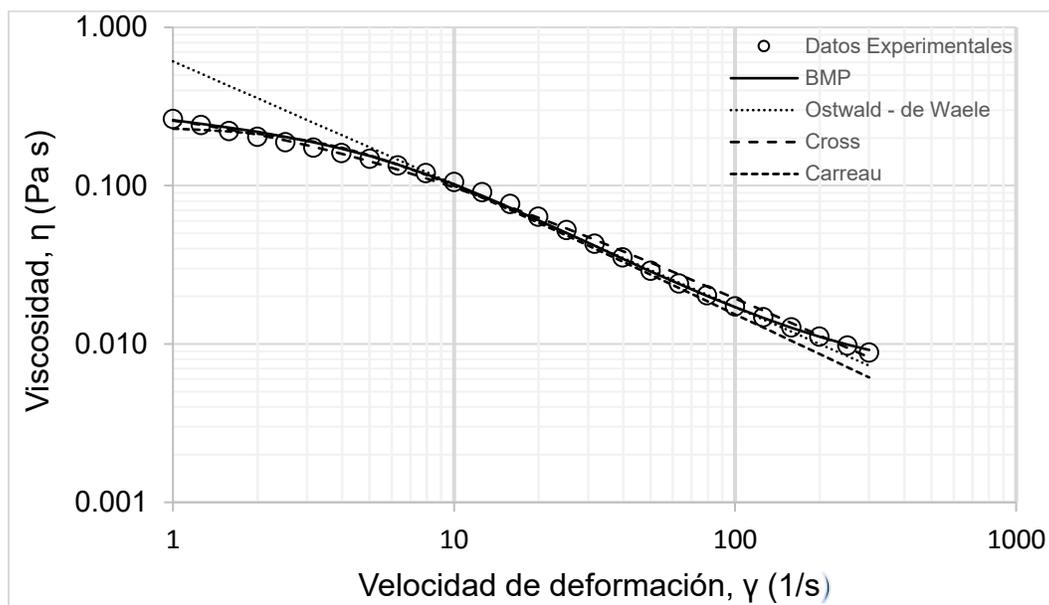
**Figura 5.4.** Modelado de datos experimentales a 24 horas de biolixiviación.

Es obvio que, para estos datos experimentales a este tiempo, el modelo de Ostwald – de Waele no se ajusta a bajas velocidades de corte (Figura 5.4). El valor del parámetro  $m = 0.2734 \text{ Pa s}^n$  del modelo de Ostwald – de Waele muestra un valor de fluidez mucho mayor al de la Tabla 5.1, es decir, las pulpas minerales fluyen con mayor dificultad a este tiempo de biolixiviación, el valor de  $n = 0.282$  muestra que a este tiempo las pulpas minerales siguen comportándose como un fluido no Newtoniano del tipo adelgazante al flujo ( $n < 1$ ). Para el modelo de Cross, se reporta un valor de  $\eta_0 = 0.244 \text{ Pa s}$  mayor en comparación con la Tabla 5.1. Por otro lado, el modelo de Carreau contiene un valor  $\eta_0 = 0.177 \text{ Pa s}$ , el cual es mayor al reportado en la Tabla 5.1. En el modelo BMP, el valor de  $\eta_0 = 0.17816 \text{ Pa s}$  indica un aumento de la viscosidad en las pulpas minerales a este tiempo de proceso. El valor de  $\beta = 0.00673 \left(\frac{\text{s}}{\text{Pa}}\right)$  es mucho menor al reportado en la Tabla 5.1 ( $\beta_{24h} \ll \beta_{0h}$ ), lo que implica que las macroestructuras formadas en las pulpas minerales (cúmulos) aumentan de tamaño, que también implica un aumento de  $\eta$ , ya que podemos inferir la existencia de exopolisacáridos en las pulpas, además, la cinética estructural se desplaza hacia los productos (macroestructura destruida), porque hay una caída de la viscosidad bastante pronunciada conforme  $\dot{\gamma}$  aumenta. Debido a esto, la constante de destrucción estructural  $k$  es mayor que la de construcción estructural, matemáticamente  $k \gg \left(\frac{1}{\lambda}\right)$ , y esto implica que, el valor del tiempo de construcción ( $\lambda$ ) aumentó drásticamente. Los cúmulos formados en las pulpas minerales toman un mayor tiempo para formarse, pero son destruidos rápidamente por la acción del flujo, lo que induce la caída abrupta de  $\eta$  conforme aumenta  $\dot{\gamma}$ .

<b>Ostwald – de Waele</b>	<b>m (Pa s<sup>n</sup>)</b>	<b>n</b>	-	-
	0.2734	0.282	-	-
<b>Cross</b>	<b>η<sub>0</sub> (Pa s)</b>	<b>t</b>	<b>n</b>	-
	0.244	0.395	0.89	-
<b>Carreau</b>	<b>η<sub>0</sub> (Pa s)</b>	<b>g</b>	<b>h</b>	-
	0.177	0.485	0.785	-
<b>BMP</b>	<b>η<sub>01</sub> (Pa s)</b>	<b>η<sub>02</sub> (Pa s)</b>	<b>β<sub>1</sub> (s/Pa)</b>	<b>β<sub>2</sub> (s/Pa)</b>
	0.1668	0.01136	0.00479	0.00194

**Tabla 5.2.** Parámetros del modelado de los datos experimentales a 24 horas de biolixiviación.

En la Figura 5.5, los datos experimentales a las 48 h del proceso de biolixiviación muestran que con el modelo BMP se describe mejor los datos experimentales.



**Figura 5.5.** Modelado de datos experimentales a 48 horas de biolixiviación.

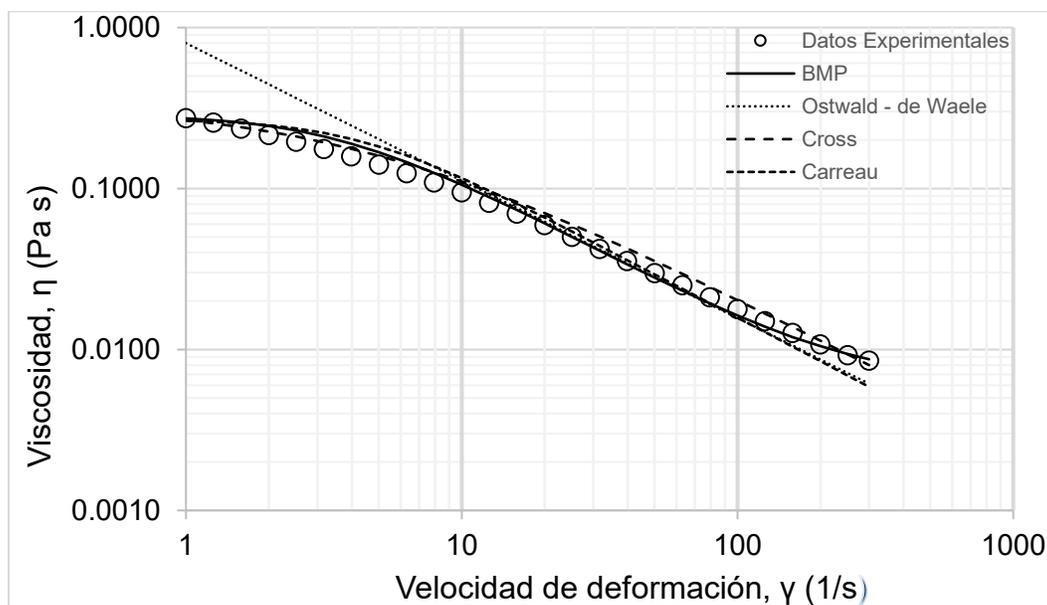
Los valores de  $m = 0.61 \text{ Pa s}^n$  del modelo de Ostwald – de Waele muestran un valor de fluidez mayor al expuesto en la Tabla 5.2 ( $m = 0.2734 \text{ Pa s}^n$ ). A este tiempo de biolixiviación las pulpas minerales fluyen con una mayor dificultad. El valor de  $n = 0.224$  corresponde al comportamiento de las pulpas típico de un fluido adelgazante ( $n < 1$ ). Sin embargo, este modelo lineal no presenta viscosidad constante ( $\eta_0$ ) a bajas velocidades de corte. El modelo de Cross reporta un valor de  $\eta_0 = 0.365 \text{ Pa s}$ , el cual es mayor en comparación al reportado en la Tabla 5.2 ( $\eta_0 = 0.244 \text{ Pa s}$ ), la  $\eta$  de las pulpas minerales aumentó, y esto se debe al probable aumento de concentración de exopolisacáridos. Finalmente, el valor de  $\eta_0 = 0.2355 \text{ Pa s}$  en el modelo de Carreau es parecido a los reportados por el modelo de Cross.

En el modelo de BMP, el valor de  $\eta_0 = 0.328 \text{ Pa s}$  reportado en la Tabla 5.3, indica un aumento de la viscosidad de las pulpas minerales, siendo, el máximo valor del proceso de biolixiviación. Este modelo describe mejor los datos a diferencia de los demás modelos empleados. El valor de  $\beta = 0.2617 \left(\frac{s}{Pa}\right)$ , por lo que  $\beta_{48h} > \beta_{24h}$ , lo que implica que la cantidad de cúmulos de mineral y bacterias ha disminuido y la reproducción de las bacterias ha cesado. La  $\eta$  disminuye notablemente conforme  $\dot{\gamma}$  aumenta, por lo que, domina el parámetro de destrucción en la cinética estructural. Las partículas aglomeradas de las pulpas minerales se destruyen más rápido, pero con una menor frecuencia en comparación con el proceso de biolixiviación a las 24 h.

<b>Ostwald – de Waele</b>	<b>m (Pa s<sup>n</sup>)</b>	<b>n</b>	-	-
	0.61	0.224	-	-
<b>Cross</b>	<b><math>\eta_0</math> (Pa s)</b>	<b>t</b>	<b>n</b>	-
	0.369	0.16	1.16	-
<b>Carreau</b>	<b><math>\eta_0</math> (Pa s)</b>	<b>g</b>	<b>h</b>	-
	0.2355	0.2606	0.8364	-
<b>BMP</b>	<b><math>\eta_{01}</math> (Pa s)</b>	<b><math>\eta_{02}</math> (Pa s)</b>	<b><math>\beta_1</math> (s/Pa)</b>	<b><math>\beta_2</math> (s/Pa)</b>
	0.146	0.182	0.26	0.0017

**Tabla 5.3.** Parámetros del modelado de los datos experimentales a 48 horas de biolixiviación.

En la Figura 5.6, se encuentran los datos experimentales junto con las predicciones de los modelos a un tiempo de proceso de 72 h. El modelo de Cross como el BMP representan adecuadamente los datos experimentales.



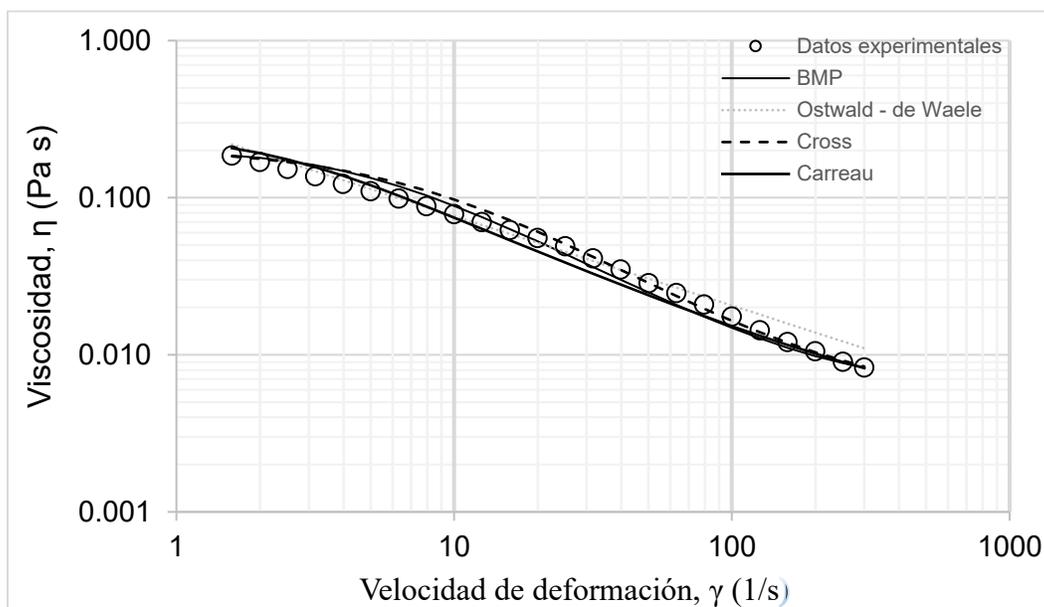
**Figura 5.6.** Modelado de datos experimentales a 72 horas de biolixiviación.

