



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

CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE PULPAS CON CONCENTRADOS DE
HIERRO PROCESADOS POR BIOLIXIVIACIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE
IMPUREZAS

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

PRESENTA:
I.Q. LUIS ANTONIO RAMÍREZ TORRES

TUTOR PRINCIPAL
DR. OCTAVIO MANERO BRITO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
DR. LUIS MEDINA TORRES
FACULTAD DE QUÍMICA
DR. FAUSTO CALDERAS GARCÍA
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES-ZARAGOZA

Ciudad Universitaria, Cd. Mx, Julio 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Lugar donde se realizó la tesis:

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, México., 04510, México.

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Juárez del Estado de Durango (UJED), Avenida Veterinaria, s/n, Circuito Universitario, C.P. 34120, Durango, Dgo., México.

Jurado

Cargo	Nombre	Adscripción
Presidente	Dra. María Josefa Bernad – Bernad	Facultad de Química
Primer vocal	Dr. Octavio Manero Brito	Instituto de Investigaciones en Materiales
Segundo vocal	Dr. Edtson Emilio Herrera Valencia	Facultad de Estudios Superiores-Zaragoza
Tercer vocal	Dr. Gabriel Ascanio Gasca	Instituto de Ciencias Aplicads y Tecnología
Secretario	Dr. José Esteban López Aguilar	Facultad de Química

Contenido

Resumen	1
1 Introducción.....	2
1.1 Importancia del análisis reológico de pulpas minerales	4
2 Objetivos.....	7
2.1 Objetivos generales.....	7
2.2 Objetivos particulares	7
3 Hipótesis	8
4 Marco teórico	9
4.1 Mecanismo de biolixiviación de metales sulfurados	9
4.1.1 Biolixiviación sin contacto	10
4.1.2 Biolixiviación por contacto	10
4.1.3 Diversidad de microorganismos biolixiviantes	11
4.2 Microscopía electrónica de barrido con análisis elemental (SEM – EDS)	12
4.2.1 Análisis de EDS en SEM.....	13
4.3 Difracción de rayos X por el método de polvos (XDR).....	15
4.3.1 Ley de Bragg	16
4.4 Reología.....	18
4.5 Reología de suspensiones coloidales.....	20
4.6 Fundamentos de reología.....	22

4.6.1	Cinemática.....	22
4.6.2	Dinámica del esfuerzo	24
4.6.3	Viscoelasticidad.....	26
4.7	Caracterización reológica	28
4.7.1	Flujo cortante simple en estado estacionario.....	29
4.7.2	Flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud de deformación.....	31
4.7.3	Ecuaciones constitutivas reológicas	33
4.7.3.1	Modelo generalizado de Bautista – Manero – Puig	34
4.7.3.2	Modelos constitutivos viscoelásticos lineales	39
4.7.3.3	Ecuaciones constitutivas para pruebas oscilatorias.....	46
5	Desarrollo experimental.....	53
5.1	Mineral	53
5.2	Microorganismos y medio de cultivo	54
5.3	Proceso de biolixiviación	54
5.4	Cinética de disolución de elementos	55
5.5	Análisis de microscopía electrónica de barrido con análisis elemental.....	56
5.6	Análisis de difracción de rayos X por medio del método de polvos (XRD)	56
5.7	Pruebas reológicas	57
5.8	Modelado de las pruebas reológicas.....	58
6	Análisis de resultados y discusión	58

6.1	Cinética de disolución de elementos por biolixiviación.....	58
6.2	Microscopía electrónica de barrido con análisis elemental (SEM – EDR)	60
6.3	Difracción de rayos X con el método de polvos (XRD).....	64
6.4	Resultados, análisis y modelado de las pruebas reológicas.....	66
6.4.1	Flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud de deformación (SAOS).....	66
6.4.2	Flujo cortante simple estacionario.....	74
7	Conclusiones.....	82
8	Trabajo a futuro	84
9	Apéndice	84
9.1	Balance de masa	84
9.2	Balance de cantidad de movimiento lineal.....	85
9.3	Balance de energía mecánica.....	85
9.4	Balance de energía.....	86
9.5	Consideraciones importantes acerca del sistema reológico.....	86
9.6	Función viscosidad de la geometría helicoidal.....	88
9.6.1	Analogía de Couette	88
9.7	Transformada de Laplace de una derivada fraccional	90
9.7.1	Derivada fraccionaria de Caputo	90
10	Referencias	92

Índice de Figuras

Figura 4.1. Electrones secundarios de un rayo incidente en una muestra de material.	13
Figura 4.2. Proceso de generación de rayos X	14
Figura 4.3. Espectro típico de un análisis EDS	15
Figura 4.4. Diagrama esquemático de la ley de Bragg.....	16
Figura 4.5. Esquema de un difractómetro	17
Figura 4.6. Patrón de difracción característico de un material	17
Figura 4.7. Movimiento de elementos del fluido en flujo cortante y flujo extensional	19
Figura 4.8. Componentes del tensor de esfuerzos.	24
Figura 4.9. Diagrama esquemático de la amplitud de deformación como función del número de Deborah.....	27
Figura 4.10. Flujo cortante simple estacionario entre dos placas.....	29
Figura 4.11. Curva de flujo típica de un fluido no newtoniano.....	31
Figura 4.12. Analogía mecánica del modelo de Maxwell.....	41
Figura 4.13. Analogía mecánica del modelo de Zener.....	42
Figura 4.14. Analogía mecánica del modelo multimodal de Maxwell.....	43
Figura 4.15. Arreglo secuencial de un elemento fraccional del modelo de Maxwell fraccional tipo escalera	44
Figura 4.16. Analogías mecánicas de (a) Modelo de Maxwell y (b) modelo de Maxwell Fraccional	45
Figura 4.17. Analogía mecánica del modelo fraccional de Zener.....	46
Figura 4.18. Algoritmo para expresar ecuaciones constitutivas en términos de G' y G'' en la zona de viscoelasticidad lineal	47

Figura 4.19. Tangente de pérdida de la cinética del PDMS estequiométricamente balanceado.	50
Figura 4.20. Respuesta viscoelástica lineal de partículas esféricas de PMMA con un diámetro = 267 nm y $\phi = 0.61$	53
Figura 5.1. Incubadora de la cepa de microorganismos.	54
Figura 5.2. Sistema de biolixiviación.	55
Figura 6.1. Disolución de impurezas (%) en función del tiempo de biolixiviación.	59
Figura 6.2. Micrografía SEM y análisis elemental EDS de varias fases sólidas, antes de la biolixiviación con 30% de sólidos. (6.2a) SEM a 1500X del mineral; (A) es la fase sólida de complejos de Cu - Fe, (B) es la fase sólida de complejos de hierro, y (C) es la fase sólida de carbonatos de calcio, (6.2b) análisis elemental de la fase sólida de complejos de Cu – Zn, (6.2c) análisis elemental de la fase sólida de carbonatos de calcio y (6.2d) análisis elemental de la fase sólida de hematita	60
Figura 6.3. Micrografía SEM y análisis elemental EDS de varias fases sólidas después de la biolixiviación con 30% de sólidos. (6.3a) SEM a 1700X del mineral; (A) primera fase sólida de complejos de Fe - Zn, (B) segunda fase sólida de complejos de Fe – Zn, y (C) fase sólida de Magnesio – ferrita, (6.3b) y (6.3c) son el análisis elemental de las fases sólidas 1 y 2 de complejos de Fe – Zn respectivamente y (6.3d) es el análisis elemental de la fase sólida de Mg – ferrita.....	62
Figura 6.4. Difractogramas; (6.4a) antes de la biolixiviación (30% de sólidos) y (6.4b) después de la biolixiviación.....	66
Figura 6.5. Evolución de G' (símbolos llenos) y G'' (símbolos vacíos) con % γ para la muestra de biolixiviación con 30% de sólidos al día 0 en escala logarítmica	67

Figura 6.6. Módulo elástico (símbolos llenos) y Módulo viscoso (símbolos vacíos) en función de la frecuencia angular a distintos tiempos de proceso en escala logarítmica. (6.6a) Biolixiviación con 30% de sólidos y 10% (v/v) de inóculo, (6.6b) Biolixiviación con 40% de sólidos y 5 % (6.6c) biolixiviación con 60% de sólidos y 5% (v/v) de inóculo y (6.6d) comparación de las máximas respuestas viscoelásticas de (6.6a), (6.6b) y (6.6c)	69
Figura 6.7. Viscosidad compleja η^* como función de la frecuencia angular para varios tiempos de biolixiviación en escala logarítmica	70
Figura 6.8. Módulo elástico (símbolos llenos) y módulo viscoso (símbolos vacíos) como función de la frecuencia angular en escala logarítmica para distintos tiempos de proceso. La línea continua representa la predicción del modelo multimodal de Maxwell.	72
Figura 6.9. Tan delta (tangente de pérdidas) como función de la frecuencia a diferentes tiempos de biolixiviación.	74
Figura 6.10. Viscosidad cortante en función de la rapidez de deformación a varios tiempos de biolixiviación. (6.10a) Biolixiviación con 30% de sólidos y 10% (v/v) de inóculo, (6.10b) biolixiviación con 40% de sólidos y 5 % (v/v) de inóculo, (6.10c) biolixiviación con 60% de sólidos y 5% (v/v) de inóculo y (6.10d) comparación de las máximas viscosidades cortantes de (6.10a), (6.10b) y (6.10c).....	76
Figura 6.11. Viscosidad cortante en función de la rapidez de deformación para varios tiempos de biolixiviación	78
Figura 6.12. Viscosidad a bajas rapidez de deformación en función del tiempo de biolixiviación. Estos valores de viscosidad corresponden a los obtenidos por el ajuste del modelo BMP.....	80
Figura 6.13. Curva de crecimiento de <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> A01 en medio con S_0 y medio con $Na_2S_2O_3$	80

Figura 9.1. Analogía de Couette.....	89
Figura 9.2. Coordenadas cilíndricas de la geometría de cilindros concéntricos	89

Índice de Tablas

Tabla 1.1. Impurezas más comunes en el concentrado de hierro	3
Tabla 4.1. Características de las distintas zonas de la viscoelasticidad.....	28
Tabla 4.2. Relaciones matemáticas útiles en pruebas oscilatorias de pequeña amplitud	33
Tabla 4.3. Ecuaciones constitutivas para el flujo oscilatorio de pequeña amplitud de deformación.....	48
Tabla 6.1. Composición química del mineral (% de masa normalizada) antes de la biolixiviación (30% de sólidos).....	61
Tabla 6.2. Composición química del mineral (en % masa normalizada) después de la biolixiviación con 30% de sólidos.....	63
Tabla 6.3. Parámetros usados en el modelo multimodal de Maxwell para describir los datos de SAOS	72
Tabla 6.4. Ventajas y desventajas comparativas de las distintas condiciones de biolixiviación estudiadas	77
Tabla 6.5. Parámetros del modelo BMP	81
Tabla 9.1. Consideraciones del sistema reológico.....	87

Resumen

En este trabajo se estudió un proceso de biolixiviación por medio de microorganismos acidófilos empleados para eliminar impurezas de un concentrado de hierro, tales como, zinc, fósforo, potasio y óxido de calcio. Esta pulpa de mineral contiene; principalmente, óxidos de hierro tales como hematita (Fe_2O_3) y magnetita (Fe_3O_4) con trazas de impurezas de los elementos antes mencionados. El proceso de biolixiviación se realizó en un tanque de agitación continua (CSTR) a condiciones pre - definidas partiendo de un trabajo previo. La cinética de disolución de impurezas dependientes del tiempo fueron evaluadas, a la par con diversas técnicas analíticas que permitieron determinar la composición inicial y final de los concentrados de hierro, tales como microscopía electrónica de barrido con análisis elemental (SEM – EDR), difracción de rayos X por medio del método de polvos (XRD), y análisis reométricos tanto en flujo de corte oscilatorio de pequeña amplitud de deformación, como flujo de corte simple en estado estacionario; los cuales fueron representados empleando el modelo de Maxwell multimodal y un modelo cinético – reológico Bautista – Manero – Puig (BMP), respectivamente. Los resultados muestran una gran disolución de impurezas de hasta un 71.52% de fósforo, 91.25% de óxido de calcio, 74% de potasio y 53.3% de zinc, además, la ley del hierro aumento 3 – 4% con un tiempo óptimo de 5 días de biolixiviación con 30% de sólidos (m/m) y con 10% de inóculo (v/v), además, al día 5 se observó la máxima respuesta reológica, lo cual coincide con la fase estacionaria del crecimiento bacteriano. Adicionalmente, se demostró que la cinética de concentración de microorganismos en la pulpa mineral influye en la respuesta reológica. El comportamiento reológico de las pulpas de mineral presenta un comportamiento no newtoniano del tipo adelgazante al flujo ($n > 1$), con características viscoelásticas, donde la componente viscosa predomina en flujo oscilatorio con un comportamiento *pseudo – sólido* y con características de un gel débil de acuerdo al criterio de Winter y Chambon. Finalmente, los parámetros reológicos obtenidos en este trabajo son importantes para el diseño y optimización de un reactor CSTR en el procesamiento de pulpas minerales a nivel industrial.

1 Introducción

Los avances tecnológicos de la modernidad requieren para su desarrollo y soporte de un constante suministro de metales. Algunos de los procesos metalúrgicos comúnmente utilizados a nivel industrial para la recuperación de metales desde minerales son: amalgamaciones, flotación, lixiviación, tostado y oxidación a altas presiones y temperaturas (Wills y Finch, 2015). La flotación es uno de los procesos más utilizados debido a que se obtienen concentrados de metales con una pureza cercana al 90%. Lo anterior necesariamente implica la presencia de impurezas en el concentrado obtenido, lo que se traduce en altos precios en el procesado y, por ende, en el precio final de la materia prima (Wills y Finch, 2015). La mayoría de los procesos mencionados generan efluentes gaseosos tóxicos (Guerrero, 2005; Rodríguez et al., 2001; Martínez et al., 1999; Decker, 1986).

Cabe mencionar que solamente 5 minerales ferrosos son utilizados para la extracción de hierro debido a su rentabilidad económica: la magnetita (Fe_2O_4), la hematita (Fe_2O_3), la goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$), la limonita ($\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n(\text{H}_2\text{O})$) y la siderita (FeCO_3).

Los minerales de *alto grado* son la magnetita y la hematita, mientras que los de *bajo grado* son la goethita, la limonita y la siderita. Las impurezas más comunes en los minerales versus los contrastes operacionales que causa en la obtención de hierro o acero se muestran en la

Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Impurezas más comunes en el concentrado de hierro.

Impureza	Características relevantes	Contrastes en el proceso de obtención de hierro/acero
Sílice	Es la impureza más común en el mineral. La sílice que se encuentra en forma de cuarzo es menos densa que los minerales ricos en hierro.	Es la más fácil de separar. Se extrae con la escoria (v.g. en un horno alto) en forma de óxido por medio de un fundente. Se busca que la cantidad de sílice en el mineral sea < 2%.
Alúmina	Es más difícil de reducir que la sílice.	Aumenta la viscosidad del fundido. Disminuye la maleabilidad del acero. Se desea que la cantidad de alúmina en el mineral sea del 0.8% - 1.5%.
Fósforo	Se reduce fácilmente a altas temperaturas.	Sube la temperatura de transición dúctil – frágil del acero. Lo anterior provoca que el acero sea frágil a temperatura ambiente. Para un mineral de hierro, el límite aceptable de fósforo es entre 0.08% - 0.1%.
Zinc	Se encuentra como complejo con no metales y metales, por ejemplo: con el azufre o con el cobre. Condensa a 600°C. En altos hornos se encuentra en forma de vapor.	En altos hornos, provoca la degradación del carbono en recubrimientos cerámicos. A altas temperaturas forma óxidos con el carbono.
Azufre	Se reduce parcialmente. En condiciones húmedas y oxidativas el azufre se encuentra en forma de tiosulfatos.	Es altamente perjudicial en la fabricación del acero. En la fabricación de acero, la mayoría del azufre entra a través del coque. Disminuye la maleabilidad del hierro/acero. Se busca que el contenido de azufre sea <0.01%.
Titanio	Tiene una gran afinidad por el oxígeno, de hecho, es 10 veces más reactivo que la alúmina.	Disminuye radicalmente la capacidad de fluir del fundido. Se desea que la cantidad de TiO ₂ esté por debajo del 0.13%.

En la actualidad, la industria minera busca nuevas alternativas para remover impurezas de concentrados minerales por medio de técnicas bio – hidrometalúrgicas, debido a sus ventajas ampliamente reconocidas, en particular, en la recuperación de metales preciosos (Núñez – Ramírez et al., 2018; Shiers et al., 2016; Johnson, 2014; Rodríguez et al., 2001; Decker, 1986). Por lo anterior, una alternativa interesante y prometedora para remover impurezas de un concentrado de mineral parece ser el proceso de biolixiviación.

1.1 Importancia del análisis reológico de pulpas minerales

El problema de transporte de pulpas minerales está relacionado principalmente con la estimación, a través de expresiones empíricas, de las caídas de presión entre dos puntos de una conducción (v.g. una tubería o una canaleta). Entre las ecuaciones más utilizadas en la predicción de caídas de presión se encuentran las de Coolebrok – White, Slatter, Wasp y Wilson Thomas, entre otras (Slatter, 1997; Levenspiel, 1986). Dichas expresiones requieren directa o indirectamente de la elección de parámetros reológicos para adecuar las estimaciones de caída de presión a las condiciones en las que el fluido se transporta. De esta forma, la viscosidad al flujo de corte de las pulpas minerales y el esfuerzo de cedencia definen las características hidrodinámicas de las canaletas o tuberías y, por lo tanto, la necesidad de sistemas de bombeo (mediante el diseño de sus características mecánicas al flujo).

Las propiedades reológicas de las pulpas mineras también influyen en el diseño de los sistemas de concentración de minerales y en los depósitos de relaves, sobre todo si estos se diseñan con altas concentraciones de sólidos, con el fin de minimizar la demanda de agua fresca de la faena (por ejemplo: relaves en pasta).

Por otro lado, el sistema de biolixiviación se puede representar por medio de una suspensión coloidal; donde la fase continua contiene los nutrientes necesarios para la sobrevivencia del microorganismo, y la fase dispersa está compuesta por partículas rígidas de forma y tamaño variable, además de la propia bacteria (Tributsch, 2000). Así pues, las propiedades reológicas de las pulpas minerales cambian conforme la cinética de biolixiviación, debido al aumento en la concentración de bacterias en la pulpa de mineral, también, otros factores que afectan esta respuesta reológica es la cantidad de la fase sólida presente, la concentración de iones en la fase acuosa, la cantidad de iones adheridos en la superficie de la fase sólida (capa de Stern), morfología y tamaño del mineral, distribución de partícula, pH, propiedades físicas de cada fase y la anisotropía de la distribución de carga superficial (Zhang y Peng, 2015; Mewis y Wagner, 2012; Russel et al., 2007; Pal, 2007; Boger, 1999).

Por otro lado, Patricio et al. (2014) investigaron el crecimiento de diferentes cepas de *Estafilococos in situ* mediante la respuesta reológica, encontrando máximos en la viscosidad cortante justo cuando termina la fase exponencial de crecimiento y disminuyendo en la fase de muerte; lo mismo observaron en pruebas oscilatorias de pequeña amplitud de deformación, argumentando que la respuesta mecánica al flujo se debe a dos efectos acoplados: el aumento en la concentración de bacterias en el medio y a las diversas interacciones en el sistema. Adicionalmente, Nosrati et al. (2011) demostraron que la anisotropía de las partículas y las interacciones partícula – partícula en solución contribuyen a un comportamiento de reología compleja durante el proceso bio–hidrometalúrgico, mostrando tixotropía, reopexia, esfuerzos de cedencia, y características de un gel debil.

Por lo tanto, la caracterización microestructural y reológica de las pulpas minerales son factores decisivos para establecer los parámetros óptimos en un proceso de biolixiviación en

la industria minera, donde se presentan, en la mayoría de los casos, suspensiones coloidales concentradas (Núñez – Ramírez, 2018). Cabe mencionar que, investigaciones enfocadas en las propiedades reológicas en presencia de exopolisacáridos (EPS) en función de la concentración de bacterias son relativamente escasas en la literatura científica.

En el proceso de biolixiviación las bacterias acidófilas prosperan a un pH bajo. Para alimentarse, la bacteria excreta EPS para cumplir con sus procesos metabólicos. Los EPS contienen proteínas que forman varias estructuras moleculares; estas son usadas por el microorganismo para adherirse a la superficie del mineral, a lo anterior se le ha denominado en conjunto: *biofilm* (Zhang et al., 2019; Ruas – Maiedo y de los Reyes – Gavilan, 2005; Karamankev, 1991). Dichas estructuras están influenciadas por las propiedades físicas de la fase dispersa (mineral), como el tamaño de partícula (Rivas y Colas, 2005; Pérez, 2004; Cerpa et al., 2001, 1991), polidispersidad, propiedades del mineral (Zamora, 2003), características químicas de la superficie y el pH del medio continuo (Garcell, 2004, 2001; Cerpa y Garcell, 1998). Los EPS de la bacteria acidófila requieren de estudios más profundos, ya que procesos tales como la fermentación, la estructura molecular exacta y las propiedades físicas son desconocidas aun (Wang y Salem, 2019).

El presente trabajo contribuye al entendimiento de un nuevo proceso de biolixiviación de pulpas de hierro en función de su respuesta reológica y de su caracterización microestructural, a fin de estimar el tiempo óptimo de remoción de impurezas (fósforo, potasio, zinc, silicatos y carbonatos) y disminuir el costo del procesamiento de la pulpa mineral.

Los parámetros de eficiencia se basan principalmente en las propiedades reológicas, la cual manifiesta un incremento de viscosidad de las pulpas minerales conforme la cinética de

biolixiviación evoluciona. Adicionalmente, el conocimiento de la viscosidad de las pulpas es importante para la predicción de los patrones de flujo durante el transporte tanto en el biorreactor como en tuberías (Kelessidis et al., 2007), así como en el cálculo de la velocidad crítica para mantener los sólidos en suspensión (Davies, 1986). La relación descubierta entre la cinética de biolixiviación de concentrados de hierro, y el incremento en la respuesta reológica de las pulpas minerales es una de las contribuciones más importantes de este trabajo. En general, este análisis puede representar una alternativa interesante para la optimización y/o diseño de un proceso de biolixiviación en un tanque CSTR en la industria minera.

2 Objetivos

2.1 Objetivos generales

Estudiar y modelar la respuesta reológica de la cinética de biolixiviación a diferentes concentraciones de sólidos, y corroborar mediante pruebas de análisis de composición química la relación entre la manifestación macro y micro - estructural en un proceso de biolixiviación.

2.2 Objetivos particulares

- Evaluar la cinética de disolución de elementos de un proceso de biolixiviación por medio de espectrometría de emisión atómica con plasma inductivo (ICP -AES).
- Describir la composición química del concentrado mineral antes y después de ser sometido a un proceso de biolixiviación mediante ensayos de microscopía electrónica de barrido con análisis elemental (SEM – EDR) y difracción de rayos X por el método de polvos (XRD).

- Analizar el comportamiento mecánico al flujo de las pulpas minerales mediante pruebas de flujo de corte simple en estado estacionario y flujo de corte oscilatorio de pequeña amplitud de deformación (SAOS) en función del tiempo del proceso de biolixiviación, a diferentes condiciones estudiadas.
- Estimar mediante ecuaciones constitutivas parámetros reológicos tales como: viscosidad al flujo de corte η , viscosidad a bajas rapidezces de deformación η_0 y tiempo de relajación λ_0 de la respuesta reológica a las condiciones óptimas de un proceso de biolixiviación.

3 Hipótesis

Las bacterias acidófilas actuarán sobre las impurezas que se encuentran incrustadas en la estructura cristalina del mineral, en especial en compuestos de metales sulfurados, lo que elevaría la pureza del hierro (Ley de hierro).

El máximo valor de la respuesta reológica en la cinética de biolixiviación corresponderá al tiempo de la máxima concentración de bacterias presentes en la pulpa mineral (fase estacionaria de crecimiento).

Los ensayos de microscopía electrónica de barrido, y difracción de rayos X por el método de polvos, detectarán un cambio en la composición y en la morfología del mineral.

La cinética de disolución de elementos junto con las pruebas reológicas proporcionará los criterios necesarios para proponer un tiempo óptimo de un proceso de biolixiviación.

4 Marco teórico

4.1 Mecanismo de biolixiviación de metales sulfurados

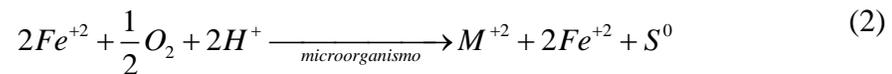
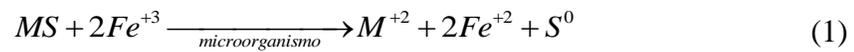
La biolixiviación es el proceso por el cual metales de una fase sólida se disuelven a una fase líquida por medio de la acción de microorganismos en un ambiente reductor (Zhang et al., 2019; Mikoda et al., 2019; Erüst et al., 2013). Este proceso es de bajo costo (de 0.3 – 0.5 veces el costo de un proceso convencional) y de bajo impacto ambiental siempre que el agente ácido de biolixiviación se trate de una manera adecuada (Gu et al., 2018). La recuperación de metales pesados por medio de bacterias acidófilas en la actualidad es una técnica biotecnológica que se está desarrollando y es reconocida mundialmente (Wills & Finch, 2015; Vera et al., 2013). Avances en el campo de la biología molecular, técnicas ómicas (Genómica, Interactómica, Metabolómica, etc.), análisis químico y ciencia de las superficies (nanobiotecnología) han contribuido de manera significativa en el entendimiento de este bioproceso (Vera et al., 2013). Sin embargo, los mecanismos a nivel molecular en la interfaz mineral – bacteria todavía son desconocidos (Wang et al., 2019).

Los fundamentos bioquímicos de las reacciones de biolixiviación han sido objeto de una profunda investigación en los últimos 30 años. De hecho, se ha llegado a un consenso en el mecanismo de biooxidación de metales sulfurados (Schippers et al., 1996, 1999; Schippers y Sand, 1999). Es generalmente aceptado que el llamado *mecanismo directo* (la oxidación enzimática directa del metal sulfurado (Ehrlich, 2009)), estrictamente hablando, no existe. El *mecanismo indirecto* (la oxidación no – enzimática del sulfuro metálico por iones Fe^{3+} combinado con una re - oxidación enzimática de los iones Fe^{2+}) se acepta todavía. Estudios recientes argumentan que hay dos métodos de biolixiviación: biolixiviación por contacto y biolixiviación sin contacto (Sand et al., 2001).

4.1.1 Biolixiviación sin contacto

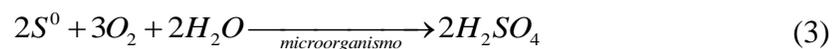
Se debe básicamente a la acción de bacterias planctónicas (bacterias que se encuentran en la fase líquida), las cuales oxidan los iones Fe^{2+} presentes en solución. Los iones Fe^{3+} resultantes se adhieren al mineral donde son reducidos y los compuestos sulfurados son oxidados. Así, los iones Fe^{2+} entran de nuevo al ciclo.

El agente de biolixiviación, el Fe^{3+} , es regenerado por el microorganismo según las **Ecuaciones (1) y (2)** (Ramírez, 2016; Sand et al., 1995).



donde, M es el metal sulfurado.

El azufre elemental que se forma en el proceso mediante la primera reacción es oxidado a ácido sulfúrico por el microorganismo. La producción de este ácido disminuye el pH durante la biolixiviación y cataliza el proceso (**Ecuación (3)**), además, mejora las condiciones de vida de las bacterias, su adherencia al mineral y evita la precipitación de jarositas (generados a partir de la oxidación de sulfuros de hierro) los cuáles crean una barrera difusional entre el sulfuro y el Fe^{3+} (Ramírez, 2016; Rodríguez et al., 2001)

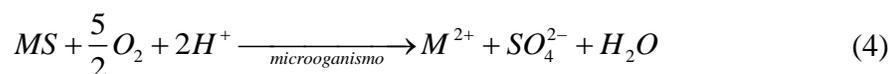


4.1.2 Biolixiviación por contacto

Se manifiesta cuando el microorganismo se adhiere a la superficie del mineral donde se encuentran los metales sulfurados. Lo anterior se debe a que se llevan a cabo procesos electroquímicos, que tienen como resultado la disolución de minerales sulfurados; se lleva a

cabo en la interfase entre el microorganismo y el mineral (Vera et al., 2013). En el espacio interfacial se encuentran unas sustancias poliméricas extracelulares (EPS).

El microorganismo ataca al metal sulfurado mediante la adherencia (por medio de EPS) a la superficie del mineral, y la consecuente catálisis enzimática por transporte de electrones desde la parte reducida del mineral (sulfuro) al oxígeno disuelto en el medio (Ramírez, 2016; Berry y Murr, 1978) como lo muestra la **Ecuación (4)**.



En ambos métodos de biolixiviación, la bacteria contribuye a la disolución del mineral debido a la generación del agente oxidante (Fe^{3+}) y a la oxidación subsecuente de los compuestos sulfurados liberados del metal sulfurado hacia el ácido sulfúrico.

Los metales que se encuentran combinados con azufre por sí solos pueden ser conductores, semiconductores o aislantes y sus componentes elementales son parte de una red cristalina (Vera et al., 2013). Estudios muestran que este tipo de enlaces únicamente pueden ser rotos por medio de transferencia de electrones de múltiple paso con un oxidante como el ion Fe^{3+} tal y como se da en la biolixiviación (Borg y Dienes, 1992; Vaughan y Craig, 1978).

4.1.3 Diversidad de microorganismos biolixiviantes

Los microorganismos capaces de disolver metales sulfurados por lo general pertenecen al dominio de las *Archaea*, además, sobreviven en ambientes ácidos o neutros y son capaces de oxidar ya sea compuestos sulfurados inorgánicos y/o iones Fe^{2+} . Las bacterias lixiviantes se distribuyen en una amplia variedad de filos, en particular: *Proteobacteria* (*Acidithiobacillus*, *Acidiphilium*, *Acidiferrobacter* y *Ferrovum*); *Nitrospirae*

(Leptospirillum); Firmicutes (Alicyclobacillus, Sulfobacillus) y Actinobacteria (Ferrimicrobium, Acidimicrobium, Ferrithrix).

4.2 Microscopía electrónica de barrido con análisis elemental (SEM – EDS)

Esta técnica se empleó para la caracterización de pulpas minerales sometidas a cambios micro-estructurales en el proceso biooxidativo de estudio, el cuál emplea rayos de electrones enfocados con el fin de obtener información en escala nanométrica de una muestra. Los principales tipos de señales que son detectados son los electrones retrodispersados (BSE) y los electrones secundarios (SE), los cuales generan una imagen en escala de grises de la muestra capaces de amplificar varios órdenes de magnitud la imagen. Sin embargo, hay más señales que son producto de la interacción electrones – materia y estos pueden proveer información adicional acerca de la muestra. Los electrones retrodispersados producen imágenes con contraste que llevan en sí información acerca del número atómico de partículas del material; los electrones secundarios dan información topográfica; los electrones responsables de la catodoluminiscencia proveen información acerca de la estructura electrónica de la composición química de los materiales; y los electrones transmitidos pueden describir la estructura interna y cristalografía de la muestra (**Figura 4.1**). Otro tipo de señal que es ampliamente usada en SEM son los rayos X.

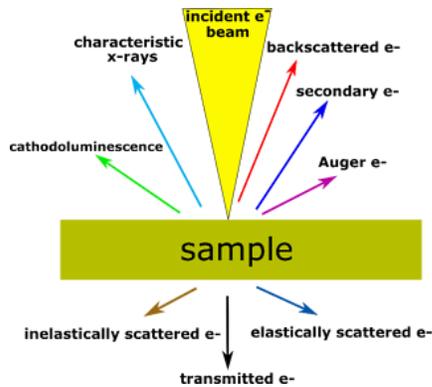


Figura 4.1. *Electrones secundarios de un rayo incidente en una muestra de materia (tomado de Nanakoudios, 2018).*

4.2.1 Análisis de EDS en SEM

Esta técnica consiste en que cada átomo tiene una cantidad de electrones fija que residen, bajo condiciones normales, en posiciones específicas. Estas posiciones pertenecen a ciertas capas electrónicas, los cuales tienen diferentes niveles discretos de energía (**Figura 4.2**). La generación de rayos X en un SEM se realiza en dos procesos básicos. En el primero, el rayo de electrones impacta la muestra y transfiere parte de su energía cinética a los átomos que componen el material de estudio. Si la transferencia ocurre, el electrón deja un hueco en la muestra. Los hoyos tienen una carga positiva y, en el segundo paso del proceso, atraen los electrones (cargados negativamente) de capas exteriores del átomo. Cuando un electrón de capas exteriores (con más energía) llena el hoyo de capas inferiores (menos energéticas), la diferencia de energía de esta transición puede ser expulsada en forma de rayos X. Dicho rayo X tiene la energía que es característica de la diferencia de energía de dos capas electrónicas adyacentes tal y como se muestra en la **Figura 4.2**. El cual a su vez depende del número atómico. En este sentido, estos rayos X son la *huella digital* de cada elemento y pueden ser usados para identificar el tipo de elementos que existen en una muestra, a esta técnica se le

conoce como espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS o EDX) (Nanakoudis, 2018).

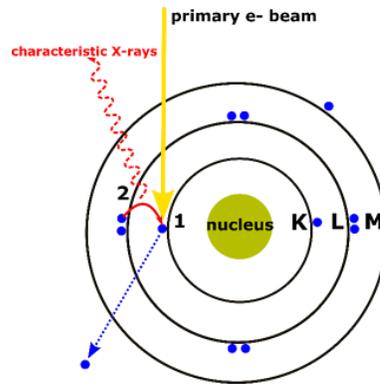


Figura 4.2. Proceso de generación de rayos X: 1) La energía transferida al electrón del elemento lo derriba dejando un hoyo; 2) La vacancia la ocupa otro electrón proveniente de capas electrónicas de mayor energía y el rayo X característico es liberado (tomado de Nanakoudios, 2018).

Un equipo SEM – EDS posee detectores hechos de silicio que se colocan en un ángulo cercano a la muestra, y tienen la habilidad de medir la energía de los fotones entrantes que pertenecen a los rayos X. Los datos que son generados por el análisis EDS consiste en un espectro con picos correspondientes a todos los elementos presentes en la muestra como lo muestra la **Figura 4.3**. Donde, la posición de los picos en un espectro EDS lleva a la identificación de los elementos, y el tamaño del pico ayuda a la cuantificación de la concentración de cada elemento en la muestra.

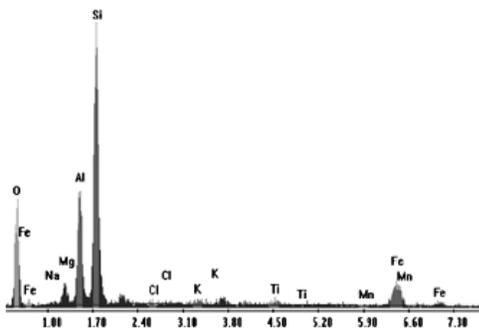


Figura 4.3. Espectro típico de un análisis EDS: en el eje y se muestra la cantidad de detecciones en el sensor y en el eje x la energía de los rayos X (tomado de Nanakoudios, 2018).

Además, el análisis de EDS puede ser usado cualitativamente (tipo de elementos) así como cuantitativamente (el porcentaje de la concentración de cada elemento en la muestra). Es un análisis no destructivo que requiere de poca cantidad de muestra, además los SEM – EDS modernos poseen un software dedicado a la auto identificación de los picos, así como el cálculo del porcentaje de cada elemento.

4.3 Difracción de rayos X por el método de polvos (XDR)

El conocimiento actual de la disposición atómica y molecular de los materiales sólidos se debe en gran parte a la investigación fruto de la técnica de difracción de rayos X, además, los rayos X tienen una gran importancia en el desarrollo y caracterización de nuevos materiales. El fenómeno de difracción se da cuando una onda encuentra una serie de obstáculos separados regularmente, que (1) son capaces de dispersar la onda y (2) están separados por distancias comparables en magnitud a la longitud de onda del haz incidente (Callister, 1995).

4.3.1 Ley de Bragg

La estructura cristalina de un material puede analizarse al utilizar la difracción de rayos X (XRD) o difracción de electrones. Max Von Laue (1879 – 1960) recibió el premio Nobel en 1914 por su descubrimiento relacionado con la difracción de rayos X por medio de un cristal. William Henry Bragg (1862 – 1942) y su hijo William Lawrence Bragg (1890 – 1971) recibieron el premio nobel en 1915 por sus contribuciones a la XRD. Cuando una onda de rayos X de una sola longitud de onda del mismo orden de magnitud que el espacio interatómico del material incide sobre este, los rayos X se dispersan en todas direcciones. Gran parte de la radiación dispersada de un átomo cancela la radiación dispersada de los otros átomos; sin embargo, los rayos X que inciden sobre ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos son reforzados. Los rayos X son difractados, o la onda es reforzada cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg (**Ecuación (5)**).

$$\text{Sen}\theta = \frac{\lambda_o}{2d_{hkl}} \quad (5)$$

donde, θ es la mitad del ángulo entre el haz que se difracta y la dirección del haz original, λ_o es la longitud de onda de los rayos X incidentes y d_{hkl} es la distancia interplanar entre los planos que generan el reforzamiento del haz.

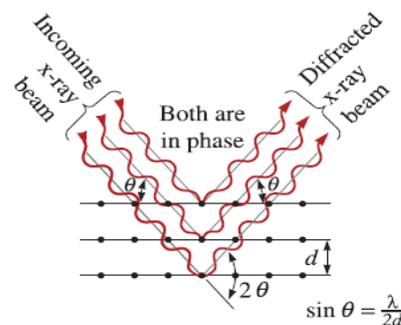


Figura 4.4. Diagrama esquemático de la ley de Bragg (tomado de Askeland et al., 2012).

Cuando se pulverizan materiales finos, siempre hay por lo menos unas cuantas partículas de polvo cuyos planos (hkl) están orientados al ángulo apropiado θ para cumplir la ley de Bragg. En un difractómetro (**Figura 4.5**), un detector de rayos X en movimiento registra los ángulos 2θ a los cuáles se difracta el haz, dando un patrón característico como el que se muestra en la **Figura 4.6**.

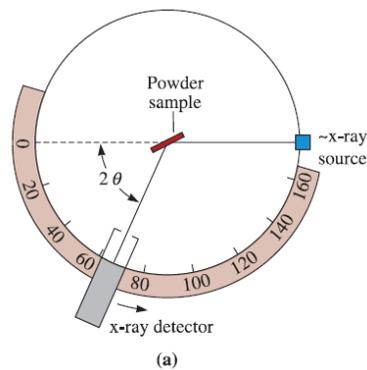


Figura 4.5. Esquema de un difractómetro (tomado de Askeland et al., 2012).

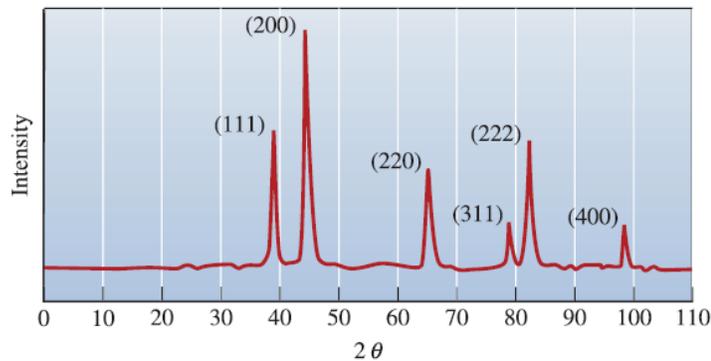


Figura 4.6. Patrón de difracción característico de un material (tomado de Askeland et al., 2012).

Adicionalmente, si se conoce λ_0 de los rayos X, se puede determinar los espacios interplanares y, con otros parámetros, la identidad de los planos que ocasionan la difracción (Callister, 1994). Por lo general, los rayos X emitidos por el cobre tienen una $\lambda_0 = 1.541 \text{ \AA}$ por lo que son utilizados. Por ejemplo, para determinar la estructura cristalina de un material cúbico, primero se observa el patrón de las líneas de difracción. A la distancia entre dos

planos paralelos adyacentes de átomos con los mismos índices de Miller hkl se le llama espaciado interplanar (d_{hkl}). El espacio interplanar en materiales cúbicos simples está dado por la **Ecuación (6)** (Askeland et al., 2012; Callister, 1994)

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (6)$$

Donde, a_0 es el parámetro de red y hkl son los índices de Miller de los planos adyacentes que se están considerando.

Los espaciados interplanares para otros tipos de celdas se representan con expresiones complicadas. Cabe aclarar que la ley de Bragg es una condición necesaria pero no suficiente para la difracción de cristales reales. Dicha ley especifica condiciones para que ocurra la difracción en celdas unitarias con átomos sólo en los vértices (Callister, 1994).

4.4 Reología

La ley de viscosidad de Newton predice un comportamiento lineal de \underline{T} frente a \underline{D} (**Ecuación (7)**) cuya pendiente es la viscosidad newtoniana μ (Bird et al., 1987). Este razonamiento es válido para todos los gases y líquidos homogéneos (que no polimerizan). Muchos de los materiales de interés industrial (como las pulpas minerales) no siguen la ley de Newton. A estas sustancias se le conocen con el nombre de fluidos no newtonianos. El tema del flujo no – newtoniano constituye actualmente una rama de una ciencia más amplia llamada reología (Bird et al., 1987, 2011; Barnes, 2000; Macosko, 1994; Barnes et al., 1989; Walters, 1975).

$$\underline{\underline{T}} = 2\mu\underline{\underline{D}} \quad (7)$$

donde, $\underline{\underline{T}}$ es el tensor de esfuerzos, μ es la viscosidad newtoniana y $\underline{\underline{D}}$ es el tensor de rapidez de deformación.

La reología se define como *el estudio de la deformación y flujo de la materia*. Dicha definición fue aceptada cuando se fundó la *American Society of Rheology* en 1929 (Barnes, et al., 1989). En relación al movimiento relativo de las partículas adyacentes del fluido, existen dos tipos de flujo: el cortante y el extensional. En el flujo cortante los elementos del fluido fluyen encima o sobre sí mismos, mientras que, en el flujo extensional los elementos cercanos fluyen hacia o lejos de sí mismos (**Figura 4.7**).

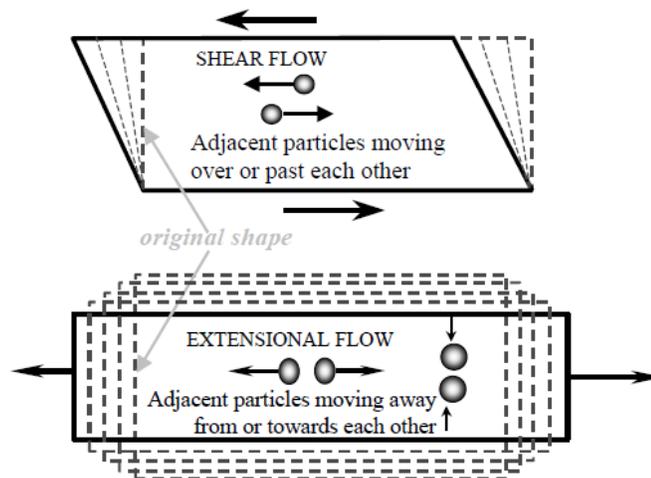


Figura 4.7. Movimiento de elementos del fluido en flujo cortante y flujo extensional (tomado de Barnes ,2000).

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, μ (viscosidad newtoniana) es una propiedad de transporte, la cual se puede interpretar como la resistencia

que ofrecen los fluidos a ser deformados cuando son sometidos a un esfuerzo cortante τ (Bird et al., 2011). Sin embargo, los materiales con una estructura compleja poseen una viscosidad dependiente de la rapidez de deformación. Por lo anterior, a esta viscosidad se le llama viscosidad no newtoniana η (Bird et al., 1987).

El comportamiento reológico, en estado estacionario sin la acción de fuerzas exteriores, de la mayor parte de los fluidos complejos puede establecerse mediante una forma generalizada (**Ecuación (8)**) (Bird et al., 1987).

$$\underline{\underline{T}} = 2\eta(I_{2\underline{\underline{D}}})\underline{\underline{D}} \quad (8)$$

donde, $\eta(I_{2\underline{\underline{D}}})$ es la función viscosidad generalizada la cual depende del segundo invariante de dos veces el tensor de rapidez de deformaciones de acuerdo con la **Ecuación (9)**.

$$I_{2\underline{\underline{D}}} = \sqrt{2(\underline{\underline{D}}:\underline{\underline{D}})} \quad (9)$$

4.5 Reología de suspensiones coloidales

Las suspensiones coloidales se encuentran en una gran variedad de productos y procesos relevantes en la industria (entre ellos están las pulpas de mineral). La comprensión de los factores que modifican la respuesta reológica de este tipo de sistemas es importante en la correcta formulación de productos como las pinturas, polímeros, comida y farmacéuticos, o bien en la optimización de procesos (Mewis y Wagner, 2012). En general, una suspensión coloidal consiste en una fase dispersa de partículas sólidas, las cuales pueden ser deformables o rígidas, sumergidas en un líquido deformable que puede ser newtoniano o no newtoniano. A pesar de la naturaleza heterogénea de este tipo de sistemas, los principios de la mecánica del medio continuo y las descripciones reológicas siguen siendo válidas siempre que se

cumplan algunos requisitos (Mewis y Wagner, 2012; Russel et al., 1989). Para el flujo cortante simple, el tensor de esfuerzos \underline{T} y el tensor de rapidez de deformación \underline{D} se calcularán de la misma manera como si se tratase de un fluido homogéneo (Mewis y Wagner, 2012). Esto mantiene el significado físico usual de las variables involucradas (v.g. cantidad de energía disipada durante el flujo). Al hacer lo anterior, la heterogeneidad de la muestra es ignorada. El esfuerzo cortante registrado por un reómetro, en este tipo de sistemas, no corresponde al esfuerzo cortante local del sistema como se esperaría en un sistema homogéneo, de hecho, a nivel microscópico el esfuerzo cortante varía de una manera más compleja (Mewis y Wagner, 2012; Russel et al., 1989). En un fluido homogéneo, τ y $\dot{\gamma}$ tienen un valor fijo en cada punto del espacio, este no es el caso para fluidos heterogéneos. Es decir, por ejemplo, que $\dot{\gamma}$ es cero dentro de las partículas si estas son sólidas rígidas. El flujo está limitado a la fase continua y por lo tanto el valor local de $\dot{\gamma}$ en el fluido puede ser en promedio mayor que la rapidez de deformación reportada en el reómetro. Además, durante el flujo las partículas se mueven, rotan y ocasionalmente chocan. Claramente, el flujo cerca y entre las partículas puede ser localmente más complicado que el expresado por la **Ecuación (8)**. En realidad, los elementos de fluido experimentan un flujo no estacionario en tres dimensiones entre las partículas que se mueven. Como consecuencia, τ y $\dot{\gamma}$ medidos por el reómetro corresponden a los valores promedio de τ y $\dot{\gamma}$ locales (Mewis y Wagner, 2012; Rajinder, 2007; Russell et al., 1989). Al asumir valores constantes promedios de τ y $\dot{\gamma}$ en todo el espacio, como si se tratara de un fluido homogéneo, esencialmente se está reemplazando el sistema heterogéneo por un sistema *pseudo – continuo* (Mewis y Wagner, 2012). La aproximación del pseudo – continuo implica algunas restricciones para las escalas características involucradas en el material. Los parámetros dinámicos y cinemáticos deben

ser promediados sobre una muestra lo suficientemente grande (estadísticamente hablando) de la suspensión coloidal. Al mismo tiempo, las dimensiones de dicha muestra deben de ser lo suficientemente pequeñas en comparación con la muestra del material a caracterizar en el reómetro aun a pesar de usar geometrías de platos (Mewis y Wagner, 2012). Los esfuerzos cortantes y rapidezces de deformación macroscópicos obtenidos de experimentos reológicos son los asociados con el sistema pseudo – continuo. Si se asume correcta la aproximación del pseudo – continuo, la **Ecuación (8)** tendría que escribirse de la siguiente forma.

$$\langle \underline{T} \rangle = 2 \langle \eta(\dot{\underline{D}}) \rangle \langle \underline{D} \rangle \quad (10)$$

4.6 Fundamentos de reología

4.6.1 Cinemática

La velocidad de un fluido se describe como un vector que depende de la posición y del tiempo $\underline{v} = (v_x(x, y, z, t), v_y(x, y, z, t), v_z(x, y, z, t))$. Es de interés el cálculo de $\underline{\nabla v}$ para la deducción de las ecuaciones de la cinemática de un fluido el cual muestra el desplazamiento relativo entre los elementos del fluido mediante variaciones en el campo de velocidades (Narasimhan, 1993). En coordenadas cartesianas, $\underline{\nabla v}$ se calcula mediante la **Ecuación (11)**.

$$\underline{\nabla v} = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial x} & \frac{\partial v_x}{\partial y} & \frac{\partial v_x}{\partial z} \\ \frac{\partial v_y}{\partial x} & \frac{\partial v_y}{\partial y} & \frac{\partial v_y}{\partial z} \\ \frac{\partial v_z}{\partial x} & \frac{\partial v_z}{\partial y} & \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (11)$$

Para otros tipos de coordenadas se realizan transformaciones lineales para expresar $\underline{\nabla v}$ (Bird et al., 1989). El vector \underline{v} y el tensor $\underline{\nabla v}$ pueden contener componentes diferentes de cero,

¡aun cuando no hay flujo! Este es el caso para un líquido que rota como un cuerpo rígido sin la presencia de un flujo. Lo anterior hace que $\underline{\nabla v}$ sea incómodo para expresar las ecuaciones constitutivas de la cinemática de un fluido (Mewis y Wagner, 2012). Esta desventaja puede ser superada usando la llamada parte simétrica del gradiente de velocidades $(\underline{\nabla v})_s$, el cual no se ve afectado por la rotación de cuerpo rígido ($\underline{\nabla v} = (\underline{\nabla v})_s + (\underline{\nabla v})_a$). Lo previo resulta en el tensor de rapidez de deformación $\underline{\underline{D}} = \frac{1}{2}(\underline{\nabla v} + (\underline{\nabla v})^T)$, cuyos componentes (en coordenadas cartesianas) los muestra la **Ecuación (12)**; nótese que, si es simétrico, se cumple que $\underline{\underline{D}} = \underline{\underline{D}}^T$:

$$\underline{\underline{D}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial x} & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x}\right) & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x}\right) \\ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_y}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial y}\right) & \frac{\partial v_y}{\partial y} & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y}\right) \\ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_z}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial z}\right) & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_z}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial z}\right) & \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (12)$$

La suma de las diagonales de $\underline{\underline{D}}$ expresa la rapidez con la que el volumen del medio cambia.