Además, los datos de los modelos se presentan en la Tabla 5.4, se observa que el modelo de Ostwald – de Waele, tiene un valor de  $m = 0.8 \text{ Pa s}^n$ , donde las pulpas de mineral fluyen con mayor dificultad. El valor de  $n = 0.146$  muestra un comportamiento de las pulpas de mineral típico de un fluido no Newtoniano del tipo adelgazante al flujo. Por otro lado, para el modelo de Cross  $\eta_0 = 0.34 \text{ Pa s}$ , es ligeramente menor al reportado en la Tabla 5.3. Los parámetros del modelo de Carreau reportados son los máximos,  $\eta_0 = 0.27 \text{ Pa s}$ . Sin embargo, al utilizar el modelo cinético BMP con un modo, el valor de  $\eta_0 = 0.285 \text{ Pa s}$  disminuye ligeramente. El valor de  $\beta = 0.004 \left( \frac{s}{Pa} \right)$  para el modelo BMP reportado en la Tabla 5.4 es menor en comparación con el de la Tabla 5.3 ( $\beta_{72h} < \beta_{48h}$ ). A este tiempo de biolixiviación todos los cúmulos de bacterias y mineral comienzan a destruirse sin acción del flujo, es decir, las bacterias comienzan a morir (fase de muerte), y los enlaces intermoleculares que unen las partículas disminuyen. En este caso el parámetro de destrucción estructural  $k$  es mayor al de construcción  $\left( \frac{1}{\lambda} \right)$ , los conglomerados de las pulpas minerales se destruyen más fácilmente debido a la disminución en cantidad de los exopolisacáridos creados por las bacterias.

<b>Ostwald – de Waele</b>	<b>m (Pa s<sup>n</sup>)</b>	<b>n</b>	-
	0.8	0.146	-
<b>Cross</b>	<b>η<sub>0</sub> (Pa s)</b>	<b>t</b>	<b>n</b>
	0.34	0.23	0.88
<b>Carreau</b>	<b>η<sub>0</sub> (Pa s)</b>	<b>g</b>	<b>h</b>
	0.27	0.235	0.9
<b>BMP</b>	<b>η<sub>0</sub> (Pa s)</b>	<b>β (s/Pa)</b>	-
	0.285	0.004	-

**Tabla 5.4.** Parámetros del modelado de los datos experimentales a 72 horas de biolixiviación.

Finalmente, a las 96 h los datos experimentales se muestran en la Figura 5.7, así como en la Tabla 5.5.



**Figura 5.7.** Modelado de datos experimentales a 96 horas de biolixiviación.

El parámetro  $m = 0.284 \text{ Pa s}^n$  del modelo de Ostwald – de Waele corresponde a un valor de fluidez menor al reportado en la Tabla 5.4. Las pulpas fluyen con menor viscosidad, en donde el valor de  $n = 0.43$  a 96 h de biolixiviación indica que es adelgazante al flujo. Los valores de los parámetros del modelo de Cross mostrados, muestran una  $\eta_0 = 0.21 \text{ Pa s}$  una ligera disminución de la viscosidad en comparación con la Tabla 5.4. Los parámetros del modelo de Carreau son muy parecidos.

Para el modelo BMP con un modo, los valores de los parámetros mostrados en la Tabla 5.5 ( $\eta_0 = 0.198 \text{ Pa s}$ ) son parecidos a los obtenidos por los modelos de Cross y de Carreau. En el modelo BMP el valor de  $\beta = 0.005 \left(\frac{\text{s}}{\text{Pa}}\right)$ , es ligeramente mayor al reportado en la Tabla 5.4. La disminución de la viscosidad es pequeña y por lo tanto la cinética de destrucción es mayor a la de construcción. El tiempo de restructuración ( $\lambda$ ) es muy grande, los cúmulos son partículas grandes que son fácilmente destruidas por la acción del flujo.

<b>Ostwald – de Waele</b>	<b>m (Pa s<sup>n</sup>)</b>	<b>n</b>	-	-
	0.284	0.43	-	-
<b>Cross</b>	<b><math>\eta_0</math> (Pa s)</b>	<b><math>\eta_\infty</math> (Pa s)</b>	<b>t</b>	<b>n</b>
	0.21	0.003	0.119	1.14
<b>Carreau</b>	<b><math>\eta_0</math> (Pa s)</b>	<b><math>\eta_\infty</math> (Pa s)</b>	<b>g</b>	<b>h</b>
	0.245	0.003	0.47	0.775
<b>BMP</b>	<b><math>\eta_0</math> (Pa s)</b>	<b><math>\eta_\infty</math> (Pa s)</b>	<b><math>\beta</math> (s/Pa)</b>	-
	0.198	0.0066	0.005	-

**Tabla 5.5.** Parámetros del modelado de los datos experimentales a 96 horas de biolixiviación.

Finalmente, el modelo cinético de BMP predice una viscosidad máxima a las 48 h de biolixiviación y con mejor ajuste, respecto a los demás modelos fenomenológicos.

<b>BMP</b>						
<b>Tiempo (h)</b>	<b><math>\eta_{01}</math> (Pa s)</b>	<b><math>\eta_{02}</math> (Pa s)</b>	<b><math>\eta_{\infty 1}</math> (Pa s)</b>	<b><math>\eta_{\infty 2}</math> (Pa s)</b>	<b><math>\beta_1</math> (s/Pa)</b>	<b><math>\beta_2</math> (s/Pa)</b>
0	0.00424	-	0.00099	-	98.1	-
24	0.1668	0.01136	0.00128	0.000188	0.00479	0.00194
<b>48</b>	<b>0.146</b>	<b>0.182</b>	<b>0.00368</b>	<b>0.00252</b>	<b>0.26</b>	<b>0.0017</b>
72	0.285	-	0.00664	-	0.004	-
96	0.198	-	0.00660	-	0.005	-

**Tabla 5.6.** Comparación de los parámetros reológicos del modelo BMP.

El modelo BMP muestra el menor porcentaje de error promedio ( $\cong 4\%$ ) de los modelos empleados (Tabla 5.7). El comportamiento de la viscosidad está relacionado a la formación de los cúmulos en las pulpas minerales y su destrucción. La cinética de reacción de la biolixiviación (representada adecuadamente mediante el modelo BMP) es proporcional a la cantidad de bacterias presentes en el medio, ya que la viscosidad aumenta conforme el tiempo de biolixiviación presentando un máximo a las 48 h. El modelo BMP representa adecuadamente los datos experimentales, pues existe una cinética de construcción y destrucción de los cúmulos en las pulpas de mineral. De acuerdo al valor de los parámetros de este modelo, los valores máximos de  $\eta_0$  se encuentran a las 48 h de biolixiviación. A

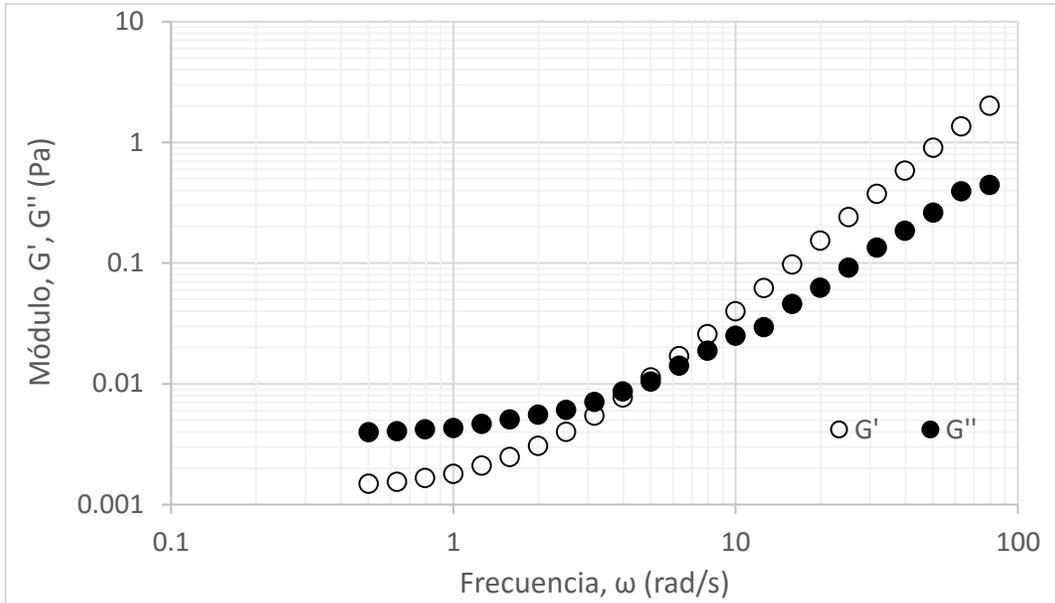
valores elevados de  $\dot{\gamma}$  esos cúmulos son destruidos y se nota un abatimiento en la  $\eta$ , donde la forma y el tamaño de estos cúmulos está en función de la cantidad de bacterias presentes. Conforme aumenta el tiempo de biolixiviación, también lo hace  $\eta_0$ , el tiempo óptimo de biolixiviación de acuerdo a los parámetros reológicos de los modelos empleados es 48 h.

Tiempo (h)	Ostwald – de Waele	Cross	Carreau	BMP
0	9.53%	2.34%	5.34%	2.69%
24	17.86%	3.07%	10.72%	5.82%
<b>48</b>	<b>25.26%</b>	<b>5.21%</b>	<b>11.08%</b>	<b>3.18%</b>
72	41.72%	14.05%	10.45%	8.57%
96	11.14%	12.18%	9.60%	11.15%

**Tabla 5.7.** Porcentaje de error absoluto promedio de cada modelo para cada tiempo de biolixiviación.

### 5.1.3. Espectros mecánicos dinámicos de pequeña amplitud de deformación y el modelado en un proceso de biolixiviación.

Los datos de flujo oscilatorio de pequeña amplitud de deformación a tiempo de 0 h del proceso de biolixiviación se muestran en la Figura 5.8,  $G''$  predomina a frecuencias bajas (tiempos largos), es decir, dominan las fuerzas viscosas en las pulpas de mineral, y hay un cruce a una frecuencia de oscilación de  $5 \left(\frac{rad}{s}\right)$ , posteriormente domina  $G'$ .