Los términos fuera de la diagonal describen el movimiento cortante donde capas del fluido se deslizan una de otra. La parte antisimétrica del gradiente de velocidades $(\underline{\nabla v})_a$ proporciona información acerca de las rotaciones de los elementos materiales en el sistema

(Macosko, 1994); se le denomina tensor de vorticidad $\underline{\underline{W}} = \frac{1}{2}(\underline{\nabla v} - (\underline{\nabla v})^T)$ (**Ecuación (13)**);

al ser anti – simétrico, tiene la propiedad: $\underline{\underline{W}} = -\underline{\underline{W}}^T$:

$$\underline{\underline{W}} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_y}{\partial x} - \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} - \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) & 0 & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_z}{\partial y} - \frac{\partial v_y}{\partial z} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_y}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial y} \right) & 0 \end{pmatrix} \quad (13)$$

4.6.2 Dinámica del esfuerzo

Para aplicar un esfuerzo a un fluido en un flujo generalizado, es necesario imaginar un paralelepípedo alrededor de un punto material del mismo. Las caras del paralelogramo son paralelas a los ejes coordenados (cartesianos) como lo muestra la **Figura 4.8**.

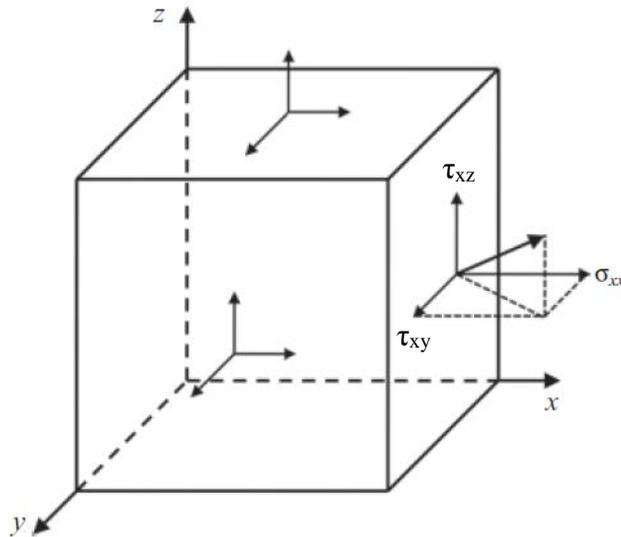


Figura 4.8. Componentes del tensor de esfuerzos.

La fuerza F_i que actúa sobre un plano arbitrario A_i en el material no es necesariamente perpendicular o paralelo a dicho plano (para fines de generalización). Tal fuerza, o el correspondiente esfuerzo, se descompone en tres componentes. Para el plano $dA_x = dydz$

perpendicular a la dirección x , los componentes dados por el cociente $dF_x / dydz$ del esfuerzo son σ_{xx} . Por consiguiente, el primer índice se refiere a la dirección de la componente del esfuerzo y el segundo al plano normal donde actúa dicho esfuerzo (Mewis y Wagner, 2012). Si aplicamos el mismo procedimiento a los esfuerzos en los demás planos coordinados resulta en el siguiente tensor de esfuerzos $\underline{\underline{T}}$.

Se puede demostrar que los esfuerzos en cualquier plano con orientación arbitraria a un punto dado pueden ser calculados por los 9 componentes del esfuerzo en los planos coordinados en ese punto. Por lo tanto, la **Ecuación (14)** describe completamente la condición de esfuerzos alrededor de un punto material. En principio, los esfuerzos pueden ser expresados en varios sistemas de coordenadas, ligados a reglas de transformación específicas (Narasimhan, 1993).

$$\underline{\underline{T}} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (14)$$

Vale la pena resaltar los dos tipos de componentes del tensor de esfuerzos; los elementos de la diagonal principal (esfuerzos que actúan en dirección normal), son los llamados esfuerzos normales; los términos fuera de la diagonal son los llamados esfuerzos cortantes. En fluidos donde no se tiene la presencia de momentos de cuerpo, el tensor de esfuerzos adquiere la propiedad de $\underline{\underline{T}} = \underline{\underline{T}}^T$ (Mewis y Wagner, 2012; Narasimhan, 1993). Aun cuando no hay flujo, existe la presencia de la presión hidrostática. Esto genera una presión de igual magnitud en las direcciones normales con esfuerzos cortantes nulos, tal y como lo indica la **Ecuación (15)**.

$$\underline{\underline{\Pi}} = \begin{pmatrix} -P & 0 & 0 \\ 0 & -P & 0 \\ 0 & 0 & -P \end{pmatrix} = -P \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = -P \underline{\underline{I}} \quad (15)$$

Donde, P es la presión termodinámica (Bird et al., 2011) e $\underline{\underline{I}}$ es el tensor identidad. Para fluidos no newtonianos inelásticos, el tensor de esfuerzos totales $\underline{\underline{\Pi}}$ se expresa mediante la

Ecuación (16):

$$\underline{\underline{\Pi}} = -P \underline{\underline{I}} + 2\eta(\Pi_{2D}) \underline{\underline{D}} \quad (16)$$

4.6.3 Viscoelasticidad

Los fluidos viscoelásticos combinan propiedades de sólidos elásticos y líquidos viscosos. Los esfuerzos en un cuerpo elástico dependen de qué tan lejos se encuentra el material deformado del original sin considerar la escala de tiempo de la deformación. Cuando el esfuerzo cesa, el material adquiere su forma original; se dice que dicha sustancia posee una memoria perfecta (Mewis y Wagner, 2012) en relación al estado no deformado. Por otro lado, un líquido no tiene memoria, por lo tanto, cuando los esfuerzos cesan, el líquido permanece en su última posición. Desde el punto de vista energético, el trabajo que se usa para deformar un sólido elástico se almacena en el material como energía potencial y puede recuperarse totalmente cuando el material regresa a su posición original (de no deformación). Recíprocamente, el trabajo que se requiere para deformar un líquido viscoso se disipa y no puede recuperarse, es decir, se deforma irreversiblemente. La preponderancia de una u otra propiedad puede ser medida por medio de una constante de tiempo característica del material, relativa a un tiempo característico de observación/experimentación. La relación entre el tiempo característico del material y el tiempo característico de observación, se denomina número de Deborah (Macosko, 1994), tal como se indica en la **Ecuación (17):**

$$De = \frac{\lambda_0}{t_{obs}} \quad (17)$$

Si el número de Deborah, $De = \frac{\lambda_0}{t_{obs}} \ll 1$, el material se comporta como un fluido viscoso, si

$De = \frac{\lambda_0}{t_{obs}} \gg 1$, el material se comporta como un sólido elástico y si $De = \frac{\lambda_0}{t_{obs}} \approx 1$, el material

se comporta como un fluido viscoelástico (ver **Figura 4.9** y **Tabla 4.1**).

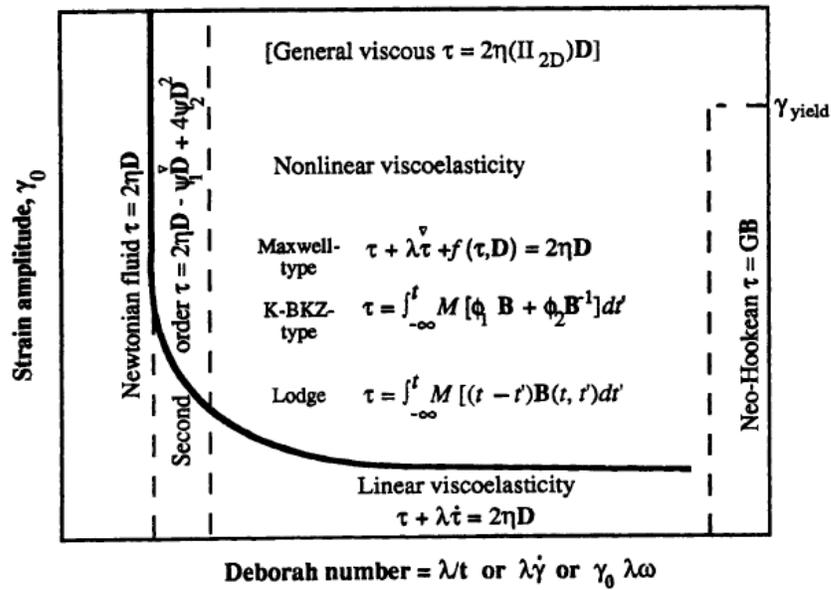


Figura 4.9. Diagrama esquemático de la amplitud de deformación como función del número de Deborah. Se incluyen los modelos constitutivos representantes de cada zona (tomado de Macosko, 1994).

Tabla 4.1. Características de las distintas zonas de la viscoelasticidad.

Amplitud de deformación, $\gamma_0 \cdot$	Número de Deborah, $\frac{\lambda_0}{t_{obs}} \text{ o } \lambda \dot{\gamma} \text{ o } \gamma_0 \lambda \omega.$	Zona	Modelo constitutivo representante
Alta	Mucho menor a 1	Líquido viscoso (Fluido newtoniano)	Ley de viscosidad de Newton
Moderada	Menor a 1	<i>Fluido de segundo orden</i>	Se consideran términos de segunda derivada (<i>ver Ecuación (31)</i>)
Baja	Aproximado a 1	Fluido viscoelástico lineal.	Ecuaciones de analogías mecánicas.
Moderada	Aproximado a 1	Fluido viscoelástico no lineal	Ecuaciones de analogías mecánicas con derivadas especiales
Alta	Aproximado a 1	Fluido no newtoniano (inelástico).	Modelo de potencia, modelo de Cross, etc.
Baja	Mayor a 1	Sólido elástico lineal	Ley de elasticidad de Hooke
Alta	Mucho mayor a 1	Sólido elástico no lineal	Ley de elasticidad Neo – hookeana

4.7 Caracterización reológica

Esta consiste en someter al material a varios tipos de flujos controlados. Mediante este tipo de pruebas se puede obtener información cualitativa o cuantitativa valiosa en la industria minera química (Núñez – Ramírez et al., 2018; Tabilo – Munizaga y Barbosa Cánovas, 2005; Medina – Torres et al., 2002; Gabriele et al., 2000; Barnes et al., 1989). En este trabajo sólo se usarán dos tipos de flujo: Flujo cortante simple en estado estacionario, y flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud de deformación (SAOS).

La motivación de cualquier estudio reológico es, en la mayoría de los casos, encontrar una correlación entre el comportamiento de situaciones industriales con una función o parámetros

reológicos simples. Por lo tanto, la caracterización reológica tiene una gran importancia en el control de calidad y control de procesos industriales. También, desde el punto de vista teórico, permite evaluar la utilidad de modelos constitutivos. Indirectamente, la caracterización reológica es relevante en el modelado y diseño de procesos industriales (Barnes et al., 1989).

4.7.1 Flujo cortante simple en estado estacionario

Un flujo cortante simple es aquel flujo donde las placas del fluido se mueven a diferentes velocidades. El flujo cortante simple se caracteriza por poseer una distribución constante de esfuerzos cortantes (flujo homogéneo). En adición, el flujo cortante simple en estado estacionario es aquel donde las variables cinéticas y dinámicas no cambian con el tiempo. El flujo macroscópico en una geometría de placas paralelas por ejemplo, se da en la dirección x , el gradiente de velocidad se da en la dirección y y la vorticidad se da en la dirección z . En flujo laminar, el perfil de velocidades es lineal (ver **Figura 4.10**).

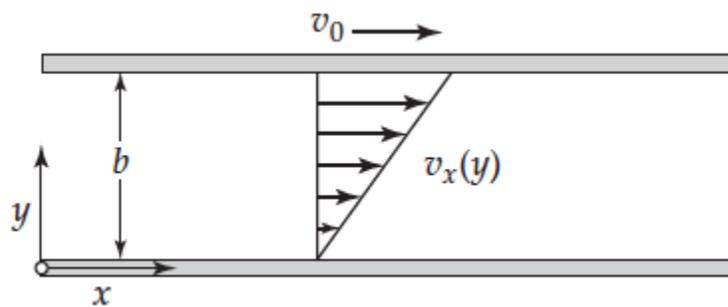


Figura 4.10. Flujo cortante simple estacionario entre dos placas en coordenadas cartesianas.

En coordenadas cartesianas, el vector velocidad sólo tiene un componente. Además, el tensor de esfuerzos $\underline{\underline{T}}$ también sólo presenta una componente τ_{xy} , por simplicidad se hará $\tau = \tau_{xy}$.

De la **Figura 4.10** se puede apreciar que la velocidad en la coordenada cartesiana x depende sólo de la coordenada y , tal y como lo muestra la **Ecuación (18)**:

$$v_x(y) = \frac{v_0}{H} y = \dot{\gamma} y, v_y = v_z \quad (18)$$

Entonces, el tensor de rapidez de deformación $\underline{\underline{D}}$ se puede expresar como:

$$\underline{\underline{D}} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}\dot{\gamma} & 0 \\ \frac{1}{2}\dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (19)$$

Por lo que el segundo invariante de $2\underline{\underline{D}}$ es:

$$II_{2\underline{\underline{D}}} = \dot{\gamma} \quad (20)$$

Es decir, la función viscosidad $\eta(II_{2\underline{\underline{D}}})$ sólo depende de la rapidez de deformación $\dot{\gamma}$ y una componente del tensor de esfuerzos en un flujo cortante simple. Para este tipo de experimentos, la función viscosidad se expresa de una manera sencilla tal y como lo muestra la **Ecuación (21)**. A la función viscosidad $\eta(\dot{\gamma})$ en flujo cortante simple se le llama viscosidad cortante.

$$\eta(II_{2\underline{\underline{D}}}) = \eta(\dot{\gamma}) = \frac{\text{Esfuerzo cortante}}{\text{Rapidez de deformación}} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (21)$$

Para el caso de la geometría empleada en la metodología de este trabajo (coordenadas cilíndricas) se realiza un procedimiento similar (ver **Apéndice (6)**). En la **Figura 4.11** se puede apreciar una curva típica de la respuesta reológica de un fluido no newtoniano en flujo cortante simple en estado estacionario en escala log – log (curva de flujo). Cabe resaltar que

a bajas $\dot{\gamma}$ se observa un valor de η límite, esta es la llamada viscosidad a bajas rapidez de deformación η_0 , la cual se relaciona con la estructura del fluido estático, recíprocamente, a altas $\dot{\gamma}$, η tiende hacia un valor constante llamado viscosidad a altas rapidez de deformación η_∞ lo que se asocia con una estructura totalmente orientada en dirección del flujo.

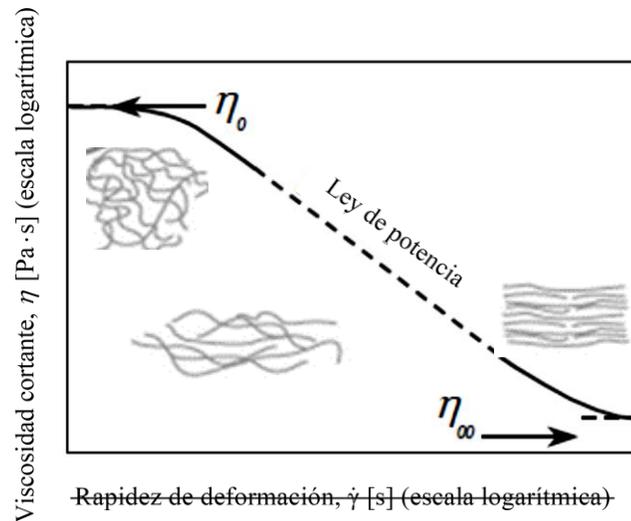


Figura 4.11. Curva de flujo típica de un fluido no newtoniano en escala logarítmica.

4.7.2 Flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud de deformación

Se podría decir que en la vida diaria casi todos los materiales que manejamos presentan comportamientos viscoelásticos, ya que las propiedades elásticas y viscosas coexisten. Como ya se mencionó, la respuesta de un fluido complejo depende de la escala de tiempo del experimento en relación del tiempo característico de este. Es decir, si el experimento es relativamente lento, la muestra parecerá más viscosa que elástica, mientras que, si el experimento es relativamente rápido, parecerá más elástico que viscoso. A escalas de tiempo mixtas se observa un comportamiento viscoelástico (Barnes, 1989). La respuesta viscoelástica lineal de los materiales es importante debido a los siguientes puntos:

- Ofrece la posibilidad de conocer la estructura molecular del fluido (Walters, 1975; Byron et al., 1987)
- Los parámetros y funciones reológicas de experimentos relevantes son útiles en la caracterización y en el control de calidad de productos industriales (Medina – Torres et al., 2013, 2000).
- Un antecedente en viscoelasticidad lineal permite abordar un tema mucho más complicado; por ejemplo, el de la viscoelasticidad no lineal.
- Es útil en la tribología, donde se requiere conocer η a $\dot{\gamma} > 10^6 \text{ s}^{-1}$ (Barnes, 1989).

Las características elásticas y viscosas de un material desconocido pueden ser examinadas simultáneamente al imponer una deformación oscilatoria sinusoidal $\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$ que, consecuentemente, impone una rapidez de deformación $\dot{\gamma}(t)$. Aquí, ω es la frecuencia de oscilación, γ_0 es la amplitud de deformación y t es el tiempo. A pequeñas amplitudes de deformación, la respuesta viscoelástica es lineal (ver **Figura 6.3**); el material es caracterizado por el módulo elástico G' y el módulo viscoso G'' , determinados por el desfase de los componentes del esfuerzo cortante con $\gamma(t)$ y $\dot{\gamma}(t)$, respectivamente (Walters, 1975; Ferry, 1980). Se usan números complejos para facilitar el tratamiento de las ecuaciones.

La **Tabla 4.2** muestra relaciones útiles de las propiedades que se obtienen en una prueba oscilatoria.

Tabla 4.2. Relaciones matemáticas útiles en pruebas oscilatorias de pequeña amplitud.

Símbolo	Nombre de la propiedad	Relación con otras propiedades	Notas
γ	Deformación	-	Es la deformación que experimenta el material durante la prueba.
$\dot{\gamma}$	Rapidez de deformación	-	Es el componente $2D_{xy}$ del tensor de rapidez de deformación $\underline{\underline{2D}}$
G'	Módulo elástico	-	Almacenamiento de energía
G''	Módulo viscoso	-	Disipación de energía
G^*	Módulo elástico complejo o dinámico	$G^* = G' + iG''$	Indica qué tan viscoelástico es un material
η'	Viscosidad dinámica	$\eta' = \frac{G''}{\omega}$	Para un fluido newtoniano $\eta' = \mu$
η''	-	$\eta'' = \frac{G'}{\omega}$	-
η^*	Viscosidad compleja	$\eta^* = \eta' + i\eta''$	-
τ	Esfuerzo cortante en la prueba oscilatoria	$\tau = \eta^* \dot{\gamma}$ $\tau = G^* \gamma$	Es el componente τ_{xy} del tensor de esfuerzos $\underline{\underline{T}}$.

4.7.3 Ecuaciones constitutivas reológicas

Las ecuaciones constitutivas son aquellas relaciones entre dos o más cantidades físicas de un material en específico (especialmente entre fenómenos cinéticos y propiedades cinemáticas). Asimismo, aproxima la respuesta del material a estímulos externos, usualmente al aplicar fuerzas o campos. Son combinadas con otras ecuaciones de leyes físicas para

resolver problemas; por ejemplo, en mecánica de fluidos para el flujo de un fluido en una tubería, en física del estado sólido para discernir la respuesta de un cristal a un campo eléctrico, en análisis estructural para descubrir la conexión entre el esfuerzo aplicado y la deformación del medio o en reología para analizar la viscoelasticidad de un fluido dado un esfuerzo aplicado. Algunas ecuaciones constitutivas son simplemente fenomenológicas (relaciones empíricas) y otras son derivadas de principios básicos. Una aproximación común de una ecuación constitutiva se expresa como una simple proporcionalidad usando una propiedad material, como la conductividad térmica (Ley de Fourier) o la constante de resorte (Ley de Hooke). En la reología las ecuaciones constitutivas son útiles para el cálculo de parámetros o para la predicción de propiedades físicas importantes o bien, para definir cualitativamente la preponderancia de un fenómeno u otro (por ejemplo: una gelación) en función de los datos experimentales. Sin duda, conforme la complejidad del fluido es mayor, la forma de las ecuaciones constitutivas reológicas será más complicada. Lo anterior, en ocasiones, demuestra el rango de aplicabilidad del modelo.

4.7.3.1 Modelo generalizado de Bautista – Manero – Puig

Se trata de un modelo cuya deducción precisa el uso de la teoría de la termodinámica irreversible extendida (EIT) mediante el acoplamiento de la concentración de la fase dispersa c con el tensor de esfuerzos \underline{T} en flujos donde los esfuerzos presentan inhomogeneidades como se ha observado experimentalmente en el caso del bandedo (gráfica de τ vs $\dot{\gamma}$ no monotónica) (Manero et al., 2007). El fluido que trata este modelo se considera incompresible, isotérmico, con energía interna constante y químicamente inerte (ver **Apéndice (5)**). La variable conservativa es la concentración de la fase dispersa c que se

encuentra en una fase continua newtoniana c' ; tal que $c'+c=1$. Las variables no – conservativas son la estructura interna del fluido φ , el flux másico \underline{J} y el tensor de esfuerzos \underline{T} . Posteriormente, se obtiene una expresión de la energía libre de Gibbs en función de coeficientes fenomenológicos mediante relaciones lineales de Onsager o relaciones no lineales, los cuales son consistentes con los postulados de la termodinámica irreversible lineal (LIT) (Manero et al., 2007; Bautista et al., 2002). Mediante el uso de casos límite (v.g. fluidos sin cambio estructural $\varphi = 0$, flujo sin difusión, flujos con gradientes de concentración que inducen difusión de masa, cambio en la estructura interna del fluido, etc.), se encontró el significado físico de varios coeficientes fenomenológicos (García – Sandoval et al., 2019; García – Rojas et al., 2009; Manero et al., 2007; Manero y Rodríguez; 1991). El grupo de ecuaciones del modelo de Bautista – Manero – Puig (BMP) generalizado son las siguientes **Ecuaciones (22-24)** (García – Sandoval et al., 2019):

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{1}{\lambda}(\varphi_0 - \varphi) + k_0(1 + \theta(\underline{II}_{2D}))(\varphi_\infty - \varphi)\underline{T} : \underline{D} + \varphi_0\beta_0'\underline{\nabla} \cdot \underline{J} \quad (22)$$

$$\underline{J} + \tau_1 \frac{\varphi_0}{\varphi} \overset{\Delta}{\underline{J}} = -\frac{\varphi_0}{\varphi} \underline{\nabla} c - \frac{\beta_0}{\varphi} \underline{\nabla} \phi + \frac{\beta_2\varphi_0}{\varphi} \underline{\nabla} \cdot \underline{T} \quad (23)$$

$$\underline{T} + \frac{1}{G_0\phi} \overset{\nabla}{\underline{T}} = \frac{2}{\varphi} \underline{D} + \frac{\psi_2}{\varphi} \underline{D} \cdot \underline{D} + \frac{\beta_2\varphi_0}{\varphi} (\underline{\nabla} \underline{J}) \quad (24)$$

donde, φ es la fluidez (inverso de η), φ_0 es la fluidez a bajas rapidez de deformación (inverso de η_0), λ es un tiempo de relajación estructural, k_0 puede ser interpretado como un parámetro de destrucción estructural en ausencia de flujo cortante, \underline{J} es el flux másico (entre la fase dispersa y la fase continua), τ_1 es el tiempo de relajación del flux másico, D es el coeficiente de difusión de Fick (entre la fase dispersa y la fase continua), $\overset{\Delta}{\underline{J}}$ es la derivada

convectiva superior del flux másico (**Ecuación (24)**), c es la concentración al equilibrio de la fase dispersa, $\phi = \frac{\varphi}{\varphi_0}$ es la fluidez normalizada, G_0 es el módulo elástico cortante, $\underline{\underline{T}}$ es la

derivada convectiva superior del tensor de esfuerzos (**Ecuación (25)**), $\psi_2 = \frac{\sigma_{xx} - \sigma_{yy}}{\dot{\gamma}^2}$ es el

segundo coeficiente de esfuerzos normales (García – Sandoval et al., 2019), $\theta(H_{2D})$ es el

parámetro de bandeo y $\beta_0, \beta'_0, \beta_2, \beta'_2$ son coeficientes fenomenológicos. Se ha encontrado

que: $\beta_2\beta'_2 = \tau_\sigma D$, $\beta_0\beta'_0 = D'$ y $\beta_0\beta'_2 = \rho DD'$; donde $\tau_\sigma = \frac{1}{G_0\varphi_0}$ es el tiempo de relajación de

esfuerzos y D' es el coeficiente de difusión estructural (García – Sandoval et al., 2019):

$$\underline{\underline{J}} = \frac{D\underline{\underline{J}}}{Dt} - \underline{\underline{\nabla}}_v \cdot \underline{\underline{J}} \quad (25)$$

$$\underline{\underline{T}} = \frac{D\underline{\underline{T}}}{Dt} - (\underline{\underline{\nabla}}_v \cdot \underline{\underline{T}} + \underline{\underline{T}} \cdot (\underline{\underline{\nabla}}_v)^T) \quad (26)$$

A la par con las ecuaciones de balance (**Apéndice 1, 2 y 3**), las **Ecuaciones (22-24)** representan un sistema cerrado que describe la evolución de las variables dependientes con el tiempo en la descripción de un fluido complejo (García – Sandoval et al., 2019).