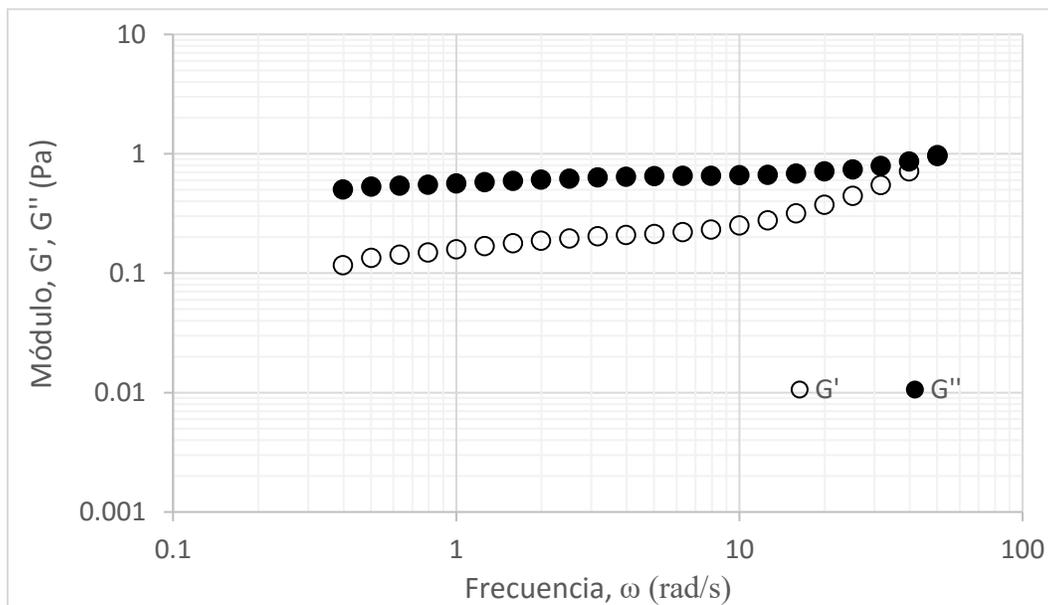
**Figura 5.8.** Datos experimentales de la respuesta mecánica a 0 horas de biolixiviación.

De acuerdo al criterio de Winter – Chambon, el exponente de relajación debe cumplir que  $0 < n < 1$ . Aquí el exponente de relajación es mayor a 1, y no cumple el criterio de Winter – Chambon para el punto de gel debido a que aún no se tiene presencia de exopolisacáridos producidos por las bacterias (Tabla 5.8).

<b>G'</b>	<b>G''</b>	<b>ω</b>	<b>Exp. Relajación</b>	<b>Fza. Punto gel</b>
<b>Pa</b>	<b>Pa</b>	<b>rad/s</b>	<b>n</b>	<b>S (Pa s<sup>n</sup>)</b>
0.00772	0.008698	3.981	0.8175	0.002811
<b>0.01133</b>	<b>0.01050</b>	<b>5.012</b>	<b>1.3208</b>	<b>0.001249</b>
0.01697	0.01423	6.309	1.2178	0.001510

**Tabla 5.8.** Exponente de relajación y fuerza del punto gel a 0 horas de biolixiviación.

En la Figura 5.9, a las 24 h de biolixiviación,  $G''$  predomina en un amplio intervalo de frecuencias de oscilación teniendo un valor constante ( $G'' = 3 Pa$ ), el punto gel se da a una frecuencia de  $50.11 \left(\frac{rad}{s}\right)$ . Se manifiesta un comportamiento pseudo-sólido (las partículas que conforman el sólido carecen de una estructura ordenada), lo cual nos indica una posible interacción entre las bacterias y la pulpa de mineral.



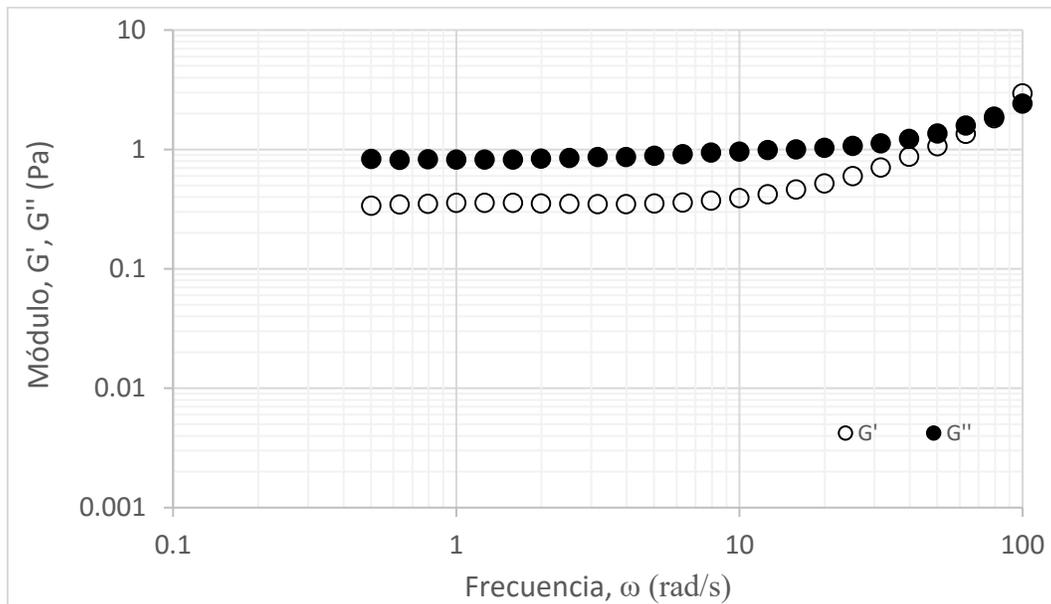
**Figura 5.9.** Datos experimentales de la respuesta mecánica a 24 horas de biolixiviación.

Particularmente, el exponente de relajación obtenido es mayor a 0.5 (ver Tabla 5.9), por lo tanto, el punto de gel está en la intersección de  $G' = G''$ , y la fuerza del punto gel es de dos órdenes de magnitud mayor al reportado en la Tabla 5.8. A este tiempo de biolixiviación las pulpas minerales poseen el comportamiento típico de un *gel débil*.

<b>G'</b>	<b>G''</b>	<b><math>\omega</math></b>	<b>Exp. Relajación</b>	<b>Fza. Punto gel</b>
<b>Pa</b>	<b>Pa</b>	<b>rad/s</b>	<b>n</b>	<b>S (Pa s<sup>n</sup>)</b>
0.5493	0.7922	31.62	0.3716	0.2195
0.713	0.863	39.81	0.4661	0.1550
<b>0.9735</b>	<b>0.9607</b>	<b>50.11</b>	<b>0.9131</b>	<b>0.02639</b>

**Tabla 5.9.** Exponente de relajación y fuerza del punto gel a 24 horas de biolixiviación.

En la Figura 5.10, a las 48 h del proceso,  $G''$  predomina en un amplio intervalo de frecuencias ( $\omega$ ) tendiendo hacia un valor constante ( $G'' = 1 Pa$ ). Se observa el cruce ubicado a una  $\omega = 79.43 \left(\frac{rad}{s}\right)$ , y a partir de este valor las fuerzas elásticas ( $G'$ ) predominan.



**Figura 5.10.** Datos experimentales de la respuesta mecánica a 48 horas de biolixiviación.

El exponente de relajación debe cumplir que  $0 < n < 1$ , por lo que a las 48 h de biolixiviación el criterio de Winter – Chambon no se satisface a este tiempo de biolixiviación ya que el exponente de relajación es mayor a la unidad (Tabla 5.10). Las estructuras de las pulpas minerales a este tiempo de proceso pueden ser diversas, es decir, existen cúmulos de diferente tamaño, inclusive se puede inferir la existencia de partículas finas.

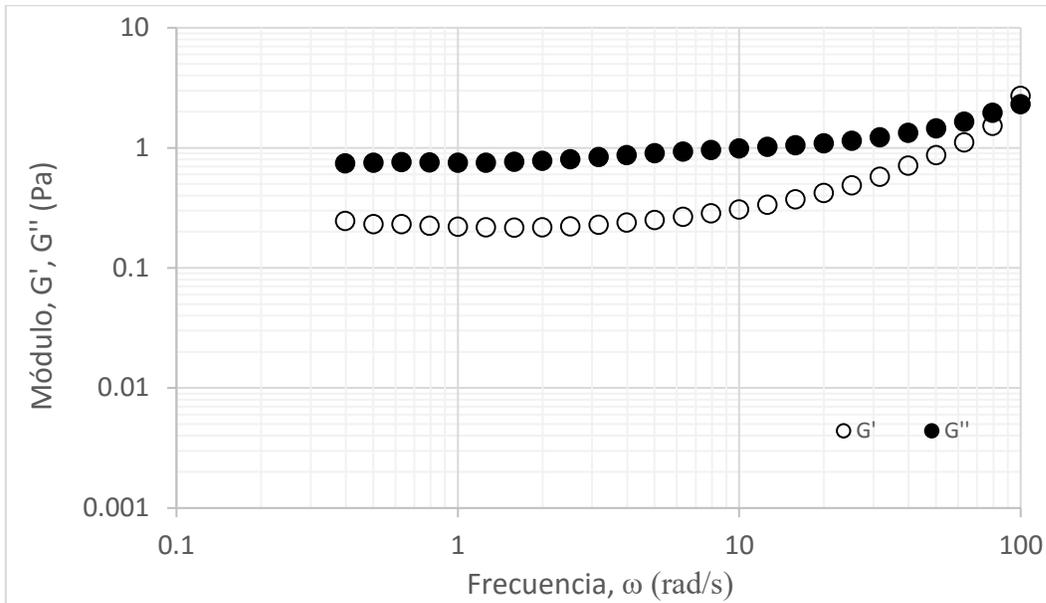
El punto gel se asocia con las interacciones intermoleculares responsables de la formación de los cúmulos en las pulpas minerales. El criterio de Winter – Chambon originalmente estaba dirigido a la estimación de la fuerza que poseen las interacciones intermoleculares en las cadenas poliméricas; este trabajo trata de extender este concepto a las pulpas de minerales.

<b>G'</b>	<b>G''</b>	<b><math>\omega</math></b>	<b>Exp. Relajación</b>	<b>Fza. Punto gel</b>
<b>Pa</b>	<b>Pa</b>	<b>rad/s</b>	<b>n</b>	<b>S (Pa s<sup>n</sup>)</b>
1.345	1.579	63.09	0.7645	0.0664
<b>1.823</b>	<b>1.883</b>	<b>79.43</b>	<b>1.0747</b>	<b>0.0171</b>
2.94	2.411	99.97	-	-

**Tabla 5.10.** Exponente de relajación y fuerza del punto gel a 48 horas de biolixiviación.

En la Figura 5.11 a las 72 h del proceso, se observa como  $G''$  predomina en un amplio intervalo de frecuencias, teniendo un valor casi constante ( $G'' = 5 Pa$ ), típico

de comportamiento pseudo-sólido, lo cual es un indicativo de las interacciones de los microorganismos con las pulpas de mineral.



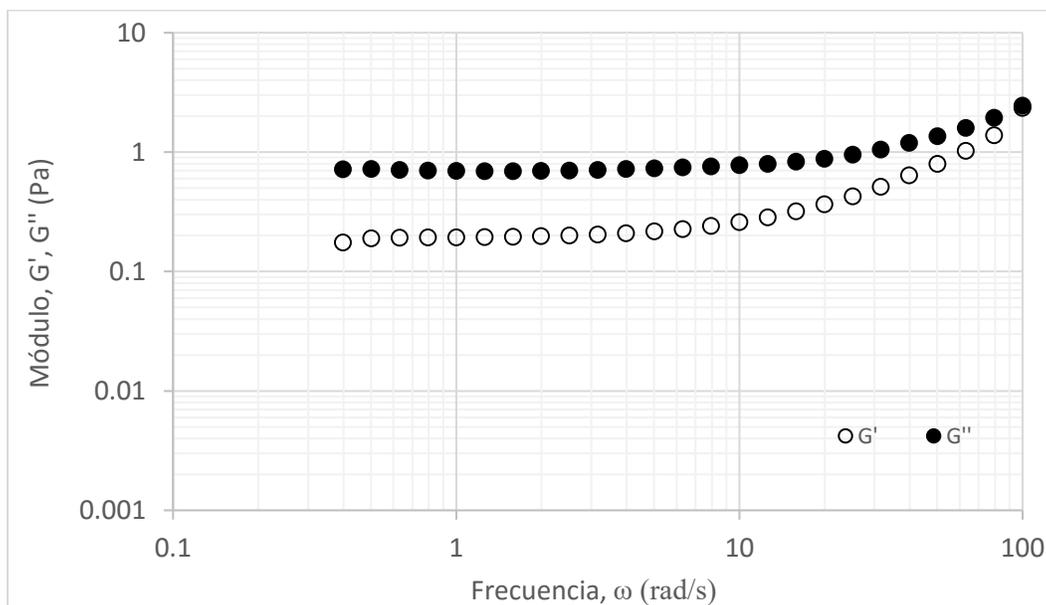
**Figura 5.11.** Datos experimentales de la respuesta mecánica a 72 horas de biolixiviación.

En Tabla 5.11, podemos notar un exponente de relajación en la intersección de  $G' = G''$  menor a la unidad, es decir, el punto gel se encuentra en esta intersección de acuerdo al criterio de Winter – Chambon. El valor de  $\omega$  donde  $G' = G''$  es de  $91.5 \left(\frac{rad}{s}\right)$ , con un valor de  $G(t) = 2.3 Pa$  y  $n = 0.6936$ . Este punto gel tiene la mayor fuerza de todos los tiempos de biolixiviación. Las fuerzas intermoleculares de los cúmulos en las pulpas de minerales a las 48 y 72 h de biolixiviación son las más fuertes en esta fase estacionaria del proceso de biolixiviación.

<b>G'</b>	<b>G''</b>	<b><math>\omega</math></b>	<b>Exp. Relajación</b>	<b>Fza. Punto gel</b>
<b>Pa</b>	<b>Pa</b>	<b>rad/s</b>	<b>n</b>	<b>S (Pa s<sup>n</sup>)</b>
1.534	1.963	79.43	0.7115	0.0873
<b>2.3000</b>	<b>2.3000</b>	<b>91.5</b>	<b>0.6936</b>	<b>0.1003</b>
2.706	2.312	99.97	-	-

**Tabla 5.11.** Exponente de relajación y fuerza del punto gel a 72 horas de biolixiviación.

A las 96 h del proceso de biolixiviación la respuesta mecánica de las pulpas minerales es muy parecida a 72 h de biolixiviación, es decir, la reportada en la Figura 5.12 a bajas  $\omega$ . El cruce de los módulos se observa a  $\omega = 100 \left(\frac{rad}{s}\right)$ , sin satisfacer el criterio de Winter – Chambon.



**Figura 5.12.** Datos experimentales de la respuesta mecánica a 96 horas de biolixiviación.

El exponente de relajación debe cumplir que  $0 < n < 1$ , por lo que a las 96 h de biolixiviación el criterio de Winter – Chambon no se satisface a este tiempo de biolixiviación ya que el exponente de relajación es mayor a la unidad (Tabla 5.12). Las estructuras de las pulpas minerales a este tiempo de proceso pueden ser diversas, es decir, existen cúmulos de diferente tamaño, inclusive se puede inferir la existencia de partículas finas.

<b>G'</b>	<b>G''</b>	<b><math>\omega</math></b>	<b>Exp.Relajación</b>	<b>Fza. Punto gel</b>
<b>Pa</b>	<b>Pa</b>	<b>rad/s</b>	<b>n</b>	<b>S (Pa s<sup>n</sup>)</b>
1.025	1.596	63.09	-	-
1.386	1.941	79.43	0.8497	0.04716
<b>2.458</b>	<b>2.458</b>	<b>100</b>	<b>1.0254</b>	<b>0.02187</b>

**Tabla 5.12.** Exponente de relajación y fuerza del punto gel a 96 horas de biolixiviación.

En general, la Figura 5.12 muestra comparativamente los módulos a todos los tiempos de biolixiviación. A bajas frecuencias se observa un máximo en los módulos a 24, 48 y 72 h de biolixiviación. Se puede inferir que la viscosidad compleja  $\eta^*$  tiene un máximo a 48 h de biolixiviación, lo cual concuerda con los resultados de  $\eta$  en cizalla simple.

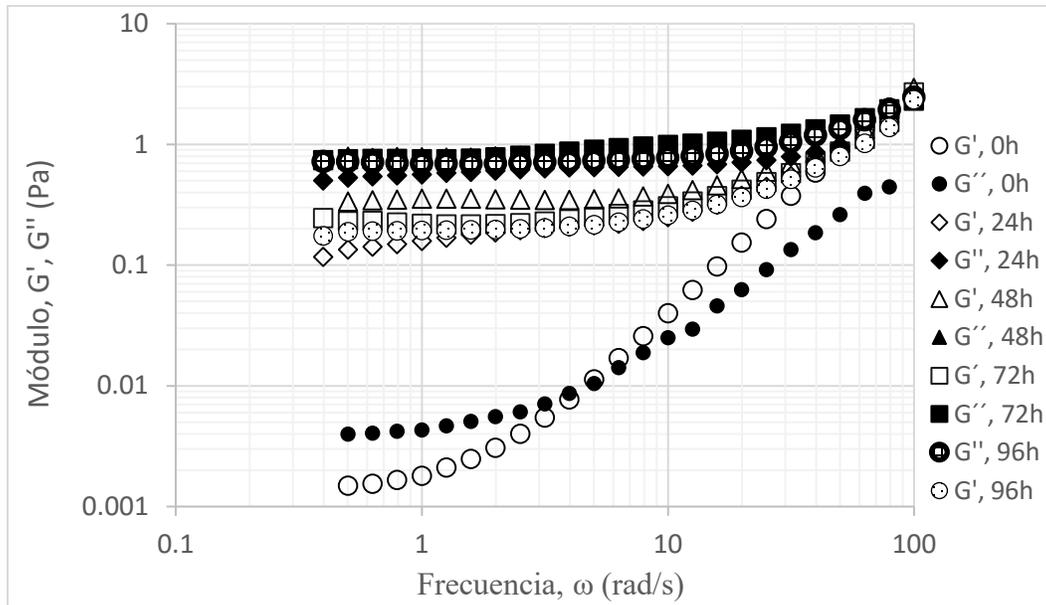
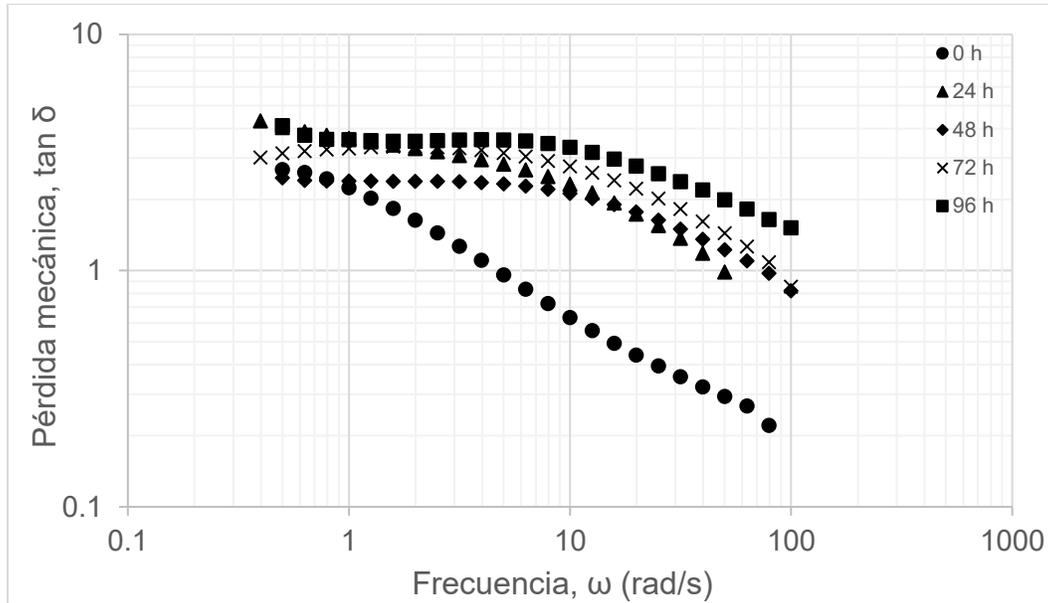


Figura 5.13. Comparación de la respuesta mecánica de todos los tiempos de biolixiviación.

La Figura 5.14 muestra que a bajas  $\omega$  el mayor valor de la tangente del ángulo de fase se da a las 24 h del proceso de biolixiviación, y a elevadas  $\omega$  la mayor pérdida mecánica se da a 96 h de biolixiviación. A 48 horas de biolixiviación el ángulo de fase es constante en un amplio intervalo de  $\omega$ , con un valor de  $\tan \delta = 5$ , además, el valor del punto gel al tiempo de proceso 48 h es el óptimo en las pulpas minerales y es de  $S = 0.0171 Pa s^n$ , y de acuerdo a este valor, las pulpas minerales en el proceso de biolixiviación se comportan como un *gel débil*. Finalmente, a las 24 y 96 h existe una mayor tendencia a la destrucción estructural  $k$ , y existe una mayor disipación viscosa ( $\underline{\tau}: \underline{D}$ ), y en consecuencia los cúmulos formados en las pulpas minerales son fácilmente destruidos por la acción del flujo. Cabe resaltar que, a las 48 h, la destrucción y construcción estructural están en “equilibrio”, por eso el ángulo de la pérdida mecánica a este tiempo de biolixiviación es constante. Los tiempos de

biolixiviación (24, 48 y 72 h) presentan punto gel de acuerdo al criterio de Winter – Chambon ( $\tan\delta = 1$ ).



**Figura 5.14.** La tangente del ángulo de pérdida mecánica en función de la frecuencia a diferentes tiempos de biolixiviación.

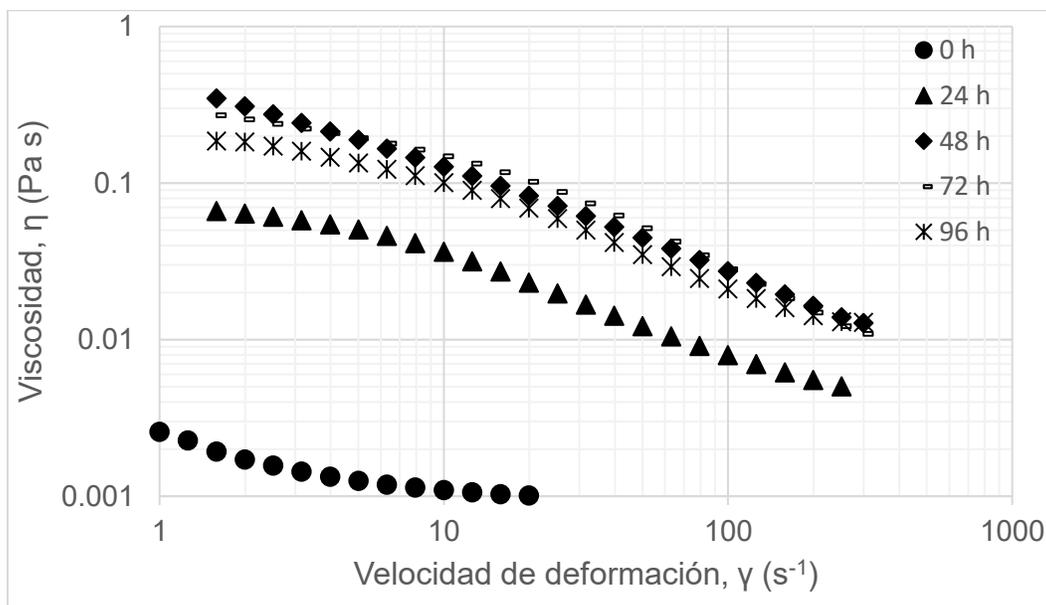
## 5.2. Resultados reológicos del proceso de cianuración