Para un fluido que no presenta inhomogeneidades (los efectos de difusión entre la fase dispersa y la fase continua son despreciables), que no muestra esfuerzos normales y que además no exhibe efecto de bandeo, pero se admite que hay un cambio estructural en el fluido durante el flujo, las **Ecuaciones (22 - 24)** se simplifican a las **Ecuaciones (27) y (28)**:

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{1}{\lambda}(\varphi_0 - \varphi) + k_0(\varphi_\infty - \varphi)\underline{\underline{T}} : \underline{\underline{D}} \quad (27)$$

$$\underline{\underline{T}} + \frac{1}{G_0\phi} \overset{\nabla}{\underline{\underline{T}}} = \frac{2}{\phi} \underline{\underline{D}} \quad (28)$$

Se recupera la versión del modelo de BMP presentado por Bautista et al. (1999). Esta versión del modelo de BMP consiste en la ecuación constitutiva de Maxwell convectiva superior (UCM) (**Ecuación (28)**) acoplada a una ecuación cinética que toma en cuenta la construcción y destrucción estructural del fluido (**Ecuación (27)**) (Fredrickson, 1970), de hecho, el primer término del lado derecho de la **Ecuación (27)** se refiere a la construcción estructural cuya constante es $\frac{1}{\lambda}$ y el segundo término indica la destrucción estructural con constante k_0 tal y como si se tratara de una reacción química de primer orden. Este modelo se emplea para reproducir el comportamiento reológico de sistemas viscoelásticos que exhiben, además, un comportamiento tixotrópico; disminución de η ante un τ o $\dot{\gamma}$ constante seguido de una recuperación gradual cuando τ o $\dot{\gamma}$ se detiene, antitixótropo o reopéctico; aumento de η ante un τ o $\dot{\gamma}$ constante seguido de una recuperación gradual cuando τ o $\dot{\gamma}$ se detiene (Bautista et al., 1999) y esfuerzos de cedencia (Calderas et al., 2013). El término $\underline{\underline{T}} : \underline{\underline{D}}$ de la **Ecuación (27)** es el trabajo (disipación viscosa) que requiere el fluido complejo para inducir modificaciones en su estructura interna.

El modelo de BMP expresado por las **Ecuaciones (27) y (28)** se usará para la predicción de la respuesta reológica del proceso de biolixiviación (Núñez – Ramírez, 2019). De acuerdo con la metodología presentada por Calderas et al. (2013), se puede expresar el tensor de esfuerzos del fluido complejo en dos contribuciones; la contribución de la fase continua

(medio nutriente + microorganismos) y la contribución de la fase dispersa (mineral + microorganismos (*biofilm*)), adicionalmente se asume correcta la aproximación del pseudo – continuo (**Ecuación 29**).

$$\langle \underline{\underline{T}} \rangle = \langle \underline{\underline{T}} \rangle_s + \langle \underline{\underline{T}} \rangle_p \quad (29)$$

donde, $\langle \underline{\underline{T}} \rangle$ es el tensor de esfuerzos totales que incluye las contribuciones del solvente $\langle \underline{\underline{T}} \rangle_s$ y los resultantes de las interacciones partícula – partícula y partícula – solvente $\langle \underline{\underline{T}} \rangle_p$

El término $\langle \underline{\underline{T}} \rangle_p$ se debe a las interacciones: mineral – mineral, mineral – microorganismo y microorganismo – microorganismo, mientras que, $\langle \underline{\underline{T}} \rangle_s$ se crea a partir de las interacciones mineral – fase continua, microorganismo – fase continua y microorganismo + mineral (*biofilm*) – fase continua. La fase continua (medio nutriente) se considera newtoniana en las pulpas del mineral (**Ecuación 30**).

$$\langle \underline{\underline{T}} \rangle_s = 2\eta_s \langle \underline{\underline{D}} \rangle \quad (30)$$

donde, η_s es la viscosidad newtoniana del solvente. La fluidez promedio del sistema de biolixiviación estará dado por $\frac{1}{\langle \phi \rangle} = \frac{1}{\langle \phi_p \rangle} + \eta_s$. El modelo BMP, en este contexto, se

puede expresar mediante las **Ecuaciones (31) y (32)**.

$$\frac{d\langle \phi \rangle_p}{dt} = \frac{1}{\lambda} (\langle \phi_0 \rangle - \langle \phi \rangle) + k_0 (\langle \phi_\infty \rangle - \langle \phi \rangle) \langle \underline{\underline{T}} \rangle : \langle \underline{\underline{D}} \rangle \quad (31)$$

$$\langle \underline{\underline{T}} \rangle_p + \frac{1}{G_0 \langle \phi \rangle} \langle \underline{\underline{T}} \rangle_p = \frac{2}{\langle \phi \rangle} \langle \underline{\underline{D}} \rangle \quad (32)$$

En flujo cortante simple estacionario en términos del esfuerzo total $\langle \underline{\underline{T}} \rangle$ y con $\beta = k_0 \lambda$, las **Ecuaciones (31) y (32)** llevan a la siguiente expresión de la viscosidad cortante promedio

del sistema de biolixiviación como función de la rapidez de deformación (Bautista et al., 1999; Calderas et al., 2009; Herrera et al., 2009, 2010; Calderas, 2012; Ramírez, 2016; Moreno, 2016).

$$\langle \eta(\dot{\gamma}) \rangle = \frac{\beta \langle \eta_0 \rangle \langle \dot{\gamma} \rangle^2 - 1 + ((1 - \beta \langle \eta_0 \rangle \langle \dot{\gamma} \rangle^2)^2 + 4\beta \left(\frac{\langle \eta_0 \rangle^2}{\langle \eta_\infty \rangle} \right) \langle \dot{\gamma} \rangle^2)^{\frac{1}{2}}}{2\beta \left(\frac{\langle \eta_0 \rangle}{\langle \eta_\infty \rangle} \right) \langle \dot{\gamma} \rangle^2} \quad (33)$$

El parámetro β se puede reescribir como $\beta = \frac{k}{1/\lambda}$, es decir, es un cociente entre las constantes de destrucción y construcción. Si $\beta = 1 \rightarrow$ hay un *equilibrio estructural*, si $\beta \gg 1$ las estructuras son muy sensibles al flujo y si $\beta \ll 1$ las estructuras son poco sensibles al flujo.

De ahora en adelante se dará por hecho la aproximación del pseudo - continuo y se obviaré la notación (por ejemplo $\langle \eta(\dot{\gamma}) \rangle = \eta(\dot{\gamma})$) para todas las propiedades reológicas.

4.7.3.2 Modelos constitutivos viscoelásticos lineales

El desarrollo matemático de la teoría de viscoelasticidad lineal se basa en el principio de superposición. Esto implica que la respuesta (γ) en cualquier tiempo es directamente proporcional al valor de la señal inicial (τ). En la teoría de viscoelasticidad lineal, las ecuaciones diferenciales involucradas en el modelo constitutivo son lineales y los coeficientes que las acompañan son constantes (Ferry, 1980; Barnes, 1989). Lo anterior trae como consecuencia una restricción: la teoría de viscoelasticidad lineal sólo se aplica a cambios pequeños en las variables independientes como en el caso de la prueba de reométrica

de flujo al corte oscilatorio de pequeña amplitud de deformación. La ecuación diferencial general de la viscoelasticidad es la siguiente (**Ecuación 34**).

$$(1 + \alpha_1 \frac{\partial}{\partial t} + \alpha_2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \dots + \alpha_n \frac{\partial^n}{\partial t^n}) \underline{T} = (\beta_0 + \beta_1 \frac{\partial}{\partial t} + \beta_2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \dots + \beta_n \frac{\partial^n}{\partial t^n}) \underline{\gamma} \quad (34)$$

donde, $\underline{\gamma}$ es el tensor de deformaciones. Nótese que: Si $\alpha_i = 0$ y $\beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_n = 0 \rightarrow$

$\beta_0 = G$, se obtiene la ley de elasticidad de Hooke, si $\alpha_i = 0$ y $\beta_0 = \beta_2 = \dots = \beta_n = 0 \rightarrow$

$\beta_1 = \mu$, se obtiene la ley de viscosidad de Newton, si $\alpha_2 = \alpha_3 = \dots = \alpha_n = 0$ y

$\beta_0 = \beta_2 = \dots = \beta_n = 0 \rightarrow \alpha_1 = \lambda_0$ y $\beta_1 = \eta_0$ se obtiene el modelo de Maxwell.

4.7.3.2.1 Modelo de Maxwell

El fenómeno de la viscoelasticidad lineal se puede analizar de manera unidimensional (v.g. en un flujo cortante), donde la deformación del material que representa el modelo de Maxwell (**Figura 4.12**) está dada por la suma de la deformación del pistón o amortiguador γ_v (parte viscosa) más la deformación del resorte γ_E (parte elástica) (Ortíz et al., 2013) (**Ecuación (35)**):

$$\gamma = \gamma_E + \gamma_v \quad (35)$$



Figura 4.12. Analogía mecánica del modelo de Maxwell (adaptado de Barnes et al., 1989).

Por lo tanto, la rapidez de deformación $\frac{d\gamma}{dt}$ es dada por la **Ecuación (36)**:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{d\gamma_v}{dt} + \frac{d\gamma_E}{dt} = \dot{\gamma} \quad (36)$$

La deformación del resorte se representa mediante la ley de Hooke de la elasticidad $\tau_E = G_0\gamma$ y la deformación del amortiguador sigue la ley de Newton de la viscosidad $\tau_v = \eta_0\dot{\gamma}$.

Sustituimos estas ecuaciones constitutivas en la **Ecuación (35)**, haciendo $\lambda_0 = \frac{\eta_0}{G_0}$ y

ordenando un poco, se obtiene la **Ecuación (37)**.

$$\tau + \lambda \frac{d\tau}{dt} = \eta_0\dot{\gamma} \quad (37)$$

En forma tensorial, la ecuación anterior se puede expresar como la **Ecuación (38)**:

$$\underline{\underline{T}} + \lambda \frac{\partial}{\partial t} \underline{\underline{T}} = \eta_0 \underline{\underline{D}} \quad (38)$$

4.7.3.2.2 Modelo de Zener

Es un modelo mecánico que conecta en paralelo un arreglo de Maxwell con un resorte (Figura 4.13). La ecuación que representa este arreglo es la siguiente (Hermosillo – Arteaga, 2016), (Ecuación (39)):

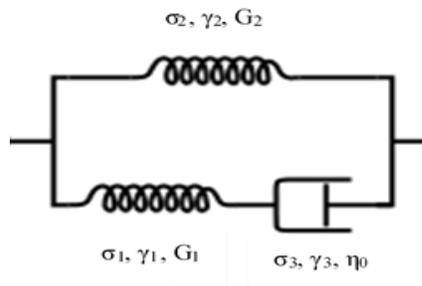


Figura 4.13. Analogía mecánica del modelo de Zener (adaptado de Hermosillo – Arteaga, 2016).

$$\eta_0 \frac{d\tau}{dt} + G_1 \tau = \eta_0 (G_1 + G_2) \frac{d\gamma}{dt} + G_1 G_2 \gamma \quad (39)$$

4.7.3.2.3 Modelo de Maxwell multimodal

También llamado modelo generalizado de Maxwell (Figura 4.14), el tensor de esfuerzos totales se divide en n elementos que contribuyen con i esfuerzos cada uno, de tal

forma que (unidimensionalmente) $\tau = \sum_{i=1}^n \tau_i$; se tiene la Ecuación (40):

$$\tau = \frac{\dot{\gamma}}{\frac{1}{G_1} \frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{\eta_{01}}} + \frac{\dot{\gamma}}{\frac{1}{G_2} \frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{\eta_{02}}} + \frac{\dot{\gamma}}{\frac{1}{G_3} \frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{\eta_{03}}} + \dots + \frac{\dot{\gamma}}{\frac{1}{G_n} \frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{\eta_{0n}}} \quad (40)$$

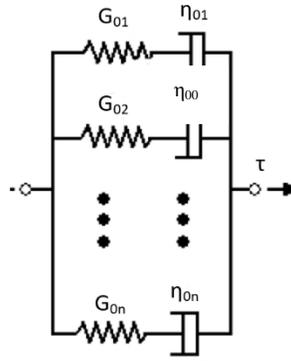


Figura 4.14. Analogía mecánica del modelo multimodal de Maxwell (adaptado de Ortiz et al., 2013).

4.7.3.2.4 Modelo de Maxwell fraccional

Son modelos que reemplazan derivadas ordinarias de orden entero ($\frac{d}{dt}$) por derivadas fraccionarias ($\frac{d^\alpha}{dt^\alpha}$) de orden fraccional ($0 < \alpha < 1$). Experimentalmente se ha observado que las funciones de relajación (funciones que representan cómo cambian los tiempos de relajación en función del tiempo de observación/experimentación) en los fluidos complejos tienen un comportamiento tipo ley de potencia principalmente en: polímeros, geles críticos, portadores de carga de semiconductores amorfos, el comportamiento de corrientes eléctricas en electrodos de bloque rugoso, relajación dieléctrica y la atenuación de ondas sísmicas (Schiesse et al., 1995). La derivada fraccional de una función continua en t y derivable al menos dos veces en el campo de los números reales se define como la llamada *derivada de Riemann – Liouville* (de orden $\beta < 0$) (Palomares et al., 2015; Guía – Calderón et al., 2015; Schiesse et al., 1995), (**Ecuación (41)**):

$${}_0D_t^\alpha f(t) = \frac{1}{\Gamma(\beta - \alpha)} \frac{d^\beta}{dt^\beta} \int_0^t \frac{f(\tau)}{(t - \tau)^{\alpha + 1 - \beta}} d\tau \quad (41)$$

si $\beta - 1 < \alpha < \beta$ y $\frac{d^\beta}{dt^\beta} f(t)$, si $\alpha = \beta$

donde, Γ es la función gamma.

Los modelos viscoelásticos actuales que involucran cálculo fraccional se basan en el reemplazo de las ecuaciones constitutivas ordinarias de primer orden por derivadas fraccionales de orden no entero. Sin embargo, dicho procedimiento no puede asegurar *a priori* que las expresiones resultantes sean físicamente razonables (Schiessel et al., 1995). Sin embargo, Schiessel et al. (1995) demostraron que las ecuaciones constitutivas con derivadas fraccionales pueden ser representadas mediante arreglos jerárquicos de amortiguadores y resortes; como escaleras, árboles o estructuras de fractales (véase la **Figura 4.15**).

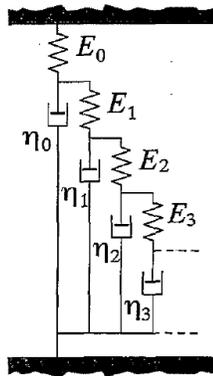


Figura 4.15. Arreglo secuencial de un elemento fraccional del modelo de Maxwell fraccional tipo escalera (tomado de Schiessel et al., 1995).

De acuerdo con Schiessel et al. (1995), el modelo de Maxwell fraccional (**Figura 4.16**) se expresa mediante la **Ecuación (42)**.

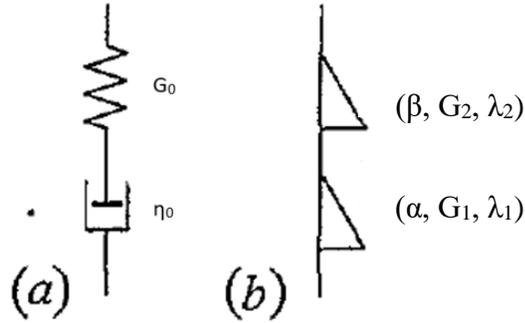


Figura 4.16. Analogías mecánicas de (a) Modelo de Maxwell y (b) modelo de Maxwell Fraccional.

$$\tau + \frac{G_1 \lambda_1^\alpha}{G_2 \lambda_2^\beta} \frac{d^{\alpha-\beta}}{dt^{\alpha-\beta}} \tau = G_1 \lambda_1^\alpha \frac{d^\alpha}{dt^\alpha} \gamma \quad (42)$$

En la **Ecuación (42)** se asumió que $\alpha \geq \beta$. Cabe resaltar que sí $\beta = 0$ y $\alpha = 1$ se obtiene el

modelo de Maxwell. Si se asume que $\alpha > \beta$ y con $A = \left(\frac{G_1 \lambda_1^\alpha}{G_2 \lambda_2^\beta}\right)^{\frac{1}{\alpha-\beta}}$ y $B = G_1 \left(\frac{\lambda_1}{A}\right)^\alpha$ se obtiene

la **Ecuación (43)**.

$$\tau + A^{\alpha-\beta} \frac{d^{\alpha-\beta}}{dt^{\alpha-\beta}} \tau = A^\alpha B \frac{d^\alpha}{dt^\alpha} \gamma \quad (43)$$

donde A y B son coeficientes fraccionales, α y β son el orden de las derivadas fraccionales ($0 < \alpha < 1$ y $0 < \beta < 1$).

4.7.3.2.5 Modelo de Zener fraccional

El modelo de Zener fraccional se construye a partir de tres elementos (**Figura 4.17**); un arreglo de Maxwell fraccional en paralelo con otro elemento fraccional. La **Ecuación (44)** representa este arreglo (Schiesse et al., 1994).

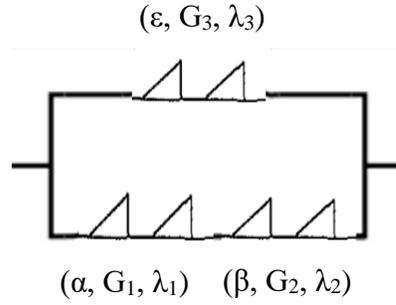


Figura 4.17. Analogía mecánica del modelo fraccional de Zener.

$$\tau + C^{\alpha-\beta} \frac{d^{\alpha-\beta}}{dt^{\alpha-\beta}} \tau = DC^{\alpha} \frac{d^{\alpha}}{dt^{\alpha}} \gamma + C^{\varepsilon} F \frac{d^{\varepsilon}}{dt^{\varepsilon}} \gamma + C^{\varepsilon+\alpha-\beta} F + \frac{d^{\varepsilon+\alpha-\beta}}{dt^{\varepsilon+\alpha-\beta}} \gamma \quad (44)$$

Donde $C = \left(\frac{G_1 \lambda_1^{\alpha}}{G_2 \lambda_2^{\beta}}\right)^{\frac{1}{(\alpha-\beta)}}$, $D = G_3 \left(\frac{\lambda_3}{\lambda_0}\right)^{\alpha}$ y $F = G_3 \left(\frac{\lambda_3}{\lambda_0}\right)^{\varepsilon}$ son coeficientes fraccionarios. Cabe

resaltar que $0 < \varepsilon < 1$.

4.7.3.3 Ecuaciones constitutivas para pruebas oscilatorias

Para la obtención de las ecuaciones constitutivas para la el flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud de oscilación (SAOS) se utilizó la metodología ilustrada en la **Figura 4.18**. Las expresiones para G' y G'' de cada modelo mecánico se muestra en la **Tabla 4.3**.

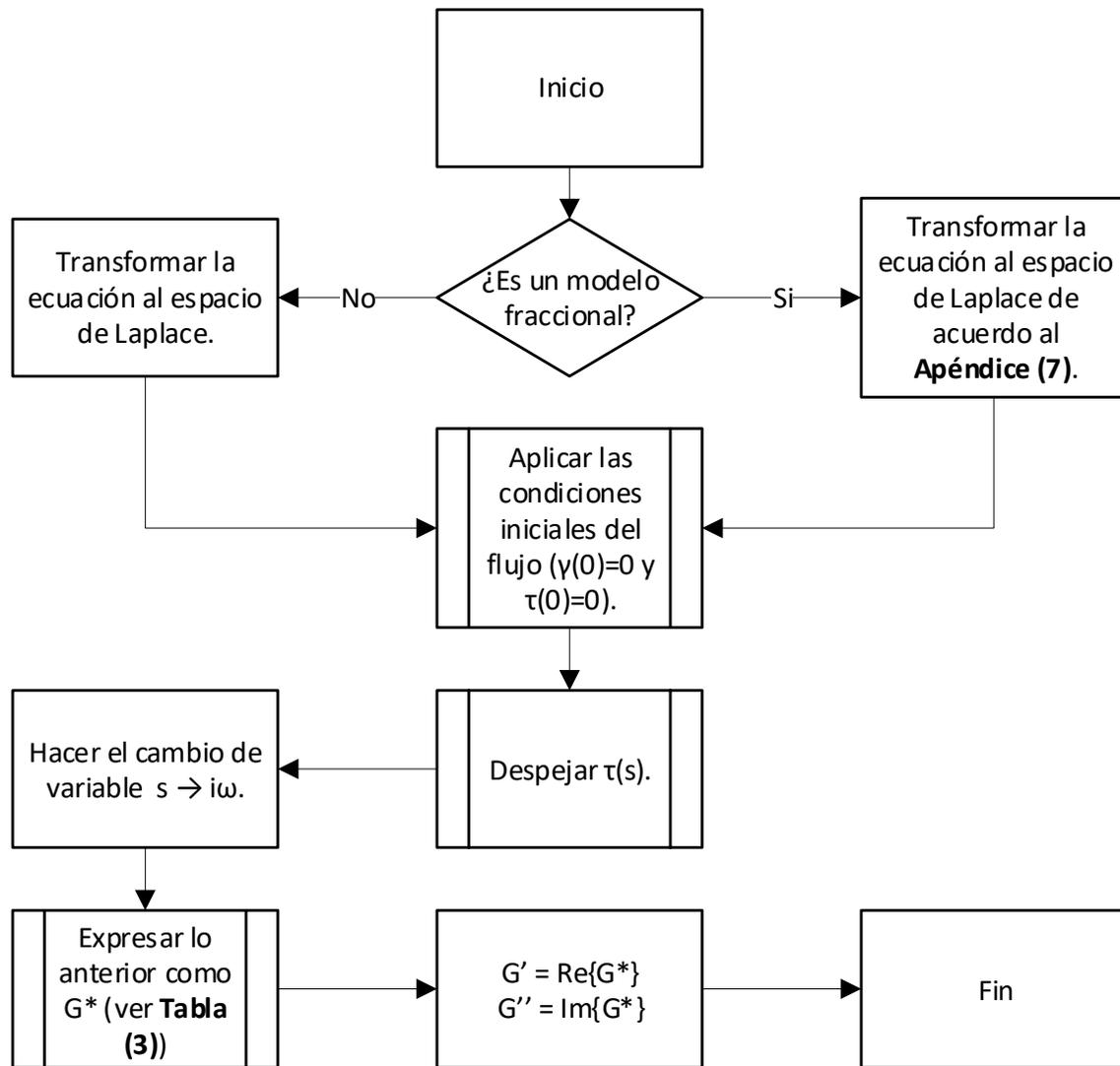


Figura 4.18. Algoritmo para expresar ecuaciones constitutivas en términos de G' y G'' en la zona de viscoelasticidad lineal'.