### 5.2.1. Flujo a la cizalla simple

En esta sección se muestran los resultados de los espectros mecánicos proceso de cianuración, donde se muestra la disolución de las pulpas en condiciones reductoras en función del tiempo de proceso en que se empieza a liberar la plata a las 72 h. La Figura 5.15, muestra que a 0 h en el proceso de cianuración, la viscosidad de las pulpas minerales es muy parecida a los datos de la Figura 5.1. Esto se debe a que a este tiempo no ha comenzado la reacción, y las condiciones físicas y químicas de las pulpas de minerales son similares en ambos

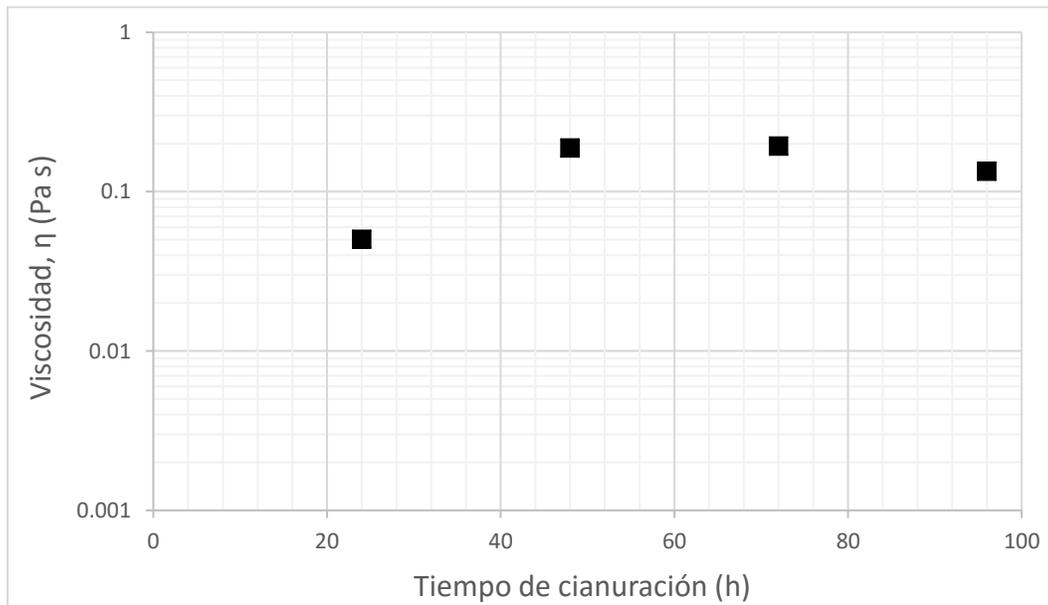
procesos a 0 h. A las 24 h de cianuración, notamos un aumento de la  $\eta$ , presencia de los productos de cianuración.

El valor de  $\eta$  a 48 h de cianuración aumenta de una manera considerable, siendo mayor al de 24 h de cianuración. A las 72 h, la velocidad de reacción del proceso de cianuración alcanza un máximo, debido a que la disolución de las pulpas en condiciones reductoras alcanza el punto óptimo de liberación de la plata (Figura 5.15). Finalmente, a las 96 h de cianuración hay un pequeño descenso en la  $\eta$  en comparación con el valor a 72 h, debido a la precipitación de las pulpas minerales. Desde el punto de vista cinético, el proceso de cianuración terminó, es decir, la reacción está en equilibrio, y la cantidad máxima de manganeso de las pulpas minerales ya ha sido removida.



**Figura 5.15.** Comparación de todos los tiempos de cianuración.

Se muestra en la Figura 5.16 la curva de viscosidad con un valor de velocidad de cizalla fijo ( $5 \text{ s}^{-1}$ ), podemos observar un máximo de viscosidad a las 72 h de cianuración, para posteriormente disminuir a 96 h de cianuración. El máximo valor de  $\eta$  se observa a las 72 h de cianuración, por lo que se puede concluir que este es el tiempo óptimo de este proceso de cianuración.

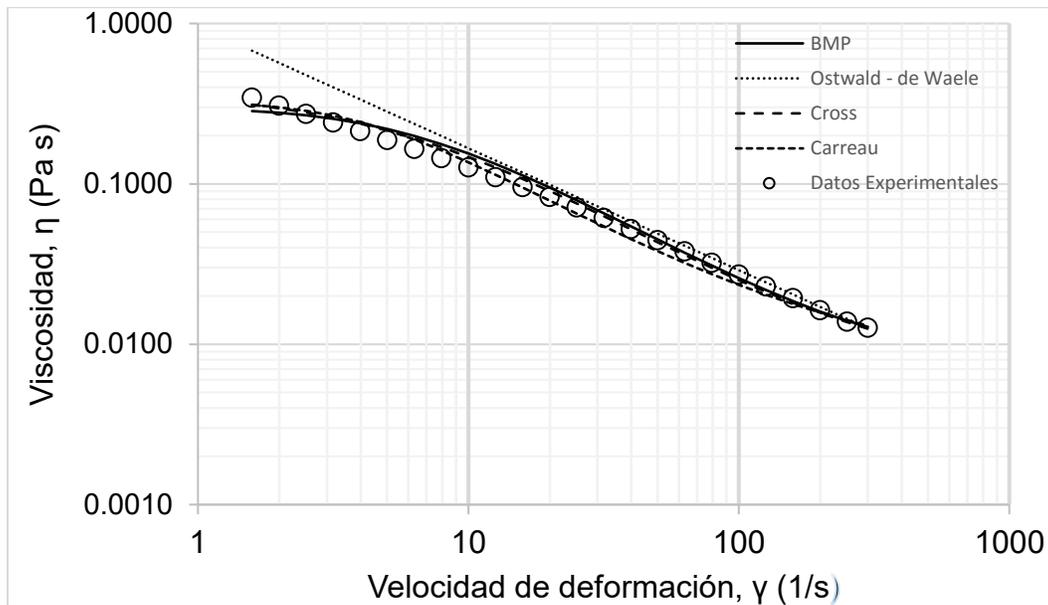


**Figura 5.16.** Viscosidad en función del tiempo de cianuración a una rapidez de deformación de  $5 \text{ s}^{-1}$ .

### 5.2.2. Modelado reológico en flujo a la cizalla simple

En el modelado reológico del proceso de cianuración se analizarán los resultados de 48 y 72 h, ya que en este intervalo la cinética de la cianuración es máxima, y posteriormente, se presentan los resultados a los demás tiempos de cianuración. En la Figura 5.17, se muestran los datos experimentales en la fase

estacionaria (48 h de cianuración) junto a la línea continua que indica las predicciones de los modelos.



**Figura 5.17.** Modelado de datos experimentales a 48 horas de cianuración.

El valor del parámetro  $m = 0.96 \text{ Pa s}^n$  del modelo de Ostwald – de Waele muestra un índice de fluidez alto, las pulpas minerales a este tiempo de cianuración tienen dificultad para fluir, el valor de  $n = 0.24$  muestra que las pulpas minerales se comportan como un fluido adelgazante ( $n < 1$ ). El modelo de Cross (ver Tabla 5.13) reporta un valor de  $\eta_0 = 0.386 \text{ Pa s}$ , las pulpas minerales presentan posiblemente muchos cúmulos y estos están aumentando la  $\eta$ . Los parámetros del modelo de Carreau de la Tabla 5.13 son muy parecidos al modelo de Cross. Para este tiempo de cianuración se utilizaron dos modos en el modelo

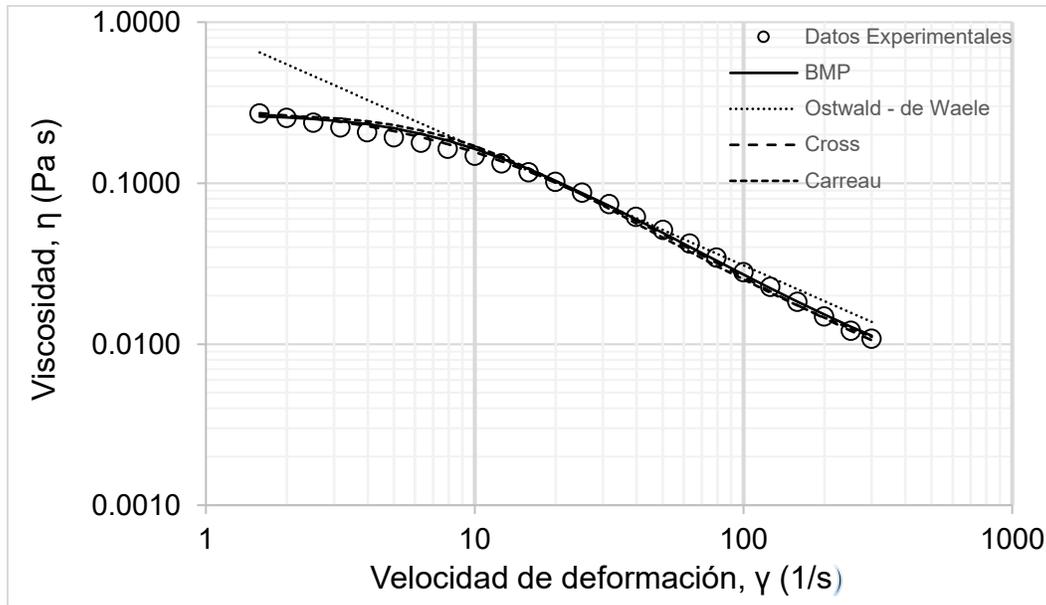
BMP, el valor de  $\eta_0 = 0.299 \text{ Pa s}$ , nos muestra, como en el modelo de Cross, un aumento de la  $\eta$  por la cantidad de cúmulos formados, también podemos notar una

caída de la  $\eta$  conforme  $\dot{\gamma}$  aumenta,  $\beta = 0.02 \left( \frac{s}{Pa} \right)$ , como en el caso de la biolixiviación también notamos que  $\beta_{48h} \ll \beta_{24h}$  (ver Tabla 13), entonces domina la constante de destrucción estructural  $k$ , con un tiempo de construcción grande ( $\lambda$ ), entonces, los cúmulos generados por el complejo de plata y cianuro ( $AgCN_2^-$ ) son destruidos fácilmente por la acción del flujo de acuerdo a lo reportado en la literatura (Habashi, F., 1967).

<b>Ostwald –</b>	<b>m (Pa s<sup>n</sup>)</b>	<b>n</b>	-	-	-	-
<b>de Waele</b>	0.96	0.24	-	-	-	-
<b>Cross</b>	<b><math>\eta_0</math> (Pa s)</b>	<b><math>\eta_\infty</math> (Pa s)</b>	<b>t</b>	<b>n</b>	-	-
	0.386	0.0064	0.165	1.055	-	-
<b>Carreau</b>	<b><math>\eta_0</math> (Pa s)</b>	<b><math>\eta_\infty</math> (Pa s)</b>	<b>g</b>	<b>h</b>	-	-
	0.332	0.0072	0.25	0.93	-	-
<b>BMP</b>	<b><math>\eta_{01}</math> (Pa s)</b>	<b><math>\eta_{02}</math> (Pa s)</b>	<b><math>\eta_{\infty 1}</math> (Pa s)</b>	<b><math>\eta_{\infty 2}</math> (Pa s)</b>	<b><math>\beta_1</math> (s/Pa)</b>	<b><math>\beta_2</math> (s/Pa)</b>
	0.235	0.064	0.0074	0.0014	0.002	0.018

**Tabla 5.13.** Parámetros del modelado de los datos experimentales a 48 horas de cianuración.

En la Figura 5.18, se encuentran los datos experimentales junto con las líneas continuas creadas por todos los modelos a 72 h de cianuración, a simple vista el modelo de Cross representa bien los datos experimentales.



**Figura 5.18.** Modelado de datos experimentales a 72 horas de cianuración.

El parámetro  $m = 0.91 \text{ Pa s}^n$  reportado en la Tabla 5.14 del modelo de Ostwald – de Waele corresponde a un índice de fluidez menor. El valor de  $n = 0.265$  muestra que aún a este tiempo de cianuración las pulpas minerales se comportan como un fluido adelgazante al flujo. En el modelo de Cross  $\eta_0 = 0.308 \text{ Pa s}$  indica una disminución de la  $\eta$ . Los valores de los parámetros del modelo de Carreau son parecidos al modelo de Cross.

El modelo BMP con un modo tiene el valor de  $\eta_0 = 0.266 \text{ Pa s}$  y es menor al de la Tabla 5.13, y el valor de  $\beta = 0.00075 \left( \frac{\text{s}}{\text{Pa}} \right)$  reportado en la Tabla 5.14 es menor al reportado en la Tabla 5.13 ( $\beta_{72h} < \beta_{48h}$ ). Esto implica que a 72 h tenemos la máxima cantidad del complejo de plata y cianuro, lo que explica la alta viscosidad de las pulpas minerales (Romero, A., 2008). La  $\eta$  disminuye conforme  $\dot{\gamma}$  aumenta, implica

que el parámetro de destrucción estructural  $k$  es mayor al de construcción  $\left(\frac{1}{\lambda}\right)$ . Los complejos de las pulpas minerales se destruyen como consecuencia del flujo.

<b>Ostwald – de Waele</b>	<b>m (Pa s<sup>n</sup>)</b>	<b>n</b>		
		0.91	0.265	
<b>Cross</b>	<b><math>\eta_0</math> (Pa s)</b>	<b><math>\eta_\infty</math> (Pa s)</b>	<b>t</b>	<b>n</b>
	0.308	0.0034	0.1	1.095
<b>Carreau</b>	<b><math>\eta_0</math> (Pa s)</b>	<b><math>\eta_\infty</math> (Pa s)</b>	<b>g</b>	<b>h</b>
	0.27	0.004	0.125	1
<b>BMP</b>	<b><math>\eta_0</math> (Pa s)</b>	<b><math>\eta_\infty</math> (Pa s)</b>	<b><math>\beta</math> (s/Pa)</b>	
	0.266	0.005	0.00075	

**Tabla 5.14.** Parámetros del modelado de los datos experimentales a 72 horas de cianuración.

De acuerdo a los parámetros de cada uno de los modelos, el modelo que mejor se ajusta para este proceso (cianuración), es el modelo de Cross (Tabla 5.15), ya que muestra una viscosidad ( $\eta_0 = 0.308 Pa s$ ) máxima a 72 h de cianuración.

<b>Cross</b>				
<b>Tiempo (h)</b>	<b><math>\eta_0</math> (Pa s)</b>	<b><math>\eta_\infty</math> (Pa s)</b>	<b>t</b>	<b>n</b>
0	0.0010	0.02230	3.820	1.595
24	0.0750	0.00300	0.114	1.105
48	0.3860	0.00640	0.165	1.055
<b>72</b>	<b>0.3080</b>	<b>0.00340</b>	<b>0.100</b>	<b>1.095</b>
96	0.2360	0.00730	0.136	1.055

**Tabla 5.15.** Valor de los parámetros reológicos del modelo del modelo de Cross.

El modelo de Cross muestra el menor porcentaje de error promedio ( $\cong 5\%$ ) (ver Tabla 5.16), es suficientemente bueno para describir el comportamiento de las pulpas minerales en el proceso de cianuración. A 48 h se presenta el mayor porcentaje de error absoluto en todos los modelos, podemos decir que a este tiempo las pulpas minerales presentan una complejidad importante, atribuida a la diversidad de la forma, tamaño y cantidad de cúmulos existentes en las pulpas minerales (Mingzhao, H., et. al., 2004). En contraste, a 72 h el porcentaje disminuye, la complejidad de las pulpas disminuye, además, la reacción de cianuración está en equilibrio, lo que permite deducir que el tiempo óptimo de cianuración es a las 72 h debido a la disminución del porcentaje de error promedio.

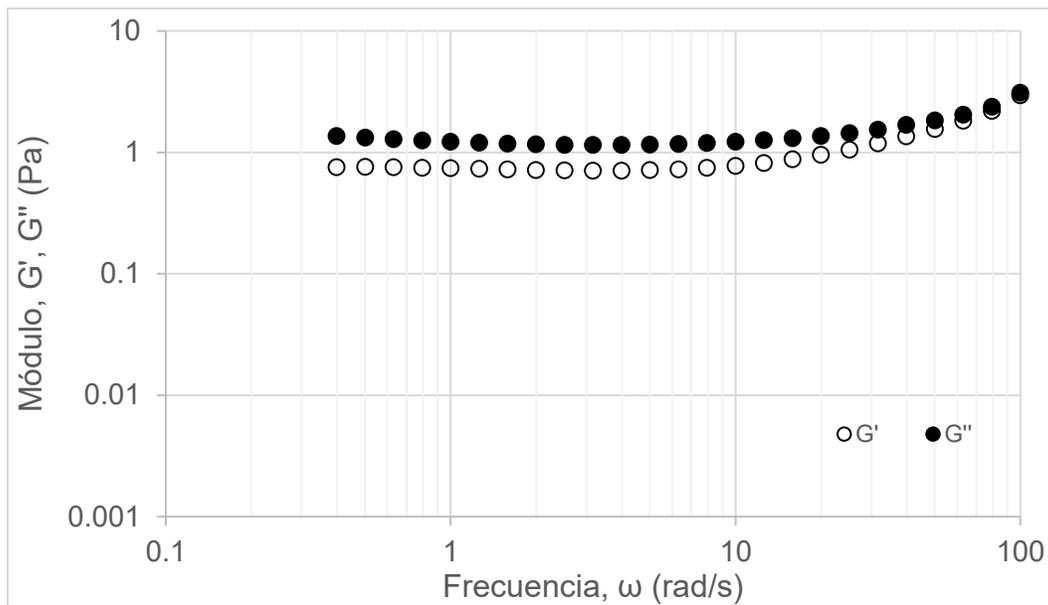
Tiempo, (h)	Ostwald – de Waele	Cross	Carreau	BMP
0	21.12%	5.44%	6.70%	5.81%
24	22.34%	2.19%	4.63%	1.65%
48	28.99%	7.73%	9.14%	9.47%
<b>72</b>	<b>30.92%</b>	<b>5.03%</b>	<b>8.86%</b>	<b>5.48%</b>
96	31.24%	3.62%	5.15%	3.83%

**Tabla 5.16.** Porcentaje de error absoluto promedio de cada modelo para cada tiempo de cianuración.

El modelo de Cross representa adecuadamente los datos experimentales del proceso de cianuración (tiene el menor porcentaje de error promedio), con un valor óptimo de 72 h.

### 5.2.3. Espectros mecánicos dinámicos de pequeña amplitud de deformación y el modelado

En esta sección se muestran los espectros mecánicos dinámicos de pequeña amplitud de deformación. Al igual que los resultados presentados en flujo a cizalla simple, sólo se mostrarán los espectros mecánicos de 48 y 72 h (parte estacionaria de la reacción). En la Figura 5.19 se muestra que a las 48 h de cianuración,  $G''$  domina en un amplio intervalo de  $\omega$  teniendo un valor constante  $G'' = 1.176 Pa$  (comportamiento pseudo-sólido). A partir de  $\omega > 100 \left(\frac{rad}{s}\right)$  comienza a dominar  $G'$ .



**Figura 5.19.** Datos experimentales de la respuesta mecánica a 48 horas de cianuración.

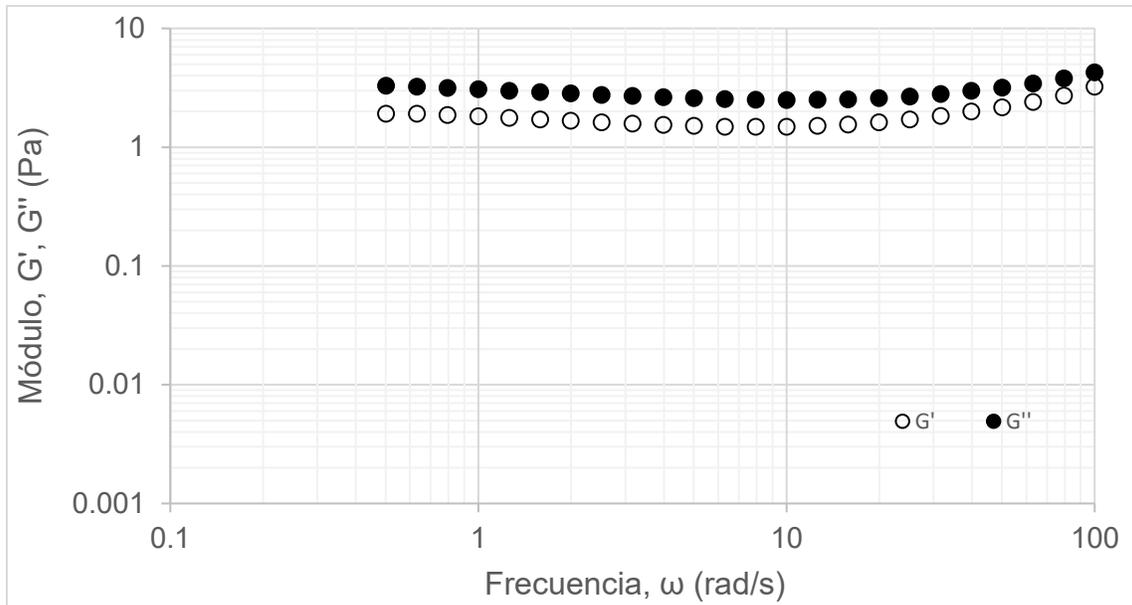
En la Tabla 5.17, se muestra que el exponente de relajación es mayor a la unidad. De acuerdo al criterio de Winter – Chambon, el exponente de relajación debe

cumplir que  $0 < n < 1$ , entonces, a 48 h de cianuración, este criterio indica que no hay punto de gel.

<b>G'</b>	<b>G''</b>	<b><math>\omega</math></b>	<b>Exp.Relajación</b>	<b>Fza. Punto gel</b>
<b>Pa</b>	<b>Pa</b>	<b>rad/s</b>	<b>n</b>	<b>S (Pa s<sup>n</sup>)</b>
1.8250	2.0460	63.09	0.6438	0.1420
2.2050	2.3730	79.43	1.1563	0.0151
<b>2.9520</b>	<b>3.0970</b>	<b>100.00</b>	<b>1.8015</b>	<b>0.00074</b>

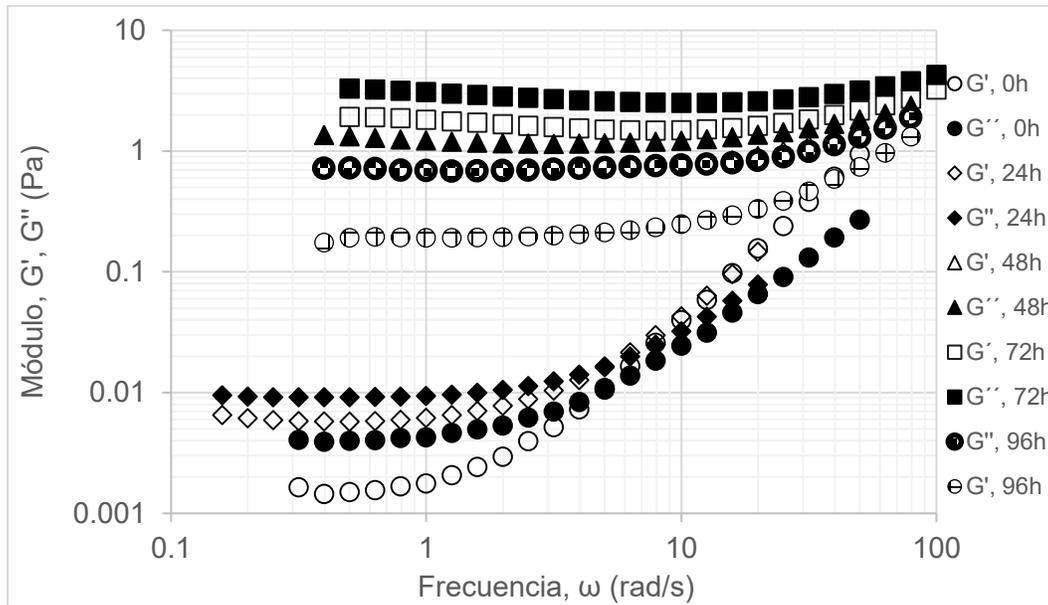
**Tabla 5.17.** Exponente de relajación y fuerza del punto gel a 48 horas de cianuración.