Tabla 4.3. Ecuaciones constitutivas para el flujo oscilatorio de pequeña amplitud de deformación.

Modelo	Ecuación	Parámetros de ajuste
Maxwell	$G' = G_0 \frac{\omega \lambda_0^2}{1 + \omega^2 \lambda_0^2}$ $G'' = G_0 \frac{\omega \lambda_0}{1 + \omega^2 \lambda_0^2}$	2
Maxwell Multimodal	$G' = \sum_{i=1}^n G_{0i} \frac{\omega^2 \lambda_{0i}^2}{1 + \omega^2 \lambda_{0i}^2}$ $G'' = \sum_{i=1}^n G_{0i} \frac{\omega \lambda_{0i}}{1 + \omega^2 \lambda_{0i}^2}$	2n
Kelvin – Voigt	$G'' = G_0$ $G' = \omega \eta_0$	2
Burgers	$G' = G_2 + \frac{G_1 \omega^2 \lambda_1^2}{1 + \omega^2 \lambda_1^2}$ $G'' = G_2 \lambda_2 \omega + \frac{G_1 \omega \lambda_1}{1 + \omega^2 \lambda_1^2}$	4
Maxwell fraccional	$G' = B \frac{(A\omega)^{2\alpha-\beta} \cos(\frac{\pi\beta}{2}) + (A\omega)^\alpha \cos(\frac{\pi\beta}{2})}{1 + 2(A\omega)^{\alpha-\beta} \cos(\frac{\pi}{2}(\alpha - \beta)) + (A\omega)^{2(\alpha-\beta)}}$ $G'' = B \frac{(A\omega)^{2\alpha-\beta} \sin(\frac{\pi\beta}{2}) + (A\omega)^\alpha \sin(\frac{\pi\beta}{2})}{1 + 2(A\omega)^{\alpha-\beta} \cos(\frac{\pi}{2}(\alpha - \beta)) + (A\omega)^{2(\alpha-\beta)}}$	4
Zener fraccional	$G' = G'_{\text{Maxwell frac}} + F \cos(\frac{\pi\epsilon}{2})(\omega A)^\epsilon$ $G'' = G'_{\text{Maxwell frac}} + F \sin(\frac{\pi\epsilon}{2})(\omega A)^\epsilon$	6

4.7.3.3.1 Modelo de Winter – Chambon

Winter y Chambon (1986) sugieren una ecuación constitutiva para el esfuerzo de polímeros entrecruzados en *la transición líquido – sólido*, es decir, en la *gelación*. Muchos procesos contribuyen a esta transición, por ejemplo: aumento de puntos de contacto entre moléculas o macromoléculas (de naturaleza química o física), vitrificación y cristalización. Donde comienza la transición líquida – sólido se le conoce como *punto de gel*.

En el punto de gel, el módulo elástico $G(t)$ en una prueba de relajación de esfuerzos sigue una ley de potencia St^{-n} ; donde S es la fuerza de gel, t es el tiempo y n es el exponente de relajación. S y n dependen de la estructura molecular de una manera desconocida, sin embargo, n se ha relacionado con una dimensión fractal (Chambon y Winter, 1987). Si se realiza una transformación adecuada, el módulo elástico de una prueba de relajación se puede expresar como un módulo viscoelástico de una prueba oscilatoria; la expresión obtenida satisface las relaciones de Kramers – Kronig (relacionan la parte real e imaginaria de una función compleja que cumple con ciertos requisitos) siempre que: si $n > \frac{1}{2} \rightarrow G'' > G'$, si $n < \frac{1}{2} \rightarrow G'' < G'$ y si $n = \frac{1}{2} \rightarrow G'' = G'$. Winter y Chambon (1986) descubrieron que la cinética de un polímero entrecruzante (PDMS) con una estequiometría balanceada genera un exponente de relajación $n = \frac{1}{2}$ en el punto de gel. De la misma manera, una cinética del mismo polímero, pero con una estequiometría desbalanceada (baja eficiencia de entrecruzamiento) origina un $n > \frac{1}{2}$ en el punto de gel.

En una prueba de SAOS, las **Ecuaciones (45)** y **(46)** muestran cómo evoluciona G' y G'' de un fluido complejo si este se encuentra en una transición líquido – sólido (Winter y Mours, 1997).

$$G' = S\Gamma(1-n)\text{Cos}\left(\frac{n\pi}{2}\right)\omega^n \quad (45)$$

$$G'' = S\Gamma(1-n)\text{Sin}\left(\frac{n\pi}{2}\right)\omega^n \quad (46)$$

Si se grafican las **Ecuaciones (45)** y **(46)** en escala log – log, G' y G'' serán rectas paralelas. Por lo anterior, se considera como criterio suficiente para la identificación del punto de gel que la tangente de pérdidas $\text{Tan } \delta$ sea independiente de la frecuencia ω , tal y como lo muestra la **Ecuación (47)**.

$$\text{Tan } \delta = \frac{G''}{G'} = \text{Tan}\left(\frac{n\pi}{2}\right) \quad (47)$$

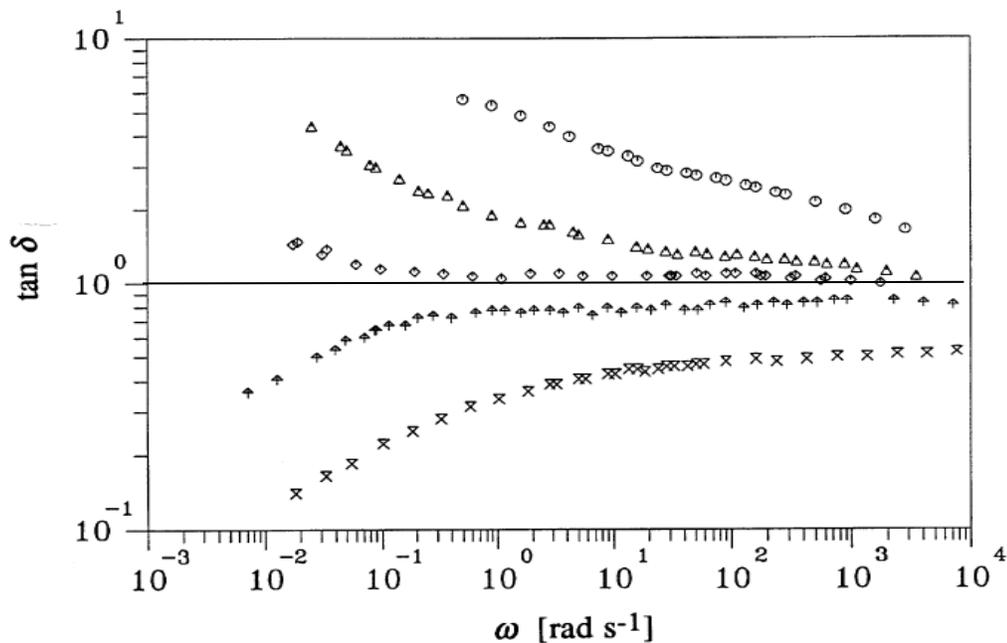


Figura 4.19. Tangente de pérdida de la cinética del PDMS estequiométricamente balanceado. En la transición líquido - sólido, la Tangente de pérdidas es independiente de la frecuencia (tomado de Winter y Mours, 1994).

4.7.3.3.2 Modelo de Mason – Wietz

Se han desarrollado modelos que toman en cuenta la microestructura de suspensiones coloidales, tal es el caso de la teoría desarrollada por Mason y Wietz (1995) específicamente para la respuesta viscoelástica lineal. Las suspensiones de partículas sólidas rígidas que interactúan con un potencial determinado solamente por el llamado volumen excluido (o esferas rígidas) representan una de las más importantes clases de *dispersiones coloidales* de interés industrial (Russel et al., 1989). Para la creación de este modelo, los autores establecen que en un flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud de deformación (SAOS) se genera una pequeña perturbación del estado de equilibrio estructural. Sin embargo, afirman que a bajas frecuencias las perturbaciones generadas por SAOS son contrarrestadas por el movimiento browniano; este disipa energía y la suspensión es predominantemente viscosa. A altas frecuencias, las perturbaciones ya no son contrarrestadas por el movimiento browniano debido al corto tiempo de oscilación; el cambio en el equilibrio estructural resulta en el almacenamiento de energía, por lo tanto, la respuesta elástica aumenta (Mason y Weitz, 2005). A manera de resumen, el modelo de Mason – Wietz combina el formalismo de acoplamiento de modos (del inglés MCT) para la descripción de la transición vítrea (coloidal) con la contribución del movimiento browniano a altas frecuencias (Mason y Wietz, 1995). Experimentalmente se ha observado que para valores altos de fracción volumétrica ϕ , G' domina en un amplio rango de frecuencias, además genera un plato independiente de la frecuencia, mientras que G'' exhibe un mínimo finito. A altas frecuencias ambos módulos crecen y G'' tiene una mayor pendiente que G' . Mason y Wietz (1995) argumentan que lo anterior refleja los efectos del acercamiento a una transición de fase, es decir, a la transición vítrea coloidal cuya fracción volumétrica crítica es ϕ_g .

La física esencial del modelo describe el tiempo de relajación de densidad de fluctuaciones de esferas (Megen y Underwood, 1994). A tiempos muy cortos (altas frecuencias), la relajación de esta densidad de fluctuaciones refleja el movimiento local de las esferas individuales. Sin embargo, a tiempos largos las partículas son atrapadas en *jaulas* formadas por partículas vecinas. Por debajo de ϕ_g , las jaulas se rompen lentamente, por ende, el sistema es ergódico. En contraste, arriba de ϕ_g , las jaulas no se rompen, por lo tanto, el sistema es no – ergódico. Cambios en la configuración de estas jaulas provee un mecanismo para el almacenamiento y disipación de energía, lo cual contribuye a la evolución de los módulos G' y G'' ; la dinámica de estas jaulas determina como se disipa y almacena energía (Mason y Wietz, 2005). La dinámica compleja de sistemas coloidales cercanas a un cambio de fase (transición vítrea coloidal) observadas mediante light scattering lleva a las **Ecuaciones (48) y (49)**. Si el lector desea ver la deducción completa de las ecuaciones anteriores, por favor consulte la investigación de Megen y Underwood (1994):

$$G' = G_p + G_\sigma [\Gamma(1-a') \text{Cos}(\frac{\pi a'}{2})(\omega\lambda_\beta)^{a'} - \Xi\Gamma(1+b') \text{Cos}(\frac{\pi b'}{2})(\omega\lambda_\beta)^{-b'}] \quad (48)$$

$$G' = \eta'_\infty \omega + G_\sigma [\Gamma(1-a') \text{Sin}(\frac{\pi a'}{2})(\omega\lambda_\beta)^{a'} + \Xi\Gamma(1+b') \text{Sin}(\frac{\pi b'}{2})(\omega\lambda_\beta)^{-b'}] \quad (49)$$

donde, G_p es el valor de G' la cual se vuelve independiente de la frecuencia, G_σ es la amplitud de G' adicional después de la zona independiente de la frecuencia, λ_β es el inverso de la frecuencia ω a la cual se manifiesta G_p , η'_∞ es una contribución del movimiento browniano a la respuesta viscosa a altas frecuencias, a' , b' y Ξ son parámetros de MCT. Gotze (1999) descubrió que, para esferas rígidas ideales, $a' = 0.301$, $b' = 0.545$ y $\Xi = 0.963$

La **Figura 4.20** muestra que el modelo de Mason – Wietz representa bien los datos experimentales de la respuesta viscoelástica lineal de una suspensión coloidal estable de esferas de PMMA. Nótese que, las **Ecuaciones (48) y (49)** guardan una similitud con las **Ecuaciones (46) y (47)**, esto es natural ya que ambas teorías describen transiciones de fase con tiempos de relajación que siguen una ley de potencia.

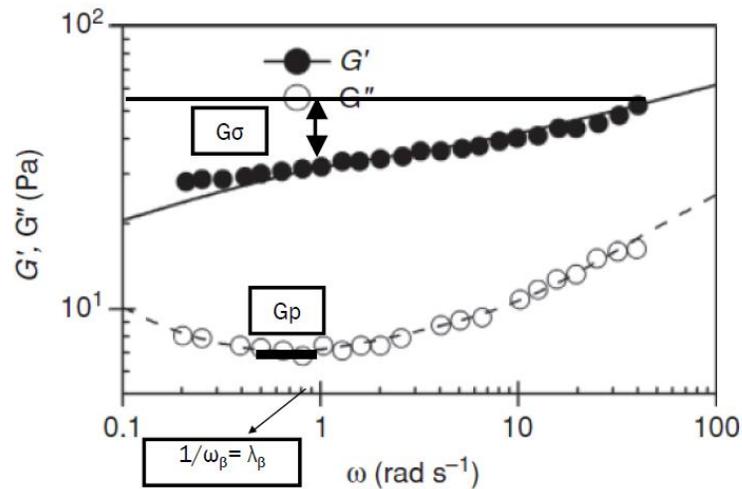


Figura 4.20. Respuesta viscoelástica lineal de partículas esféricas de PMMA con un diámetro = 267 nm y $\phi = 0.61$ (adaptado de Mewis y Wagner, 2013).

5 Desarrollo experimental

5.1 Mineral

La muestra de concentrado mineral utilizada en este estudio fue un mineral de hierro donado por una industria minera de Monclova región central del estado de Coahuila, al norte de México. Dicho concentrado mineral está compuesto principalmente por hematita y magnetita, además, sus características estructurales presentan Zn en forma de sulfuros

primarios, así como sulfuros de cobre; mismo que se encuentran como inclusiones o asociados a carbonatos de calcio, silicio y óxidos de complejos de hierro (magnesio – ferrita).

5.2 Microorganismos y medio de cultivo

Los microorganismos empleados son una cepa nativa aislada de donde se encontró el concentrado mineral de hierro, la cual se hizo crecer en 1 L de medio 9K (Silverman y Lundgreen, 1959) a un *pH* constante de 1 (usando H₂SO₄ 2N y NaOH 2N). La composición del medio por cada litro es la siguiente: 3.0 g/L (NH₄)₂SO₄, 0.5 g/L MgSO₄·7H₂O, 0.1 g/L KCl, 0.5 g/L K₂HPO₄, 0.01 g/L Ca (NO₃)₂, y 44.22 g/L FeSO₄·7H₂O. Las condiciones de incubación de los microorganismos fueron a una temperatura de 30°C, a una velocidad de rotación de 160 RPM (Shel Lab SI4, Sheldon Manufacturing, inc, USA, 7.0 A, 110 – 120 V, 60/50 Hz) (Dong et al., 2011) (**Figura 5.1**).



Figura 5.1. Incubadora de la cepa de microorganismos.

5.3 Proceso de biolixiviación

En el proceso de biolixiviación, se empleó un tanque (CSTR) con dos mezcladores de paletas, y agregando inóculo y medio nutriente + concentrado, hasta alcanzar un volumen de

trabajo de 7 L; se realizaron 3 corridas para las pulpas de mineral (30% de sólidos, 40% de sólidos y 60% de sólidos), todos con granulometría del 70%, malla 325, con un tiempo de proceso de 7, 10 y 12 días respectivamente; cada una de las condiciones se repitió al menos por triplicado. El inóculo consistió en un 10% (v/v) para 30% de sólidos, 5% (v/v) para 40% y 5% (v/v) para 60% de sólidos, ambos cultivos al 80% de su fase logarítmica de crecimiento, a un *pH* de 1 (ajustado con H₂SO₄ al 25% y NaOH 5N, según las necesidades del medio); las condiciones de operación del reactor se definieron con base a lo reportado previamente por Núñez – Ramírez et al. (2018): velocidad de agitación 700 rpm (GP100, Siemens, Alemania, 2.9 – 2.8/1.4 A, 208 – 230/460 V, 60 Hz), 1.5 vvm de aireación (**Figura 5.2**).



Figura 5.2. Sistema de biolixiviación.

5.4 Cinética de disolución de elementos

La concentración química elemental del concentrado mineral de hierro se determinó por Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Inductivo (ICP – AES), a diferentes tiempos del proceso de biolixiviación con 30% de sólidos y 10% de inóculo.

La información mostrada en este trabajo fue con un trabajo conjunto y con el apoyo del laboratorio de biotecnología de la Facultad de Ciencias Químicas en la Universidad Juárez del Estado de Durango, Durango, México. Además, las pruebas de biolixiviación fueron llevadas a cabo en el laboratorio de Biotecnología de Materiales de esa institución.

5.5 Análisis de microscopía electrónica de barrido con análisis elemental (SEM – EDS)

El análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) y el análisis elemental (EDS) se llevó a cabo en 2 muestras completamente secas del mineral; antes y después de ser sometido al proceso de biolixiviación con 30% de sólidos. Las morfologías fueron hechas de acuerdo al método propuesto por Medina – Torres et al. (2016), donde las muestras fueron depositadas en una superficie de cobre y cubiertas al vacío con oro a 10 mbar por 90 s (Denton Vacuum, Desk II, New York, U.S.A.). Se usó un microscopio electrónico de barrido (JSM6300 Jeol, Jeol, Japón) a un voltaje acelerado de 20 kV y una amplificación de imagen de 1500X y 1700X.

5.6 Análisis de difracción de rayos X por medio del método de polvos (XRD)

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras minerales secas, al inicio y después de ser sometidas a un proceso de biolixiviación (a 30% de sólidos) fueron obtenidas con un difractómetro D8 Advance (Drucker, Alemania) aplicando una radiación de Cu K α ($\lambda = 15.41$ nm) a 50 kV y 150 mA en un rango de 2θ de $10^\circ - 90^\circ$. Los difractogramas fueron

creados usando un tamaño de paso de 0.02° y una velocidad de medición de $1^\circ/\text{min}$ tal y como lo propone Akhgar y Pourghahramani, (2018).

5.7 Pruebas reológicas

Se realizaron pruebas tanto de flujo cortante simple estacionario, como de flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud de deformación (SAOS) a las muestras obtenidas del proceso de biolixiviación (mineral + medio de cultivo con microorganismos) y a las condiciones anteriormente planteadas a cada tiempo de la cinética con una ventana de observación en las pruebas de flujo oscilatorio de $\omega = 1$ a $100 \frac{\text{rad}}{\text{s}}$, y un porcentaje de deformaciones en la zona viscoelástica lineal de $\gamma = 80\%$ y una ventana de observación de para las pruebas de flujo cortante simple de $\dot{\gamma} = 1$ a $100 \frac{1}{\text{s}}$.

Por consiguiente, para la biolixiviación con 30% de sólidos se tomó 1 muestra de 20 mL para cada día hasta los 7 días; y para la biolixiviación con 40% y 60% de sólidos se tomó una muestra de 20 mL cada 2 días hasta los 10 y 12 días, respectivamente.

En la caracterización reológica de las pulpas de mineral se usó una geometría helicoidal para evitar la sedimentación de los sólidos durante el flujo (34 mm de diámetro y 50 mm de altura) empleando un reómetro de esfuerzo controlado (Discovery HR – 3, TA Instruments, U.S.A., resolución de par $0.05 \text{ nN}\cdot\text{m}$) con un sistema peltier y baño de recirculación (Cole Parmer Polystat y Peltier AR – G2) para el control de temperatura. La experimentación se llevó a cabo a una temperatura de 30°C . Los análisis se realizaron al menos por triplicado.

5.8 Modelado de las pruebas reológicas

Los datos experimentales obtenidos de la biolixiviación, a partir de las pruebas de flujo cortante simple estacionario, se representaron mediante la **Ecuación (33)**, ya que se demostró en otro trabajo que esta ecuación constitutiva representa bastante bien datos experimentales de procesos de biolixiviación (Ramírez, 2016). Dada la complejidad del sistema, los datos experimentales de las pruebas SAOS se modelaron con todas las ecuaciones constitutivas presentadas en la sección de Marco teórico a fin de identificar qué clase de fenómeno reológico domina en el sistema de biolixiviación. Una vez estudiados, se escogió una ecuación reológica de estado discutida en la sección de resultados para representar la cinética a las condiciones de biolixiviación determinadas, con el fin de homogenizar el análisis de resultados. Finalmente, se empleó el *software Wolfram Mathematica* versión 12.0.0 para el cálculo y ajuste de parámetros reológicos.

6 Análisis de resultados y discusión

6.1 Cinética de disolución de elementos por biolixiviación

La **Figura 6.1** muestra los porcentajes de disolución de impurezas (P, K, Zn y CaO) presentes en la pulpa mineral en función del tiempo de la cinética de biolixiviación con un 30% de sólidos con sus respectivas barras de error. Al primer día del proceso de biolixiviación se observa una disolución considerable de P, K, CaO y Zn. En el segundo día, el potasio (K) encuentra un mínimo, posteriormente aumenta hasta un máximo en el día 6. Un comportamiento similar se observa en la evolución del porcentaje de disolución del óxido de calcio (CaO) y el fósforo (P), cuyos máximos se presentan en el día 5. Además, en el primer día de biolixiviación, el zinc (Zn) presenta una disolución de un $\approx 50\%$, seguido de

un valor casi constante durante el día 6. Tendencias parecidas se habían observado por Cui et al. (2018) en la disolución de cationes bi – valentes en sistemas biolixivantes de minerales ricos en níquel (Ni) y cobalto (Co) a un pH de 6 – 7 con otro tipo de microorganismos.

Hasan y Suleyman (2017) llegaron a la conclusión de que altas concentraciones de iones metálicos afecta de manera negativa el metabolismo de las bacterias *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* y *Acidithiobacillus thiooxidans*, lo que explicaría el valor asintótico del porcentaje de disolución del CaO y K a los 5 días, y del Zn al día 2 durante la cinética de biolixiviación. Otro estudio reportado en la literatura científica, con tendencias similares a las observadas en este trabajo, muestra que, la biolixiviación de Zn a $pH \approx 1$, la adición de cationes al sistema de biolixiviación mejora la disolución de elementos metálicos como el Cu, pero no ayuda en la disolución de Zn (Ballester et al., 1990).

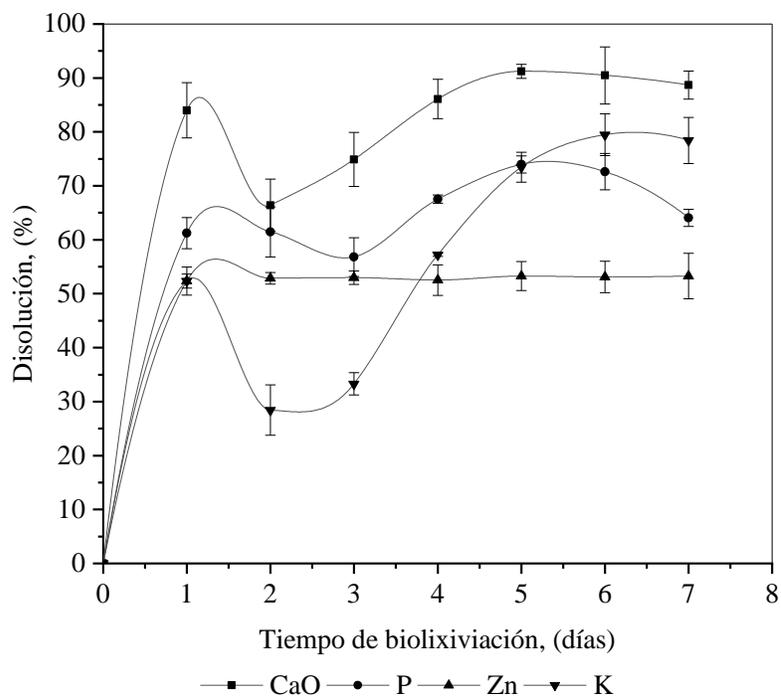


Figura 6.1. Disolución de impurezas (%) en función del tiempo de biolixiviación.

6.2 Microscopía electrónica de barrido con análisis elemental (SEM – EDR)

La **Figura 6.2a** expone la micrografía del mineral antes del proceso de biolixiviación a 30% de sólidos, mientras que la **Figura 6.2b** ilustra lo anterior pero después del proceso de biolixiviación, además, se exhibe el análisis elemental correspondiente a las fases cristalinas. En la **Figura 6.2a** se pueden observar 3 fases sólidas.; partículas pequeñas de complejos de hematita (B) de 4 μm de longitud, carbonatos de calcio de 85 μm de largo (C) y partículas de complejos de Zn y Cu (A) con 45 μm de largo, todas adheridas a un matriz formada por partículas aglomeradas de óxidos de hierro.