En la Figura 5.20, se muestra que,  $G''$  domina en un amplio intervalo de  $\omega$  teniendo un valor prácticamente constante  $G'' = 2.7 Pa$  (comportamiento pseudo – sólido). A 72 h de cianuración no existe el punto gel en la zona de viscoelasticidad lineal, además, el máximo valor de  $G''$  se da a 72 h del proceso de cianuración (ver Figura 5.20).



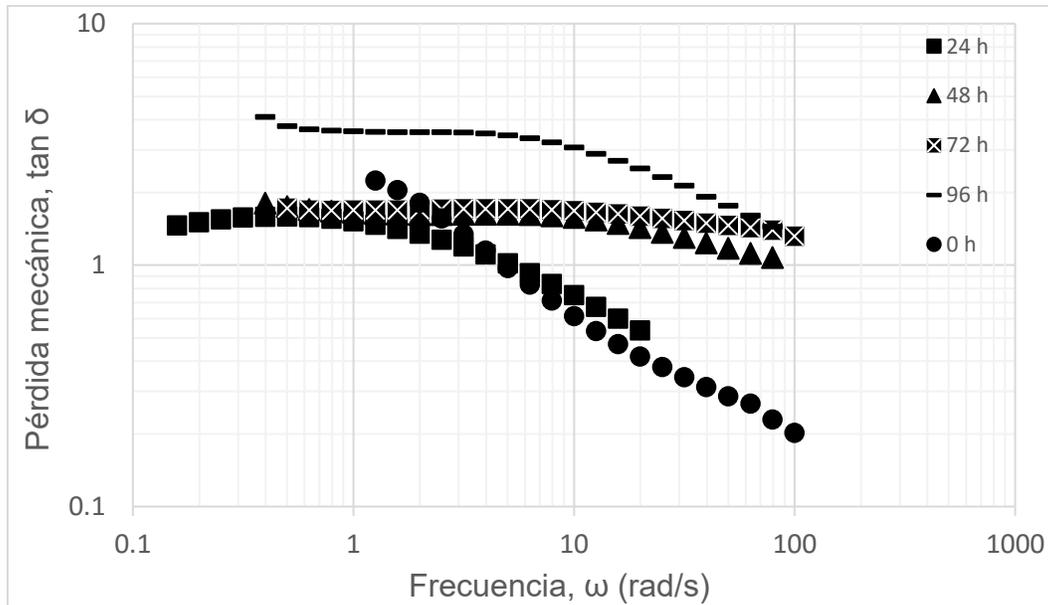
**Figura 5.20.** Datos experimentales de la respuesta mecánica a 72 horas de cianuración.

La Figura 5.21 muestra que a 72 h de cianuración se presenta el mayor valor de  $G''$ , a este tiempo las pulpas minerales presentan una  $\eta^*$  máxima, como el mostrado en la prueba de cizalla simple (Figura 5.16).



**Figura 5.21.** Comparación de la respuesta mecánica de todos los tiempos de cianuración.

En la Figura 5.22 se observa que a un amplio intervalo de  $\omega$  el mayor valor de la tangente del ángulo de pérdida mecánica se observa a 96 h de cianuración. La  $\tan\delta$  es constante en un intervalo de  $\omega$  de 0.4 a 100  $\left(\frac{rad}{s}\right)$  para tiempos de cianuración mayores a 48 h. Solamente a 0 y 24 h de cianuración se presenta el punto gel de acuerdo al criterio de Winter – Chambon ( $\tan\delta = 1$ ).



**Figura 5.22.** La tangente del ángulo de pérdida mecánica en función de la frecuencia a diferentes tiempos de cianuración.

Las pulpas minerales tienen un comportamiento típico de un gel débil (a las 48 y 72 h) y en un amplio intervalo de  $\omega$  el comportamiento es pseudo – sólido (las partículas que conforman el sólido carecen de una estructura ordenada). El valor de la fuerza del gel de acuerdo al criterio de Winter – Chambon es de  $S = 0.0074 \text{ Pa s}^n$ , menor al reportado en el proceso de biolixiviación. Esto indica que las fuerzas intermoleculares en el proceso de cianuración son menores en comparación al proceso de biolixiviación, donde los microorganismos producen un exopolisacárido que influye en el proceso de recuperación de la plata a tiempo menores.

## 6. Conclusiones y recomendaciones

En ambos procesos en todos los tiempos las pulpas minerales son adelgazantes al flujo ( $n < 1$ ).

Del punto de vista reológico, para el proceso de biolixiviación, se concluye que:

- El tiempo óptimo de biolixiviación es a 48 h, ya que la cinética de biolixiviación a este tiempo alcanza su máximo.
- El modelo BMP representa adecuadamente los datos experimentales en el proceso de biolixiviación (una cinética estructural), los cuales mostraron un tiempo óptimo de biolixiviación a las 48 h.

Del punto de vista reológico, para el proceso de cianuración, se concluye que:

- El tiempo óptimo de cianuración es de 72 h, en donde la cinética de cianuración a este tiempo alcanza su máximo.
- El tiempo óptimo de cianuración se presenta en el intervalo de 48 – 72 h.
- El modelo de Cross representa bien los datos experimentales en el proceso de cianuración, los cuales mostraron un tiempo óptimo de cianuración a las 72 h.
- Desde el punto de vista energético, el proceso de cianuración requiere de una mayor potencia y torque de agitación en comparación con el proceso de biolixiviación, debido a diferentes valores de  $\eta_0$  en ambos procesos (Apéndice III), a un mismo tiempo 48 h,  $\eta_0 = 0.3280 \text{ Pa s}$ , y  $\eta_0 = 0.3860 \text{ Pa s}$ , respectivamente.

Finalmente, el proceso de biolixiviación presenta las siguientes ventajas en comparación del proceso de cianuración:

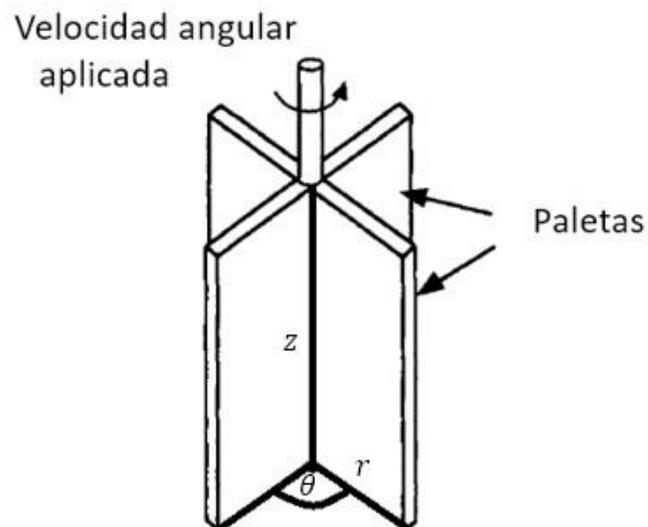
- Mayor rapidez de reacción.
- Menor gasto energético.
- Inocuidad de los reactivos.
- Condiciones de operación cercanas a las condiciones ambientales, lo que se traduce en un menor costo de los servicios.

## Apéndice

### Apéndice I. Consideraciones importantes para el modelo respecto al sistema reométrico empleado

Para la geometría vane (Figura I.1), se usarán coordenadas cilíndricas en flujo laminar, isotérmico y con un fluido incompresible, por lo tanto:

- Estado estacionario (las variables dinámicas del sistema no varían con el tiempo).
- $\rho(t, \tau) = cte.$
- $v_\theta = v_\theta(r), v_r = 0, v_z = 0$
- La fuerza centrífuga en la componente  $r$  puede despreciarse.
- No hay efectos de borde.



**Figura I.1.** Geometría vane en coordenadas cilíndricas

Así el tensor de gradiente de velocidad en coordenadas cilíndricas (Bird, R., 2001)

es:

$$\underline{\nabla v} = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_r}{\partial r} & \frac{\partial v_\theta}{\partial r} & \frac{\partial v_z}{\partial r} \\ \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} - \frac{v_\theta}{r} & \frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_r}{r} & \frac{1}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \theta} \\ \frac{\partial v_r}{\partial z} & \frac{\partial v_\theta}{\partial z} & \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (54)$$

Aplicando las consideraciones del sistema en estudio, el tensor gradiente de velocidad es:

$$\underline{\nabla v} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial v_\theta}{\partial r} & 0 \\ -\frac{v_\theta}{r} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (55)$$

El tensor gradiente de velocidad transpuesto es:

$$(\underline{\nabla v})^T = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{v_\theta}{r} & 0 \\ \frac{\partial v_\theta}{\partial r} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (56)$$

El tensor de velocidad de deformación queda como:

$$\underline{\dot{\gamma}} = \underline{\nabla v} + (\underline{\nabla v})^T = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial v_\theta}{\partial r} & 0 \\ -\frac{v_\theta}{r} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & -\frac{v_\theta}{r} & 0 \\ \frac{\partial v_\theta}{\partial r} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r} & 0 \\ -\frac{v_\theta}{r} + \frac{\partial v_\theta}{\partial r} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (57)$$

El tensor de rapidez de deformación entonces es:

$$\underline{D} = \frac{1}{2} \underline{\dot{\gamma}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r} & 0 \\ -\frac{v_\theta}{r} + \frac{\partial v_\theta}{\partial r} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (58)$$

El segundo invariante del tensor de rapidez de deformaciones es claramente:

$$II_D = \sqrt{4D_{12}^2} = 2D_{12} = \dot{\gamma}_{12} \quad (59)$$

Es decir, la viscosidad no newtoniana  $\eta(II_D)$  es sólo función de la velocidad de deformación

$$\eta(II_D) = \eta(\dot{\gamma}_{12}) \quad (60)$$

El tensor de esfuerzos se expresa cómo:

$$\underline{\underline{\tau}} = \eta(\dot{\gamma}_{12})\underline{\underline{\dot{\gamma}}} \quad (61)$$

Sustituyendo la ecuación (62) en (63), tenemos:

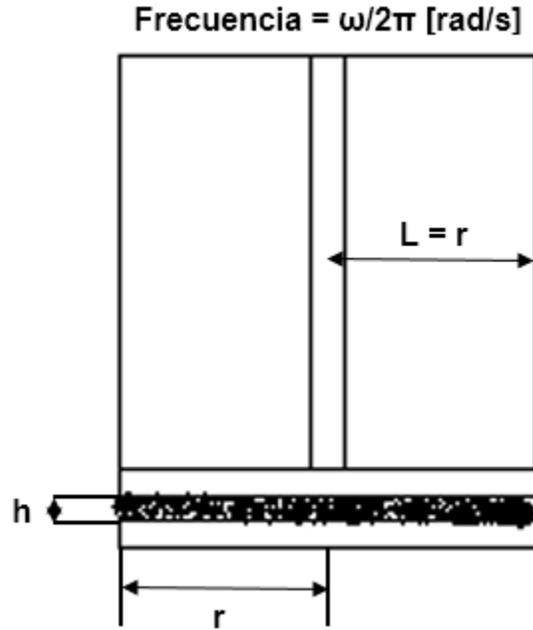
$$\tau_{12} = \eta(\dot{\gamma}_{12})\dot{\gamma}_{12} \quad (62)$$

Es decir, el componente resultante del tensor de esfuerzos  $\underline{\underline{\tau}}$  es:

$$\tau_{r\theta} = \tau_{12} \quad (63)$$

## Apéndice II. Definición de parámetros de la prueba de cizalla oscilatoria

Para ilustrar el concepto de pruebas oscilatorias, consideremos la geometría vane, la placa inferior está fija y las paletas son móviles, como se muestra a continuación (Figura II.1).



**Figura II.1.** Geometría vane.

La deformación en la muestra que yace entre las paletas y la placa inferior es una función del tiempo definida como:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \tag{64}$$

donde:

$\gamma_0 = \frac{L}{h}$  es la amplitud de la deformación

$L$  es la distancia recorrida por las paletas móviles, medida a partir del centro de la placa;  $h$  es la distancia entre las placas.

La rapidez de deformación de la muestra está dada por la derivada de  $\gamma$ , es decir  $\dot{\gamma}$ :

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \omega \cos(\omega t) \tag{65}$$

Cuando la amplitud de deformación es pequeña, de tal forma que el material se encuentre en la zona de viscoelasticidad lineal, el esfuerzo cortante producido al deformar la muestra ( $\tau$ ) está dado por:

$$\tau(t) = \tau_0 \text{sen}(\omega t - \delta) \quad (66)$$

donde  $\tau_0$  es la amplitud del esfuerzo cortante y  $\delta$  es el ángulo de desfase (también denominado ángulo de pérdida mecánica), respecto a la deformación, cuyo intervalo de valores es  $0^\circ > \delta > 90^\circ$ .

El esfuerzo puede descomponerse en dos componentes, un componente en fase y un componente fuera de fase. Puede definirse entonces un módulo de elasticidad compleja:

$$G^* = G' + iG'' \quad (67)$$

La señal en fase  $G'$ , es el módulo de almacenamiento, es una medida de la energía almacenada y recuperada por el material en un ciclo y es un indicador del componente elástico del material.

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (68)$$

$G''$  es el módulo de pérdida o módulo viscoso, es una medida de la energía disipada como calor por el material en un ciclo, y es un indicador del componente viscoso del material:

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (69)$$

La tangente de pérdidas es:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (70)$$

La viscosidad compleja es:

$$\eta^* = \frac{G''}{\omega} - i \frac{G'}{\omega} = \eta' - i\eta'' \quad (71)$$

siendo  $\eta'$  es la viscosidad dinámica y  $\eta''$  la componente elástica de  $\eta^*$ .

La magnitud de la viscosidad compleja es:

$$|\eta^*| = (\eta'^2 + \eta''^2)^{\frac{1}{2}} = \left[ \left(\frac{G''}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{G'}{\omega}\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\omega} |G^*| \quad (72)$$

A bajas frecuencias  $G'' > G'$  el material es líquido, al aumentar la frecuencia  $G' > G''$  el material es un sólido, el inverso de la frecuencia en la cuál  $G' = G''$  es el tiempo de respuesta  $\lambda_0$ .

### Apéndice III. Potencia de un agitador

La potencia de un agitador en un tanque de mezcla perfecta en flujo laminar, está dado por la siguiente ecuación:

$$P = K_L n^2 D_a^3 \eta \quad (73)$$

Donde

$P$ : es la potencia del impulsor en [HP].

$K_L$ : es un factor que depende de la geometría del impulsor y del tanque.

$n$ : son las revoluciones por minuto del impulsor [rpm].

$D_a$ : es el diámetro del impulsor en [m].

$\eta$ : es la viscosidad del fluido [Pa s].

$K_L$  es un valor que está relacionado con la geometría de los agitadores y se puede buscar en Tablas. La potencia del agitador es directamente proporcional a la viscosidad del fluido, es decir, si el fluido tiene una alta viscosidad, el impulsor tiene que tener una mayor potencia. (Couper, J., et. al, 2012).

## Bibliografía

1. A.G. Fredrickson, (1970). *A model for the thixotropy of suspensions*. AIChE. (3)16, 436 - 441.
2. Bautista, F., de Santos, J., Puig, J., Manero, O., (1999). *Understanding thixotropic and antithixotropic behavior of viscoelastic micellar solutions and liquid crystalline dispersions. I. The model*. Journal of non- newtonian fluid mechanics. 80(1), 93 – 113.
3. Berry, V., Murr, L., (1978). *Metallurgical Applications of bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena*. New Mexico, EE. UU: Academic Press.
4. Byron, R., Armstrong R., Hassager O., (1987). *Dynamics of polimeric liquids Vol.1*. Toronto, Canada: Jonh Wily & Sons.
5. Byron, R., Stewart, W., (2011). *Fenómenos del transporte*. Ciudad de México, México, Limusa Wiley.
6. Calderas, F., Sánchez – Solis, A. Maciel A., Manero, O., (2009). *The transient Flow of the PET – PEN – montmorillonite clay nanocomposite*. 10(1) Wiley interScience, 354 – 360.
7. Calderas, F., Medina, L., Linares, M., Urbano, H., Bernad, Ma. J, Manero, O., (2016). *Rheology of the ultrasound – induced gelation in poloxamer aqueus solutions*. Rheol Acta.
8. Caram, Y., Bautista, F., Puig, J., Manero, O., (2005). *On the rheological modeling of associative polymers*. Rheol Acta. 46(1), 45 – 47.

9. Chiou, B-S., Raghavan, S., Khan, S., (2001). *Effect of Colloidal Fillers on the Cross – Linking of a UV-Curable Polymer: Gel point Rheology and the Winter – Chambon Criterion*. Newark, EE. UU: Department of Chemical Engineering, University of Delaware.
10. Costa, E., Calleja G., Ovejero, G., de Lucas, A., Aguado, J., Uguina, M., A., (1984). *Ingeniería Química, 2. Fenómenos de transporte*. Madrid, España: Alhambra.
11. Couper, J., Penney, W., Fair, J., Walas, S., (2012). *Chemical Process Equipment: Selection and Design*, Massachusetts, EE. UU: Butterworth – Heinemann – Elsevier.
12. Fuentes, R., (2008). *Reología de suspensiones sólido – líquido (barros) algunos aspectos teóricos y experimentales antiguos y recientes*. Santiago, Chile: JRI Ingeniería.
13. Goodwin, J., W., Hughes, R., W., (2000). *Rheology for Chemists*. Cambridge, U.K: The Royal Society of Chemistry.
14. Habashi, F, (1967). *Kinetics and Mechanisms of Gold and Silver Dissolution in Cyanide Solution*. Butte, Montana: Montana College of Mineral Science and Technology, Departament of Metallurgy.
15. Harvey, R., Champe, P., Fisher, B., (2008). *Microbiología*. Piscataway, New Jersey: University of Medicine and Dentistry of New Jersey, Ed. LWW.
16. Herrera, E., Calderas, F., Chávez, A., Manero, O., (2009). *Study on the pulsating flow of a worm-like micelar solution*. *Journal of non – newtonian Fluid Mechanics*. 165(1), 174 – 183.

17. Juárez, A. (2004). *Biolixiviación de minerales sulfuro-ferroso en jales: aislamiento y caracterización de cultivos puros y mixtos de microorganismos involucrados* (tesis de doctorado). Universidad de Colima, Colima, México.
18. Macosco, C., W., (1994). *Rheology Principles, Measurements and Applications*. New York, EE. UU: Wiley – VCH.
19. Malkin, A., Y., (1994). *Rheology Fundamentals*. Moscow, Russia: Research Institute of Plastics, ChemTec Publishing.
20. Martínez, C., Vicente, J., Marqués, M., (1999). *Problemática ambiental que generan las explotaciones mineras*. Observatorio medioambiental. 2, 177 – 189.
21. Mingzhao, H., Yanmin W., Forssberg E., (2004). *Slurry rheology in wet ultrafine grinding of industrial minerals; a review*. Power Technology. 147(1), 94 - 112.
22. Mingzhao, H., Yanmin W., Forssberg E., (2005). *Parameter studies on the rheology of limestone slurries*. International Journal of Mineral Processing. 78(1), 63 - 77.
23. Moreno, L., Calderas, F., Sánchez, G., Medina, L., Sánchez, A., Manero, O., (2015). *Effect of cholesterol and triglycerides levels on the rheological behavior of human blood*. Korea – Australia Rheology Journal. 27(1), 1 – 10.
24. Morozov, A., Spagnolie, E., (2015). *Complex Fluids in Biological Systems*. New York, EE. UU: Springer Science.
25. Nava, F., Elorza, R., Pérez, R., Uribe, A., (2007). *Análisis químico de cianuro en el proceso de cianuración: revisión de los principales métodos*. Revista de Metalurgia. 43(1), 20 – 27.

26. Nuñez, D., Medrano, H., Valencia, J., Solís, A., López, J., Medina, L., (2013). *Bioteología de Minerales*. Durango, México: Dirección General de Educación Superior Tecnológica.
27. Nuñez, M. del C., Méndez, M., G. del C., Solorza, J., (2001). *Introducción a la Reología*. D.F., México: Instituto Politécnico Nacional.
28. Pal, R., (2007). *Rheology of particulate dispersions and composites*. Ontario, Canadá: University of Waterloo, CRC Press.
29. Parés, R., Juárez A., (2002). *Bioquímica de los Microorganismos*. Barcelona, España: Editorial Reverté.
30. Porro, S., Tedesco, P.H., (1990). *Bioliuviación de un mineral de manganeso y plata*. Revista de Metalurgia. 26(1), 36 – 40.
31. Rhagavan, S., Chen, L., McDowell, C., Khan, S., (1996). *Rheological study of crosslinking and gelation in chlorobutyl elastomer systems*. Polymer. 37(26), 5869 – 5875.
32. Rodríguez, Y., Ballester, A., Blázquez M.L., González, F., Muñoz, J.A. (2001). *Mecanismo de bioliuviación de sulfuros metálicos*. Revista de Metalurgia. 37(1), 665 – 672.
33. Rodríguez, Y., Ballester, A., Blázquez M.L., González, F., Muñoz, J.A. (2001). *La bioliuviación al comienzo del siglo XXI*. Revista de Metalurgia. 37(1), 616 – 627.
34. Romero, A., (2008). *Líquidos iónicos a temperatura ambiente: un nuevo medio para las reacciones químicas*. R. Acad. Cienc. Exact. Fís. Nat. 102(1), 79 – 90.

35. Rosales, V., Guerrero, R., Sáez M., (2001). *Biohidrometalurgia en la recuperación de valores metálicos*. Industrial Data. 2(4), 7 – 10.
36. Sabu, T., Yang, W., (2009). *Advances in polymer processing: from macro to nano scales*. New York, EE. UU: CRC press.
37. Salinas, E., Rivera I., Carrillo, R., Patiño, F., Hernández, J., Hernández, L., (2004). *Mejora del proceso de cianuración de oro y plata, mediante la preoxidación de minerales sulfurosos con ozono*. Journal of the Mexican Chemical Society. 48, 315 – 320.
38. Sámano, D., Sen, M., (2009). *Mecánica de fluidos*. Apuntes de la F.I de la U.N. A.M. Ciudad de México, México.
39. Shi, F., Napier-Munn, T., (1995). *Measuring the rheology of slurries using an on – line viscometer*. International Journal of mineral processing. 47(1), 153 – 176.
40. Trujillo, L., Santos, J., Calero N., Alfaro M., Muñoz J., (2012). *Caracterización reológica de una suspoemulsión comercial para uso agroquímico*. A. IQS, 561(1), 54 – 59.
41. TA Instruments, (2010). *AR – G2, AR 2000ex, AR 1500ex Rheometers Operato’s Manual*. New Castle, United Kingdom: TA Instruments.
42. Winter, H., Chambon, F., (1986). *Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point*. Massachusetts, EE. UU: Department of Chemical Engineering and Department of Polymer Science and Engineering, Amherst.