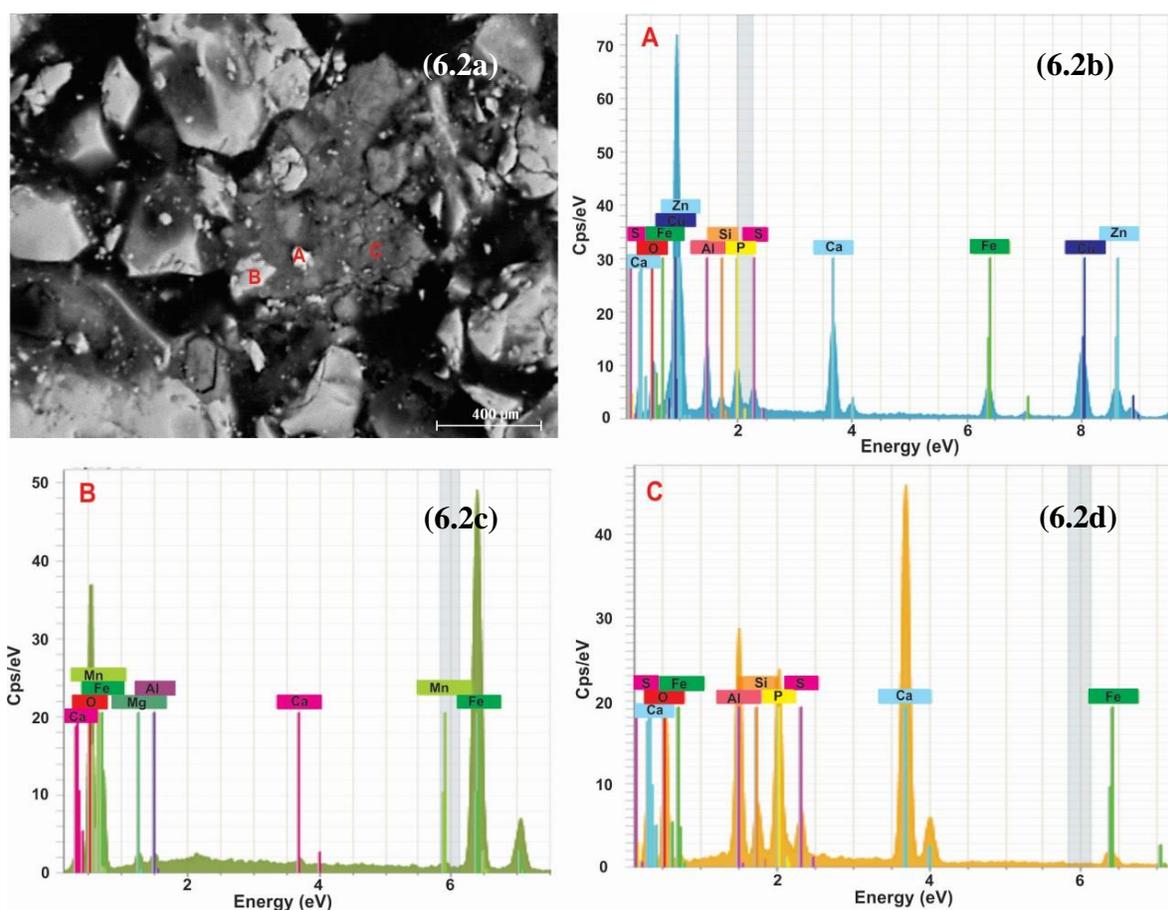


Figura 6.2. Micrografía SEM y análisis elemental EDS de varias fases sólidas, antes de la biolixiviación con 30% de sólidos. (6.2a) SEM a 1500X del mineral; (A) es la fase sólida de complejos de Cu - Fe, (B) es la fase sólida de complejos de hierro, y (C) es la fase sólida de carbonatos de calcio, (6.2b) análisis elemental de la fase sólida de complejos de Cu - Zn, (6.2c) análisis elemental de la fase sólida de carbonatos de calcio y (6.2d) análisis elemental de la fase sólida de hematita.

Adicionalmente, la **Tabla 6.1** desglosa la composición del mineral (en porcentaje masa) de las muestras obtenidas antes de someterlas a biolixiviación (30% de sólidos). La fase sólida de óxidos de calcio está compuesta mayoritariamente por elementos como el calcio (%30.69) y oxígeno (45.55%). La fase sólida de hematita está compuesta principalmente por hierro (69.66%) y oxígeno (27.49%), mientras que la fase sólida de cobre y zinc incluye cobre (34.52%), oxígeno (14.86%) y zinc (17.61%).

Tabla 6.1. Composición química del mineral (% de masa normalizada) antes de la biolixiviación (30% de sólidos).

Fase sólida de sulfuros de zinc y cobre (A)										
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
O	Fe	Ca	Al	P	Si	Cu	Zn	S	Mn	Mg
14.86	7.39	11.84	7.09	3.87	1.12	34.52	17.61	1.7	-	-
Fase sólida de hematita (B)										
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
O	Fe	Ca	Al	P	Si	Cu	Zn	S	Mn	Mg
27.49	69.66	0.52	0.6	-	-	-	-	-	0.58	1.15
Fase sólida de carbonatos de calcio (C)										
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
O	Fe	Ca	Al	P	Si	Cu	Zn	S	Mn	Mg
45.55	2.48	30.69	9.01	8.27	1.84	-	-	2.16	-	-

La **Figura 6.3a**, presenta la micrografía del mineral después de ser sometido a biolixiviación (30 % de sólidos). Son visibles partículas de magnesio – ferrita (C) con tamaños cercanos a 25 μm unidas a partículas de complejos de zinc y hierro (B y A) con longitudes de 60 μm y 4 μm , respectivamente; estas partículas están incrustadas es una matriz de óxidos de hierro hecha de partículas aglomeradas tal y como se muestra en la **Figura 6.2a y 6.3a**.

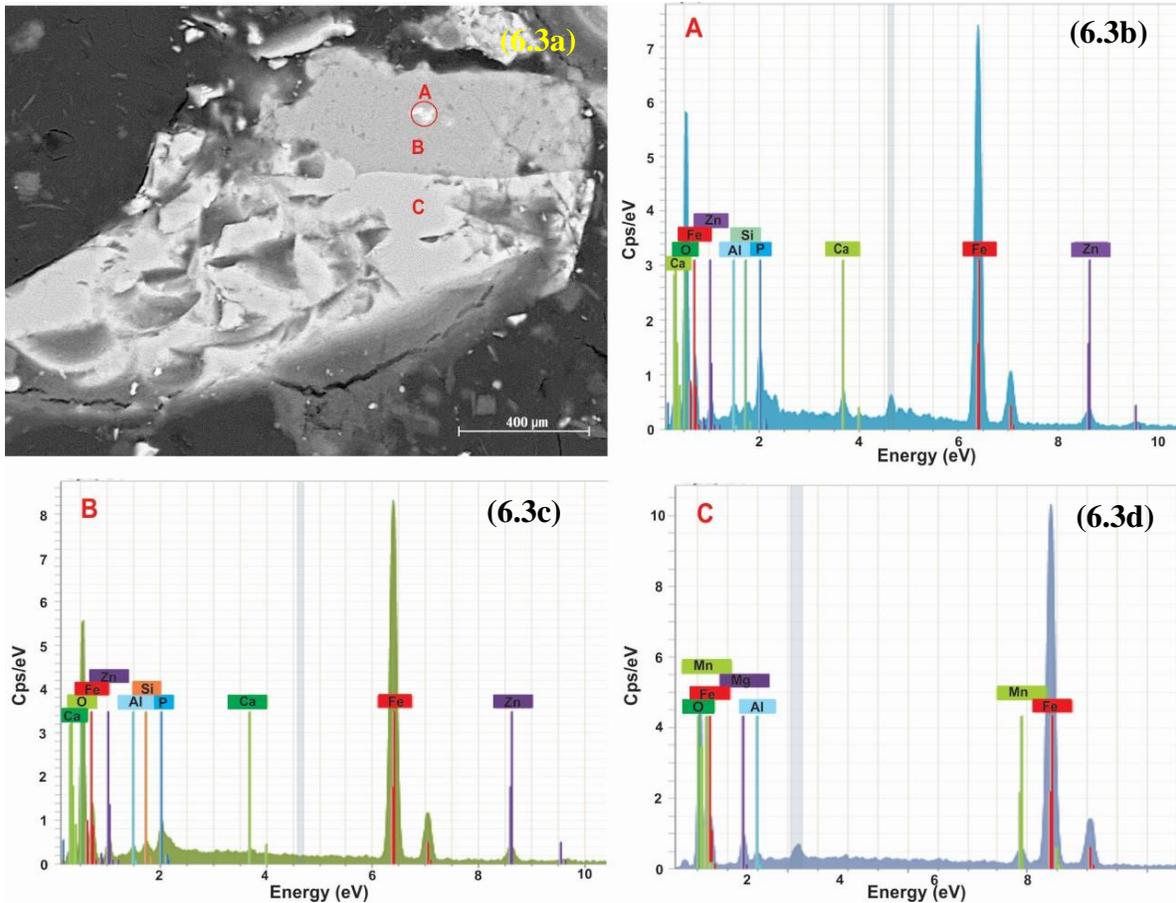


Figura 6-3. Micrografía SEM y análisis elemental EDS de varias fases sólidas después de la biolixiviación con 30% de sólidos. (6.3a) SEM a 1700X del mineral; (A) primera fase sólida de complejos de Fe - Zn, (B) segunda fase sólida de complejos de Fe - Zn, y (C) fase sólida de Magnesio - ferrita, (6.3b) y (6.3c) son el análisis elemental de las fases sólidas 1 y 2 de complejos de Fe - Zn respectivamente y (6.3d) es el análisis elemental de la fase sólida de Mg - ferrita.

De manera similar, la **Tabla 6.2** presenta la composición elemental del mineral (en porcentaje masa normalizada) después de la biolixiviación a 30% de sólidos. La fase sólida de Fe - Zn contiene fundamentalmente hierro (61.23%) y oxígeno (28.05%) con una porción substancial (relativo) de zinc (5.45%). Otra fase de complejos de Fe - Zn contiene principalmente (66.50%) y oxígeno (24.59%) con un contenido significativo de zinc (6.33%); esta fase contiene la mayor concentración de hierro y zinc. La fase sólida de complejos de magnesio - hierro (magnesio - ferrita) también contiene hierro (76.31%) y oxígeno (17.71%) como elementos principales, pero con la presencia de magnesio (4.15%) incrustado en el óxido de

hierro. Las impurezas restantes después de la biolixiviación formaron complejos con los óxidos de hierro de acuerdo a la micrografía y el análisis elemental mostrado en la **Figura 6.3**.

Tabla 6.2. Composición química del mineral (en % masa normalizada) después de la biolixiviación con 30% de sólidos.

Fase sólida de complejos de hierro y zinc (A)										
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
O	Fe	Ca	Al	P	Si	Cu	Zn	S	Mn	Mg
28.05	61.23	1.53	0.77	1.86	0.30	-	5.45	-	-	-
Fase sólida de complejos de hierro y zinc (B)										
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
O	Fe	Ca	Al	P	Si	Cu	Zn	S	Mn	Mg
24.59	66.50	0.33	0.52	1.23	0.50	-	6.33	-	-	-
Fase sólida de magnesio – ferrita (C)										
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
O	Fe	Ca	Al	P	Si	Cu	Zn	S	Mn	Mg
17.71	76.31	-	0.98	-	-	-	-	-	0.85	4.15

Al final del proceso de biolixiviación, las **Figuras 6.3 (b, c y d)** muestran una disminución del óxido de calcio en el mineral, ya que la proporción de calcio en todas las fases sólidas después de la biolixiviación es menor al 2% lo que concuerda con la **Figura 6.1**. La cantidad de aluminio en el mineral también disminuyó después de la biolixiviación. Los resultados anteriores sugieren que la acción del microorganismo afectó la conformación de los iones metálicos, y por lo tanto el reemplazo de estos iones en la red cristalina del mineral y los algunos de los elementos reemplazados migraron a la fase continua (CaO, P, Zn, Al y K). El aluminio, por ejemplo, fue removido del mineral debido a la disolución inducida por la biolixiviación.

6.3 Difracción de rayos X con el método de polvos (XRD)

La **Figura 6.4a** representa los picos de intensidad de los planos cristalográficos que cumplen con la ley de Bragg del mineral antes de la biolixiviación (a 30% de sólidos). En un comienzo, el mineral está compuesto principalmente por fases cristalinas de magnetita (Fe_2O_4) y fases cristalinas de hematita (Fe_2O_3), esto es natural ya que es un mineral con alto contenido de hierro con el propósito de ser purificado en un proceso industrial. El cristal de magnetita presente en el mineral posee una celda unitaria cúbica centrada en las caras, adicionalmente, el cristal de hematita está presente como una celda unitaria ortorrómbica primitiva. Los picos de baja intensidad presentes en el patrón de difracción de la **Figura 6.4a** evidencian la gran complejidad de la composición del mineral, sin embargo, no son lo suficientemente relevantes (hay pocos sistemas cristalinos) para relacionarlos con planos cristalográficos de otros tipos de cristales diferentes a la hematita y la magnetita. Lo anterior se refuerza debido al hecho de que la cantidad de impurezas (como incrustaciones en la red cristalina del mineral) se encuentran en mucho menor proporción en comparación con los óxidos de hierro y las impurezas analizadas en esta investigación.

Por otro lado, en la **Figura 6.4b** se muestra el difractograma del mineral después de ser sometido a la oxidación biológica, y en contraste con la **Figura 6.4a**, en esta prueba ya no se detectaron planos cristalográficos de hematita, en cambio, otros planos cristalográficos de complejos de Zn han sido detectados. Como ya se mencionó, la biolixiviación provocó el intercambio iónico de elementos de la fase sólida con la fase continua como se muestra en las pruebas de SEM – EDS. Adicionalmente, la fase sólida de magnetita se encuentra como una celda unitaria cúbica centrada en las caras. Igualmente, los picos de intensidad de esta fase no se vieron alterados por el proceso de biolixiviación. Cabe resaltar que el complejo de Zn posee elementos tales como sodio Na, titanio Ti y óxidos de silicio SiO con una geometría

de celda unitaria ortorrómbica primitiva, como la hematita presente en la **Figura 6.4a**. Los resultados previos manifiestan que, el Zn de la fase sólida de complejos de Cu y Zn formó otro complejo por la acción de los microorganismos con la fase sólida de hematita, debido a la liberación de distintos elementos en forma de iones y a las condiciones altamente reductoras del medio de biolixiviación. Nótese que la **Figura 6.4b** también presenta picos de baja intensidad de otros planos cristalográficos. En el caso específico del Zn liberado, este se encuentra en la fase sólida de complejos de Cu y Zn. El microorganismo oxida el Cu^{2+} del complejo para transformarlo en Cu^{3+} , como consecuencia, el Zn y el Cu son liberados a la fase acuosa. Lo anterior indica la presencia de microorganismos del género *Acidithiobacillus* (Valdés et al., 2008) en la cepa nativa. Posteriormente, la disolución del zinc deja expuesta otras fases cristalinas del mineral, tal y como se muestra en la **Figura 6.4b** de los resultados de XRD, así como en la **Figura 6.3a** de la prueba de SEM. Parte del Zinc total del mineral, que no se liberó a la fase acuosa después de la biolixiviación, se reincorporó a este en la red cristalina de hematita, formando un complejo de Hierro – Zinc como lo muestra el análisis elemental de la **Figura 6.3b**. El hecho de reducir el Fe^{2+} a Fe^{3+} hace que se expongan otras fases cristalinas en el mineral; por ejemplo: la fase de magnesio - ferrita, tal y como se observó en la micrografía y el análisis elemental de la **Figura 6.3d**.

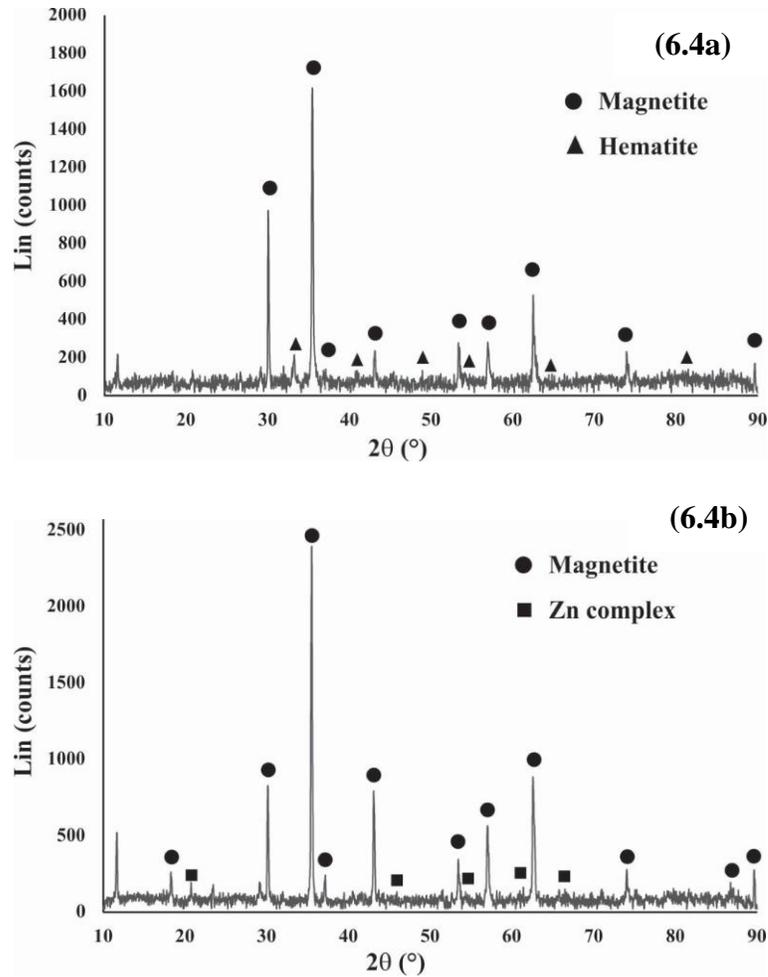


Figura 6.4. Difractogramas; (6.4a) antes de la biolixiviación (30% de sólidos) y (6.4b) después de la biolixiviación.

6.4 Resultados, análisis y modelado de las pruebas reológicas

6.4.1 Flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud de deformación (SAOS)

La **Figura 6.5**, muestra la evolución del módulo elástico G' y módulo viscoso G'' en función del porcentaje de deformación $\% \gamma$ de una muestra de biolixiviación estudiada (30%

de sólidos día 0) a una frecuencia constante de $63 \frac{rad}{s}$.

La zona viscoelástica lineal se caracteriza por la independencia de G' y G'' con $\% \gamma$. Todas las pruebas reológicas de SAOS se llevaron a cabo en la zona viscoelástica con una amplitud de deformación de $\% \gamma = 80\%$.

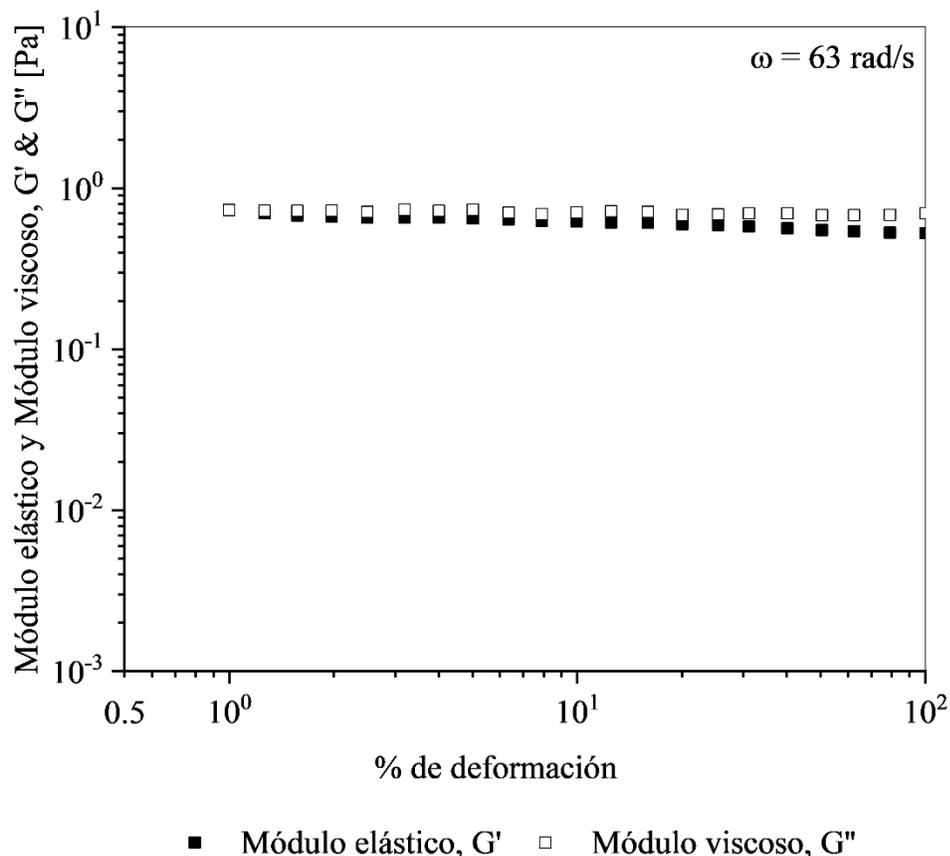


Figura 6.5. Evolución de G' (símbolos llenos) y G'' (símbolos vacíos) con $\% \gamma$ para la muestra de biolixiviación con 30% de sólidos al día 0 en escala logarítmica.

La **Figura 6.6** muestra el espectro mecánico dinámico lineal a distintas condiciones del proceso de biolixiviación. En general, en todas las condiciones analizadas, el módulo viscoso es mayor que el módulo elástico en el rango de frecuencias estudiadas. En la **Figura 6.6a** se puede observar un máximo de la respuesta viscoelástica al día 5 del proceso lixivante, y posteriormente disminuye. Por otro lado, el máximo de la **Figura 6.6b** se observa al día 4.

De la misma manera, en la **Figura 6.6c** dicho máximo es al día 6 de proceso. La máxima respuesta viscoelástica del proceso de biolixiviación se asocia posiblemente a la máxima concentración de microorganismos presentes en el medio, es decir, a la fase estacionaria de crecimiento y la disminución de la respuesta viscoelástica se debe a la muerte de los microbios (Núñez – Ramírez et al., 2018). De acuerdo con la comparación mostrada en la **Figura 6.6d**, la máxima respuesta viscoelástica se da a 40% de sólidos con 4 días de proceso. Nótese que el máximo de la **Figura 6.6c** se da en mayor tiempo, y con la misma respuesta viscoelástica en comparación con la **Figura 6.6d**. Es evidente que, a pesar de que hay una mayor cantidad de sólidos (alimento para los microorganismos), no se logra una buena concentración de bacterias en comparación con las condiciones de biolixiviación a menor concentración de sólidos. Según estudios previos (Luiz et al., 2013; Mewis & Wagner, 2012; Russel et al., 2007; Brady, 1993), a esta fracción de sólidos, la fase dispersa, durante el flujo, comienza a empaquetarse, es decir, las fuerzas entre las partículas se activan debido a la relativa poca distancia entre ellas, lo cual limitaría la acción del microorganismo en el mineral. Se propone que la actividad microbiana se ve afectada negativamente por el alto contenido de sólidos. Posteriormente, se realizó el análisis y modelado reológico de las pulpas minerales con 30% de sólidos con el fin de concatenar la respuesta reológica con los ensayos microscópicos.

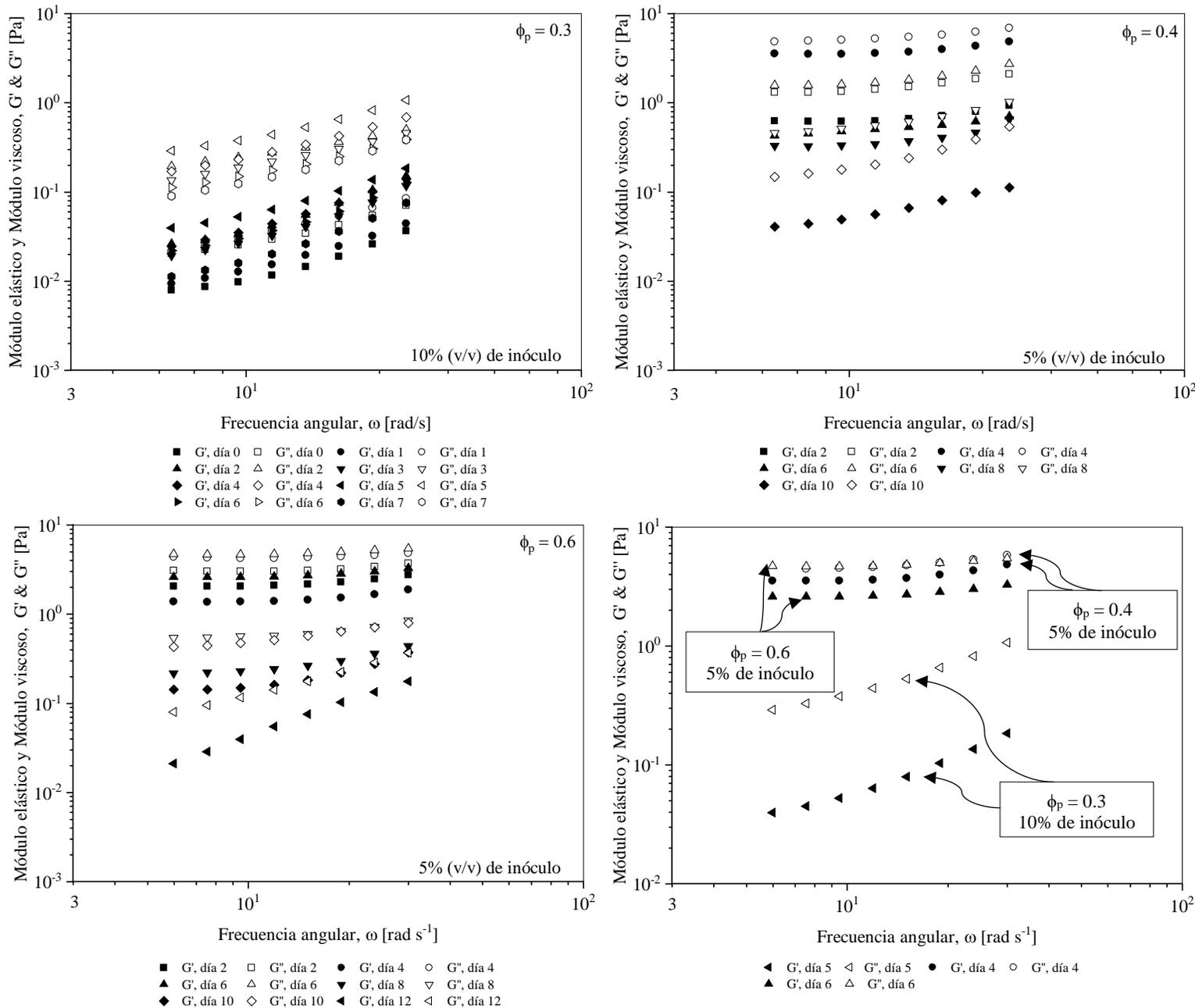


Figura 6.6. Módulo elástico (símbolos llenos) y Módulo viscoso (símbolos vacíos) en función de la frecuencia angular a distintos tiempos de proceso en escala logarítmica. (6.6a) Biolixiviación con 30% de sólidos y 10% (v/v) de inóculo, (6.6b) Biolixiviación con 40% de sólidos y 5% (v/v) de inóculo, (6.6c) biolixiviación con 60% de sólidos y 5% (v/v) de inóculo y (6.6d) comparación de las máximas respuestas viscoelásticas de (6.6a), (6.6b) y (6.6c).

En la **Figura 6.7**, se muestra la viscosidad compleja η^* como función de la frecuencia angular ω , y se presenta un comportamiento adelgazante al flujo, mientras que la viscosidad compleja se incrementa con el tiempo de biolixiviación. De manera similar a las curvas de flujo a la cizalla simple, se observa un incremento de η^* , lo cual se debe al crecimiento de los microorganismos, encontrando un máximo al día 5 del proceso (fase estacionaria), y posteriormente el microorganismo muere debido a la falta de alimento y η^* disminuye.

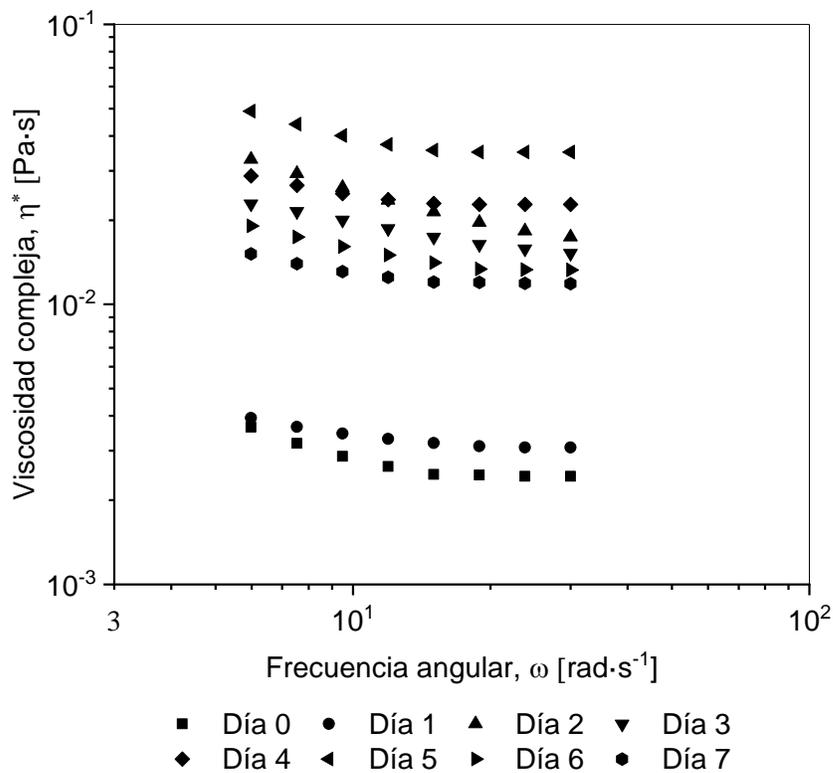


Figura 6.7. Viscosidad compleja η^* como función de la frecuencia angular para varios tiempos de biolixiviación en escala logarítmica.

La **Figura 6.8** muestra que el modelo de Maxwell representa de manera adecuada los datos experimentales de SAOS, de hecho, dicha ecuación constitutiva presentó el menor error absoluto de todos los presentados en el capítulo de Marco teórico, donde 3 modos fueron

necesarios para describir los datos de tiempos de relajación, y viscosidad para cada modo (véase la **Tabla 6.3**). Los modos indican de manera indirecta que, a tiempos cortos se presenta interacciones débiles entre las partículas de la fase dispersa con la fase continua, los modos a tiempos largos se deben a interacciones interpartícula de mayor magnitud como, por ejemplo, a las generadas por los EPS secretados por las bacterias para formar el *biofilm*. Nótese que el tiempo característico de Maxwell casi no cambia a partir de los 5 días. Lo anterior podría deberse a la gran diversidad de interacciones de todos los componentes en el sistema; cuando la bacteria pierde algunos de sus constituyentes (membrana, organelos, etc.) se disuelven en la solución y otros forman parte de las interacciones intermoleculares con la fase dispersa. Como era de esperarse, se observa un incremento en la respuesta viscoelástica hasta el día 5, donde se presenta el mayor número de bacterias seguido de un decremento debido a la muerte de los mismos. Núñez – Ramírez et al. (2018) reportaron resultados similares, revelaron que durante la cinética de biolixiviación el módulo viscoso es siempre mayor que el módulo elástico, como se observa comúnmente en suspensiones coloidales donde la fase dispersa es la pulpa mineral.

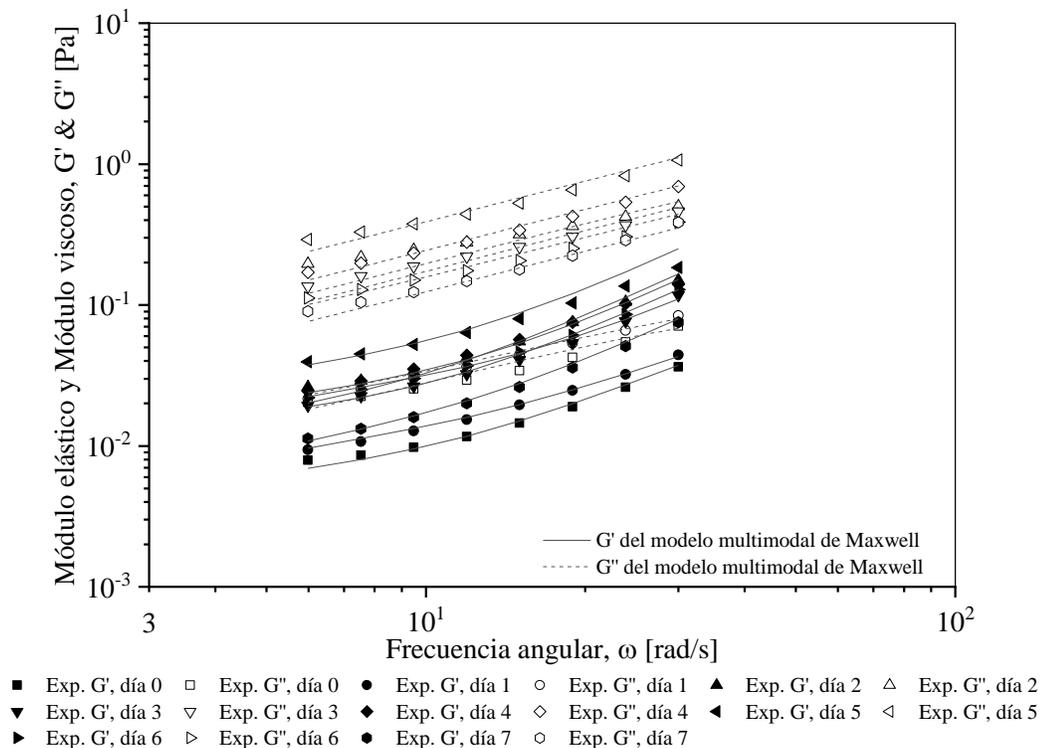


Figura 6.8. Módulo elástico (símbolos llenos) y módulo viscoso (símbolos vacíos) como función de la frecuencia angular en escala logarítmica para distintos tiempos de proceso. La línea continua representa la predicción del modelo multimodal de Maxwell.

Tabla 6.3. Parámetros usados en el modelo multimodal de Maxwell para describir los datos de SAOS.

Biobleaching time [days]	G_{0i} [Pa]			λ_{0i} [s]			λ_0 [s]
	$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	
0	0.1777	0.0061	0.0031	0.015	0.49	0.028	0.016
1	0.185	0.079	0.0103	0.0083	0.02080	0.314	0.013
2	1.865	0.33	0.015	0.008	0.01400	0.52	0.009
3	2.18	0.1	0.0146	0.0073	0.01420	0.93	0.008
4	3.76	0.105	0.02	0.0063	0.0059	0.582	0.006
5	5.74	0.105	0.032	0.00658	0.0059	0.478	0.007
6	1.22	1.13	0.024	0.00726	0.0056	0.316	0.007
7	1.7	0.135	0.01	0.0065	0.0082	0.33	0.007

En la **Figura 6.9**, se pueden observar valores constantes de $\tan\delta$ a bajas frecuencias y a distintos tiempos de biolixiviación. Este análisis de la respuesta macroestructural se observa

la máxima cantidad de microorganismos (día 5). De acuerdo al criterio de Winter y Chambon (Winter y Chambon, 1986), el punto de gel se considera como el intervalo donde la tangente de pérdidas es independiente de la frecuencia angular, donde en este caso corresponde a $\tan\delta = 7.2$, y a una frecuencia de $\omega = 9.486 \frac{\text{rad}}{\text{s}}$, el cual reporta un exponente de relajación de $n = 0.9121$. Además, se llevó a cabo una extrapolación usando el modelo multimodal de Maxwell, esto es, el tiempo de relajación de Maxwell λ_0 se calculó haciendo $G' = G''$ (véase **Tabla 6.3**). Así, la fuerza de gel máxima de este proceso de biolixiviación es $S = 0.0151 \text{ Pa} \cdot \text{s}^n$, el cual es característico de un gel físico débil (Douglas, 2018; Rao, 2007).

De manera similar, Núñez – Ramírez et al. (2018) reportaron un valor de $S = 0.0171 \text{ Pa} \cdot \text{s}^n$ y $n = 0.8743$ en un proceso de biolixiviación para recuperar plata, pero en este caso el sistema se comporta como un gel débil solo cuando se alcanza el máximo de viscosidad.

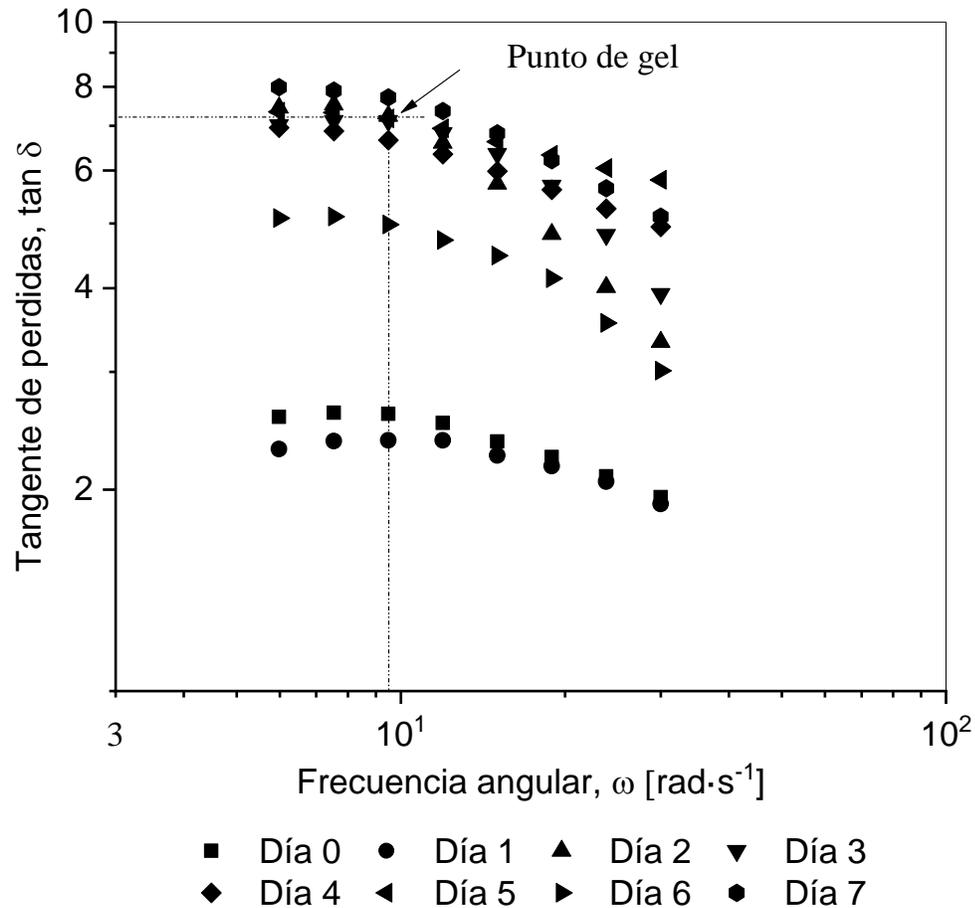


Figura 6.9. $\tan \delta$ (tangente de pérdidas) como función de la frecuencia a diferentes tiempos de biolixiviación.

6.4.2 Flujo cortante simple estacionario

Todas las pruebas de flujo cortante simple estacionario de este estudio mostraron un comportamiento adelgazante al flujo ($n < 1$) como ya se había observado en la **Figura 6.10** de las pruebas de SAOS. Los máximos de viscosidades cortantes para las distintas condiciones de biolixiviación son: 30% de sólidos al día 5, 40% de sólidos al día 4 y 60% de sólidos al Día 6. Estos resultados coinciden con la respuesta viscoelástica mostrada en la **Figura 6.10d**. En contraste, el máximo de viscosidad cortante mostrado en la **Figura 6.10d** corresponde a la biolixiviación con 60% de sólidos. Dado que el flujo cortante simple

estacionario es destructivo (flujo de cizalla tangencial), las interacciones activadas por el empaquetamiento de las partículas a altas concentraciones de sólidos son rápidamente destruidas por la gran deformación provocada por el flujo. En este tipo de flujo, la viscosidad está dada, mayoritariamente, por la cantidad de sólidos presentes en el sistema y no por los puntos de contacto entre estas. Con 40% de sólidos y 5% de inóculo se obtiene la máxima concentración de bacterias al día 4, es decir, en menor tiempo en comparación con 30% de sólidos y 10% de inóculo. Lo anterior es un resultado muy interesante, pues se puede optimizar este tipo de procesos de biolixiviación empleando una mayor cantidad de mineral con menor concentración de inóculo y obtener resultados similares a los observados en este estudio en un menor tiempo.

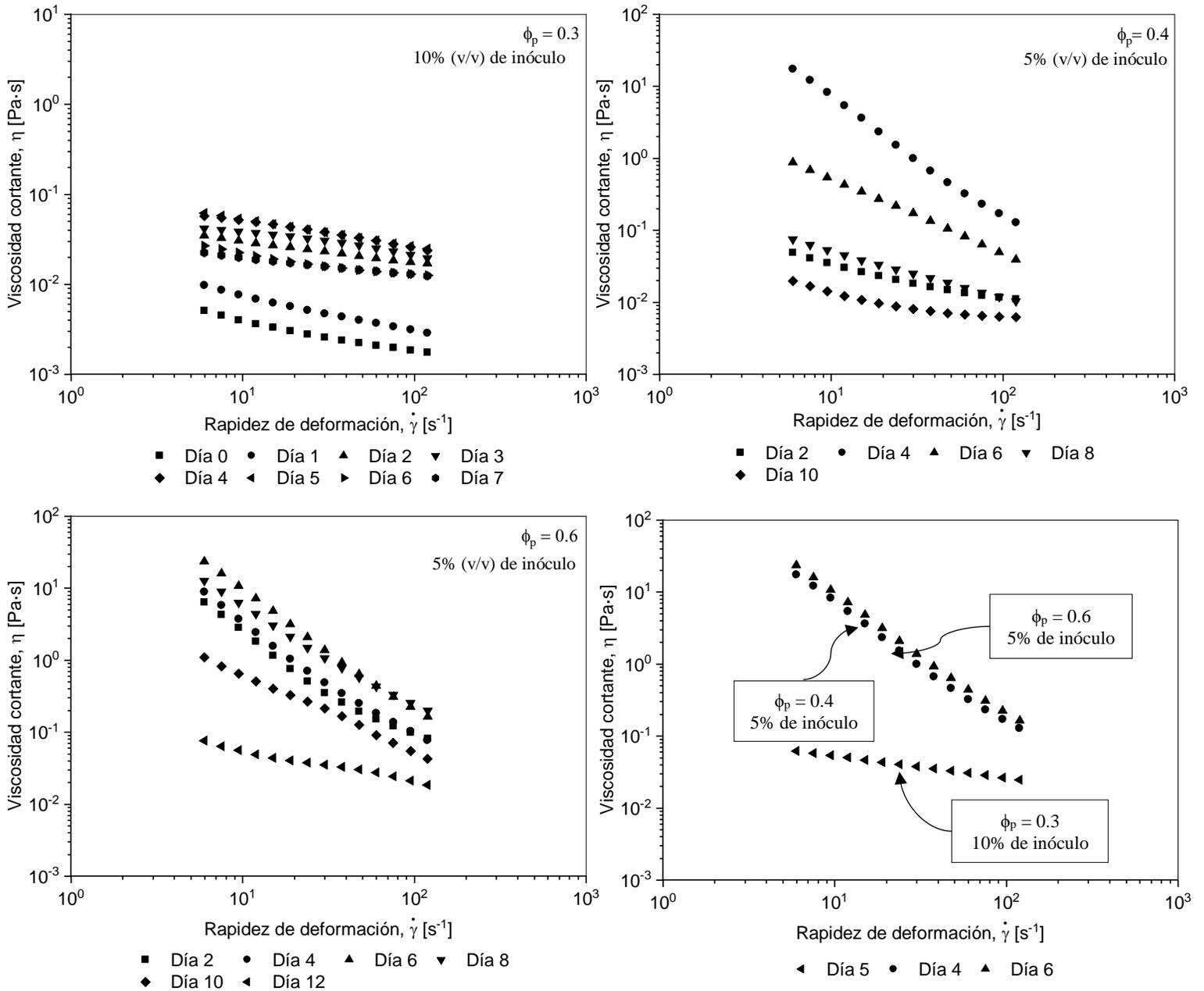


Figura 6.10. Viscosidad cortante en función de la rapidez de deformación a varios tiempos de biolixiviación. (6 – 10a) Biolixiviación con 30% de sólidos y 10% (v/v) de inóculo, (6 – 10b) biolixiviación con 40% de sólidos y 5% (v/v) de inóculo, (6 – 10c) biolixiviación con 60% de sólidos y 5% (v/v) de inóculo y (6 – 10d) comparación de las máximas viscosidades cortantes de (6 – 10a), (6 – 10b) y (6 – 10c).

Cabe resaltar que la diferencia entre la viscosidad cortante mínima a 30% de sólidos y 10% (v/v) de inóculo, y máxima a 60% de sólidos y 5% (v/v) de inóculo, de la **Figura 6.10d** es de más de 2 órdenes de magnitud. En la **Tabla 6.4** se enlistan las ventajas y desventajas comparativas de las condiciones de biolixiviación estudiadas.

Tabla 6.4. *Ventajas y desventajas comparativas de las distintas condiciones de biolixiviación estudiadas.*

Condiciones de biolixiviación	Ventajas	Desventajas
$\phi_p = 0.3$ y 10% de inóculo	<ul style="list-style-type: none"> • Genera menor gasto operacional debido a la baja viscosidad cortante y respuesta viscoelástica. • Se requiere de un tiempo de proceso moderado (5 días). 	<ul style="list-style-type: none"> • Se procesa una menor cantidad de mineral. • Se utiliza una mayor cantidad de inóculo.
$\phi_p = 0.4$ y 5% de inóculo	<ul style="list-style-type: none"> • Se requiere de menor tiempo de proceso (4 días). • Se requiere de una menor cantidad de inóculo. • Procesa una cantidad moderada de mineral. 	<ul style="list-style-type: none"> • Genera un mayor gasto operacional debido a la alta viscosidad cortante y la alta respuesta viscoelástica.
$\phi_p = 0.6$ y 5% de inóculo	<ul style="list-style-type: none"> • Se requiere de una menor cantidad de inóculo. • Procesa una mayor cantidad de mineral. • Se requiere una menor cantidad de inóculo. 	<ul style="list-style-type: none"> • Genera un gasto operacional moderado debido a la alta viscosidad cortante y la alta respuesta viscoelástica. • Se requiere de un mayor tiempo de proceso (6 días). • El alto contenido de sólidos repercute de manera negativa en la acción del microorganismo.

En la **Figura 6.11**, se muestra la variación de η en función de la rapidez de $\dot{\gamma}$ para distintos tiempos de biolixiviación con la predicción del modelo BMP. En el flujo se observa un comportamiento adelgazante ($n < 1$), como ya se había reportado (Nuñez – Ramírez et al.,

2018; Sun et al., 2010). A medida que aumenta la población de bacterias y la cantidad de EPS, la viscosidad cortante aumenta, alcanzando un máximo al día 5. Después, la viscosidad disminuye a medida que la bacteria muere y ocurre la sedimentación. La muerte de los microorganismos no sólo se debe a la falta de nutrientes; también se debe a cambios drásticos en la carga superficial del mineral debido a los subproductos disueltos por la biolixiviación, en concordancia con lo observado en la **Figura 6.1**.

La compleja respuesta reológica del sistema de biolixiviación no se debe únicamente a la concentración de microorganismos, sino también a la concentración de iones en la fase continua, morfología y tamaño de la partícula, modificaciones en la polidispersidad (por la corrosión que genera la bacteria) y a variaciones de densidad (ver **Figuras 6.2 y 6.3**).

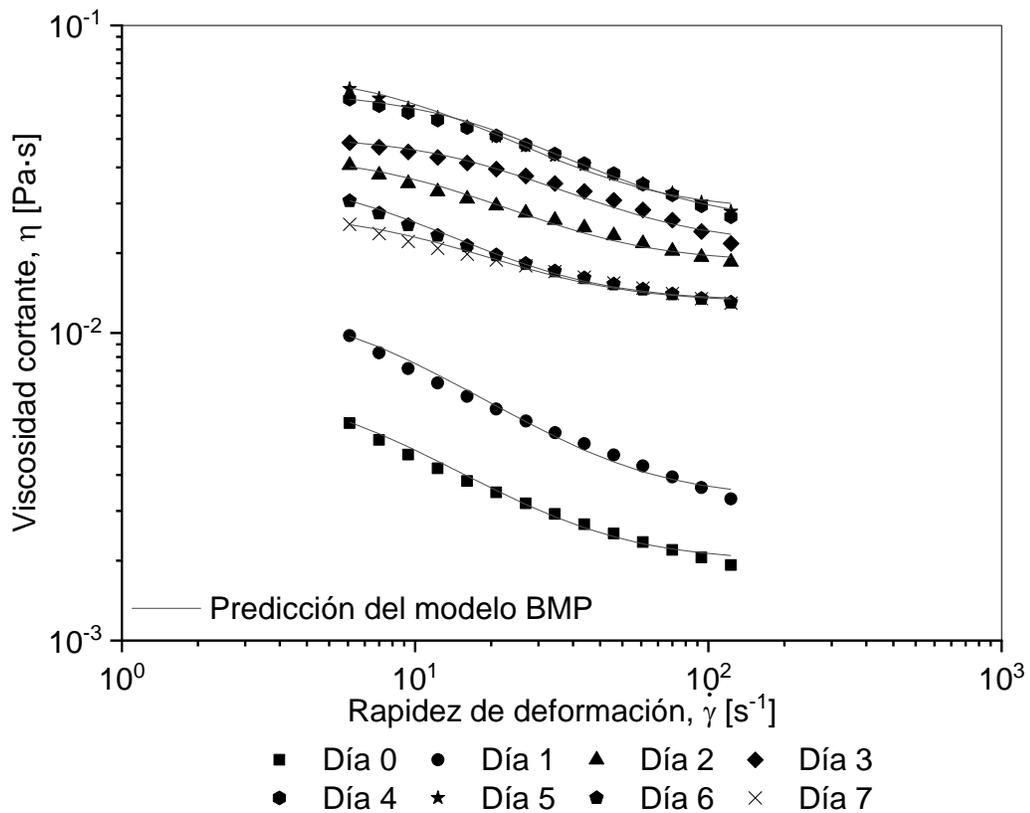


Figura 6.11. Viscosidad cortante en función de la rapidez de deformación para varios tiempos de biolixiviación. Las líneas continuas representan la predicción del modelo BMP.

La **Figura 6.12** presenta la viscosidad a bajas rapidez de deformación η_0 como función del tiempo obtenida por el ajuste del modelo BMP. Durante un periodo de 2 días, la viscosidad aumenta ligeramente debido al incremento de las interacciones microorganismos – partícula + solvente, los cuales, reiterando, son función del número de microorganismos existentes. Conforme aumenta el tiempo de biolixiviación, los puntos de contacto en el fluido aumentan, por lo tanto el valor de η_0 aumenta hasta encontrar un máximo a los 5 días, luego las bacterias cesan su reproducción y la cantidad de interacciones en la estructura del fluido se ven mermadas, por ende η_0 disminuye. Lo anterior es congruente con las **Figuras (6.6, 6.7 y 6.10)**. Asimismo, la **Figura 6.12** posee un símil con la curva de crecimiento reportada por Yin et al. (2014) para *Acidithiobacillus thiooxidans* (**Figura 6.13**) donde la máxima concentración de bacterias en un medio rico en azufre elemental (línea negra) se da a los 4 días, y de un medio rico en iones potasio y azufre ocurre a los 3 días. Cabe resaltar que las condiciones anteriormente citadas se refieren a un ambiente artificial para propiciar el crecimiento de las bacterias. En el caso de la biolixiviación, factores como los mencionados en la sección de Marco teórico (pág. 5) afectan el crecimiento de las bacterias, encontrando un máximo a los 5 días.

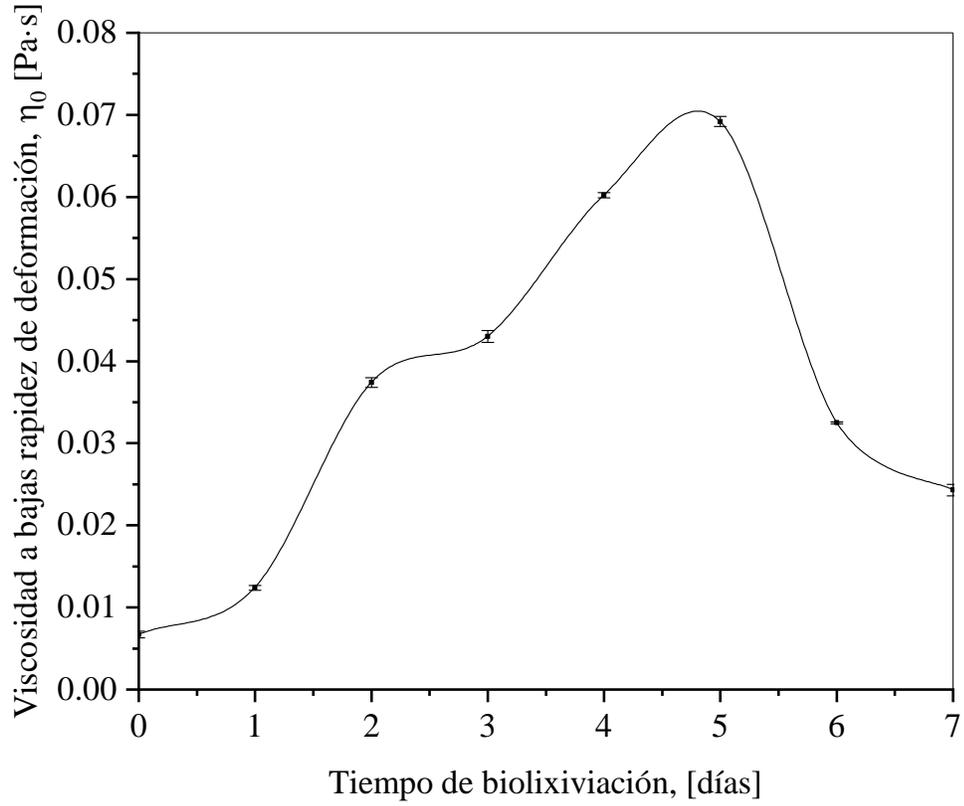


Figura 6.12. Viscosidad a bajas rapidez de deformación en función del tiempo de biolixiviación. Estos valores de viscosidad corresponden a los obtenidos por el ajuste del modelo BMP. (Nota: La línea continua es una guía para el ojo).

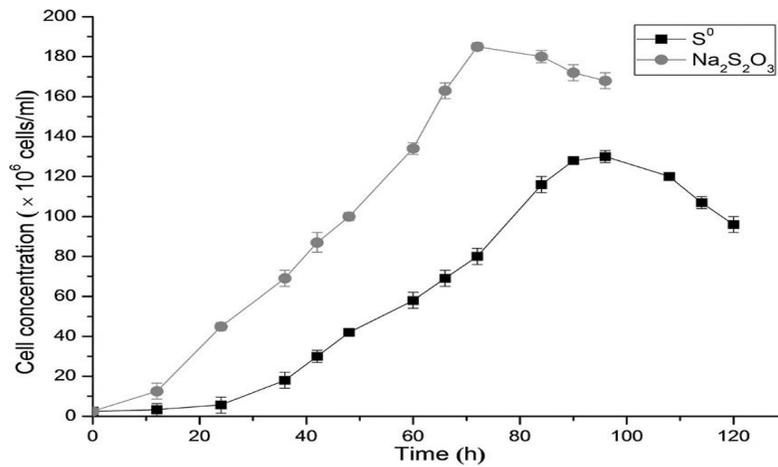


Figura 6.13. Curva de crecimiento de *Acidithiobacillus thiooxidans* A01 en medio con S_0 y medio con $Na_2S_2O_3$ (obtenido de Yin et al., 2014)).

Los parámetros de ajuste mostrados en la **Tabla 6.12** indican que, conforme el tiempo de biolixiviación progresa, η_0 y η_∞ se incrementan, con un máximo al día 5. Simultáneamente, el valor de β desciende conforme el tiempo de proceso se prolonga hasta llegar a un mínimo en el día 5. Las estructuras formadas en el fluido de biolixiviación en el día 5 son más resistentes al flujo, lo que revela que las fuerzas intermoleculares y las interacciones entre partículas son intensas comparadas con otros tiempos de proceso. Dichas estructuras son iones y microorganismos adheridos a las partículas minerales (*biofilm*) y aglomeraciones de partículas debido a cargas superficiales opuestas y al biofilm. En resumen, la máxima concentración de bacterias provoca que la estructura del fluido adquiera una gran cohesión, por ende, dicha estructura es resistente al flujo. Con reiteración, las pruebas de flujo cortante simple estacionario, y SAOS indican un máximo en las propiedades reológicas al día 5, coincidiendo con el máximo de disolución de óxido de calcio y fósforo, tal y como lo muestra la **Figura 6.1**.

Tabla 6.5. Parámetros del modelo BMP.

Tiempo de biolixiviación [días]	η_0 [Pa·s]	η_∞ [Pa·s]	β
0	0.0067	0.0018	0.7241
1	0.0124	0.0028	0.2646
2	0.0374	0.0169	0.0613
3	0.043	0.0193	0.0228
4	0.0602	0.0228	0.0162
5	0.0692	0.0231	0.0129
6	0.0325	0.0127	0.1674
7	0.0243	0.0126	0.1296

7 Conclusiones

En este trabajo, se analizó el proceso de biolixiviación de un concentrado de hierro mineral con impurezas incrustadas, usando SEM – EDR, XRD y reometría. De acuerdo a la cinética de disolución de impurezas por medio de biolixiviación, la disolución de zinc fue > 50% durante 2 días, entre otras impurezas que fueron eliminadas del concentrado por medio de este proceso, lo cual conlleva a un incremento en la ley final del concentrado de hierro.

La validación de la disolución de elementos fue corroborada por las pruebas de XRD y SEM – EDR del mineral después de ser sometido a biolixiviación, donde se detectaron estructuras cristalinas de Zn y Fe a causa de la migración de iones de la red cristalina de hematita por la acción del consorcio bacteriano. Adicionalmente la disolución de impurezas incrustadas en el mineral provocó la exposición de otras fases sólidas en la superficie del mineral; por ejemplo, la fase sólida de Mg – ferrita.

El comportamiento de la viscosidad cortante del sistema de biolixiviación corresponde a un fluido adelgazante al flujo ($n < 1$), con una componente viscosa predominante en flujo oscilatorio, ya que el módulo viscoso G'' es mayor que el módulo elástico G' en el rango de frecuencias (ω) estudiado. De esta manera, se observó que, la respuesta viscoelástica de las pulpas minerales de este concentrado es directamente proporcional al número de bacterias presentes en el medio, por otro lado, la alta concentración de sólidos repercute de manera negativa en el crecimiento bacteriano, ya que se observa una máxima respuesta viscoelástica a un mayor tiempo de proceso en comparación con las demás condiciones, sin embargo, se procesa una mayor cantidad de mineral.

Asimismo, al disminuir la cantidad de inóculo en el sistema de biolixiviación no hay un efecto apreciable en cuanto al tiempo óptimo de biolixiviación. Lo anterior genera un ahorro de cepa nativa., y repercute en la optimización del proceso.

El modelo de Maxwell multimodal predice datos experimentales de la zona viscoelástica lineal (SAOS), mientras que el modelo de Bautista – Manero – Puig (BMP) describe la zona inelástica (flujo cortante simple estacionario). Además, la pulpa mineral es un material viscoelástico con un comportamiento *pseudo – sólido*, y con características de un gel débil de acuerdo al criterio de Winter y Chambon (1987). En conjunción, lo anterior quiere decir que las pulpas minerales durante la biolixiviación presentan, principalmente, características reológicas de una transición de fase y un comportamiento viscoelástico con varios tiempos característicos en función de la complejidad del material.

El comportamiento reológico complejo de la biolixiviación deriva de la gran cantidad de interacciones entre los componentes del sistema. La viscosidad a baja rapidez de deformación η_0 depende de la concentración de microorganismos y de EPS. La cinética involucrada en la biolixiviación es proporcional al crecimiento de la población bacteriana. Ya que los minerales aquí analizados poseen muchas impurezas (especialmente el zinc), es importante destacar que, para fines de proceso, el tiempo óptimo de biolixiviación se logra en 5 días.

Finalmente, los parámetros reológicos obtenidos en este trabajo son importantes para el diseño de equipo para el procesamiento de las pulpas minerales, como un reactor CSTR con un correcto escalamiento a nivel industrial, y con aplicaciones en la industria minera.

8 Trabajo a futuro

Existen pocos trabajos en la literatura científica que relacionen esfuerzos de cedencia, la respuesta viscoelástica lineal y no lineal de un proceso de biolixiviación de minerales conforme el tiempo de proceso, en particular, no se ha reportado el análisis de un proceso de biolixiviación por medio de una prueba de LAOS (del inglés Large Amplitude Oscillatory Shear).

Se propone como un trabajo a futuro la caracterización y modelado reológico en la zona viscoelástica no lineal, ya que proveería de una simulación y/o diseño de procesos industriales más acorde a las condiciones reales del proceso. Por lo anterior, sería de gran utilidad elaborar una metodología para la obtención de datos de la respuesta viscoelástica no lineal en, por ejemplo, el reómetro Discovery HR – 3 de TA Instruments.

También se propone la investigación y el modelado del proceso de biolixiviación centrándose únicamente en la cantidad de sólidos presentes y establecer la concentración de sólidos óptimos, concluyendo con la propuesta de un modelo constitutivo.

9 Apéndice

9.1 Balance de masa

La ecuación de balance de masa o ecuación de continuidad para un volumen de control estacionario cuya trayectoria se supone biyectiva, continua y derivable en todo el espacio de geometría euclidiana de coordenadas cartesianas describe la variación de la densidad para un punto fijo (sin reacción química), como consecuencia de las variaciones del llamado vector de velocidad másica $\rho \underline{v}$ (Bird et al., 2011; Narasimhan, 1993); se expresa mediante la **Ecuación (1A)**

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + (\underline{\nabla} \cdot \rho \underline{v}) = 0 \quad (1A)$$

Para una trayectoria que sigue el movimiento del fluido (en términos de la derivada material),

la **Ecuación 1A** se puede expresar como

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho(\underline{\nabla} \cdot \underline{v}) = 0 \quad (2A)$$

Donde $\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \underline{v} \cdot \underline{\nabla}$ es la derivada material.

9.2 Balance de cantidad de movimiento lineal

Al usar el elemento de volumen anteriormente descrito, la segunda ley de Newton (

$\frac{dp}{dt} = \sum \underline{F}$) y separando $\sum \underline{F}$ en dos categorías (i.e. fuerzas superficiales y fuerzas de

cuerpo), se obtiene el balance de momento lineal.

$$\rho \frac{D\underline{v}}{Dt} = -\underline{\nabla} \cdot \underline{\Pi} + \rho \underline{g} \quad (3A)$$

Nótese que la única fuerza volumétrica que se considera en la **Ecuación (3A)** es la gravitatoria. La ecuación expresada en esta forma establece que un pequeño elemento de volumen que se mueve con el fluido es acelerado por las fuerzas que actúan sobre él y además sigue el movimiento del fluido (Bird et al., 2011).

9.3 Balance de energía mecánica

Si se hace el producto escalar de \underline{v} con la **Ecuación (3A)** y el resultado se expresa en términos de $\frac{\partial}{\partial t}$ utilizando la **Ecuación (1A)** y se hace $\underline{\Pi} = -P\underline{I} + \underline{T}$ para obtener la ecuación de balance de energía mecánica.

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \rho v^2 \right) = -(\underline{\nabla} \cdot \frac{1}{2} \rho v^2 \underline{v}) - (\underline{\nabla} \cdot P \underline{v}) - P(-\underline{\nabla} \cdot \underline{v}) - \underline{\nabla} \cdot (\underline{T} \cdot \underline{v}) - (-\underline{T} : \underline{\nabla} \underline{v}) + \rho(\underline{v} \cdot \underline{g}) \quad (4A)$$

Donde $v^2 = \underline{v} \cdot \underline{v}$. Cada término de la **Ecuación (4A)** tiene un significado físico; si el lector desea conocerlo por favor véase Birdn et al., (2011) página 92.

9.4 Balance de energía

Con el volumen de control antes definido, se aplica la primera ley de la termodinámica para un sistema cerrado no estacionario a una sustancia pura $\Delta E = Q + W$; donde $\Delta E = E_{\text{interna}} + E_{\text{cinética}}$. Cabe resaltar que no se están considerando otras formas de energía o transporte de estas (v.g. nuclear, radiactiva, electromagnética, etc.). Con la ayuda de las ecuaciones de continuidad, movimiento y energía mecánica se obtiene el balance de energía del fluido (**Ecuación (5A)**).

$$\rho \frac{D\hat{U}}{Dt} = -(\underline{\nabla} \cdot \underline{q}) - P(\underline{\nabla} \cdot \underline{v}) - (\underline{T} : \underline{\nabla} \underline{v}) \quad (5A)$$

Donde, \hat{U} es la energía interna por unidad de volumen y \underline{q} es el flux de calor. Para fluidos isotrópicos $\underline{q} = -k\underline{\nabla}T$ (Ley de Fourier).

9.5 Consideraciones importantes acerca del sistema reológico

Para reducir la mayor cantidad de variables independientes durante el experimento reológico y por lo tanto facilitar el tratamiento matemático de las ecuaciones de balance involucradas, se establecen una serie de consideraciones (véase la **Tabla 9.1**).

Tabla 9.1. Consideraciones del sistema reológico.

Tipo de consideración	Nombre	Consecuencia matemática	Descripción
Proceso	Flujo no relativista	El flujo se desarrolla en el espacio euclídeo.	El fluido se mueve a velocidades mucho menores que la velocidad de la luz.
Proceso	Coordenadas cilíndricas	Coordenadas curvilíneas ortogonales.	El espacio está dado por la coordenada radial r , la coordenada angular θ y la coordenada cartesiana z .
Proceso	Flujo isotérmico	$T = cte.$	El sistema permanece a una temperatura fija (i.e. mediante un baño térmico).
Proceso	Flujo isobárico	$P = cte.$	Durante el flujo la presión permanece constante.
Proceso	Flujo sin reacción química	$\frac{\partial \rho}{\partial t} + (\nabla \cdot \rho \underline{v}) = 0$	No hay reacción química durante el flujo (se detiene la reacción).
Proceso	Flujo laminar	$\rho \underline{v} \underline{v} = 0$	No hay efectos inerciales. El flujo es lento.
Proceso	Flujo homogéneo	$\tau(r) = cte.$ y $\gamma(r) = cte.$	τ y γ son independientes de las coordenadas espaciales.
Dinámico – cinemático	Estado estacionario	$\frac{\partial \underline{v}}{\partial t} = 0$ y $\frac{\partial \underline{T}}{\partial t} = 0$	Las variables dinámicas y cinemáticas permanecen constantes en el tiempo (flujo totalmente desarrollado).
Dinámico – cinemático	La gravedad es la única fuerza de cuerpo.	$\rho \underline{g} = \rho(0, 0, -g)$	La fuerza gravitatoria actúa en el fluido en la dirección z cartesiana. Por lo general se desprecia.
Dinámico – cinemático	Sin deslizamiento en la pared.	$v_\theta(r = R_i) = R_i \Omega$ y $v_\theta(r = R_0) = 0$	En los límites del sistema el fluido adquiere la velocidad de las paredes.
Material	Fluido incompresible	$\nabla \cdot \underline{v} = 0$ y $\rho = cte.$	El flujo no modifica la densidad del fluido.
Material	Fluido no newtoniano	$\underline{T} = 2\eta(II_{2D})\underline{D}$	La viscosidad del fluido depende del segundo invariante del tensor de rapidez de deformación.
Material	Fluido clásico	$\underline{T} = \underline{T}^T$ y $\underline{D} = \underline{D}^T$	El fluido no posee momentos de cuerpo (Narasimhan, 1993).
Material	Pseudo – continuo	$\underline{T} = \langle \underline{T} \rangle$	Si el sistema consta de una fase continua y una fase dispersa se puede aproximar a

			un pseudo – continuo (de 1 fase) siempre que se cumplan los requisitos mostrados en el Marco teórico.
Material	Fluido isotrópico	Propiedades materiales constantes.	Las propiedades físicas no dependen de la dirección en las que son examinadas.
Material	Fluido que no exhibe esfuerzos normales	$\psi_1 \approx 0, \psi_2 \approx 0$	A pesar de que se trata como un fluido viscoelástico, el flujo es tan lento que los esfuerzos normales son despreciables.

9.6 Función viscosidad de la geometría helicoidal

Los fluidos complejos como las pulpas minerales presentan sedimentación durante las pruebas si se usan geometrías comunes como platos paralelos, cono y plato, etc. Para evitar estos efectos, se utiliza la geometría helicoidal (véase **Figura 9.1**). Este tipo de geometrías se pueden tratar matemáticamente gracias a la llamada *analogía de Couette*.

9.6.1 Analogía de Couette

La analogía de Couette asume que el dispositivo de mezclado en una cámara de mezclado (por lo general cilíndrica) se puede interpretar como un sistema de cilindros concéntricos como el mostrado en la **Figura 9.1**. La analogía consiste en determinar para el dispositivo de mezclado un radio R_i equivalente y la altura del impulsor que genere el mismo par M y velocidad rotacional N . Se considera que el cilindro exterior de la geometría helicoidal tiene el mismo radio que el cilindro exterior de una geometría de cilindros concéntricos.

Una vez que se obtiene R_i , se puede calcular τ y $\dot{\gamma}$ en función del radio r . Ait – Kadi et al.

(2002) mostraron que sí $\frac{R_i}{R_c} > 0.9$, $\dot{\gamma}$ es independiente de la naturaleza del fluido. En pocas palabras, el sistema de geometría helicoidal puede ser aproximado, con la calibración adecuada, a un sistema de geometría de cilindros concéntricos (Franck, 2003; Ait – Kadi et al., 2002).

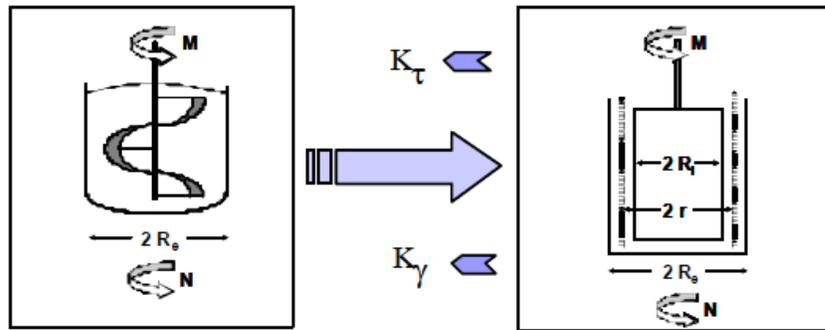


Figura 9.1. Analogía de Couette (tomado de Franck, 2003).

Para la geometría helicoidal con la analogía de Couette se tiene lo siguiente:

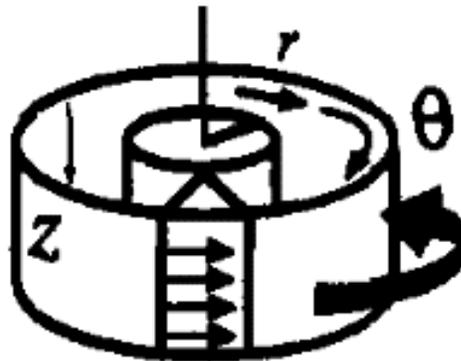


Figura 9.2. Coordenadas cilíndricas de la geometría de cilindros concéntricos (obtenida de Macosko, 1994).

En la **Figura 9.2** se puede apreciar que el perfil de velocidades depende únicamente de la coordenada radial. De hecho $\underline{v} = (0, r\Omega, 0)$. El gradiente de velocidad $\underline{\nabla v}$ en coordenadas cilíndricas se expresa por medio de la **Ecuación (6A)**

$$\underline{\underline{V}}_v = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_r}{\partial r} & \frac{\partial v_\theta}{\partial r} & \frac{\partial v_z}{\partial r} \\ \frac{1}{r} \left(\frac{\partial v_r}{\partial \theta} - v_\theta \right) & \frac{1}{r} \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + v_r \right) & \frac{1}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \theta} \\ \frac{\partial v_r}{\partial z} & \frac{\partial v_\theta}{\partial z} & \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (6A)$$

Por lo tanto, el tensor de rapidez de deformación $\underline{\underline{D}}$ toma la forma de la **Ecuación (7A)**.

$$\underline{\underline{D}} = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{v_\theta}{r} + \frac{\partial v_\theta}{\partial r} & 0 \\ -\frac{v_\theta}{r} + \frac{\partial v_\theta}{\partial r} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (7A)$$

Así $\underline{\underline{H}}_{2D} = \dot{\gamma} = r \frac{\partial \Omega}{\partial r}$ y $\tau = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma}$. Como puede observarse, en este tipo de geometrías el

perfil de esfuerzos no es homogéneo, para corregir este defecto se busca que $\kappa = \frac{R_i}{R_0} > 0.99$

, donde R_i es el radio del cilindro interno que se mueve y R_0 es el radio del cilindro exterior estático.

9.7 Transformada de Laplace de una derivada fraccional

9.7.1 Derivada fraccionaria de Caputo

Es una definición de la derivada fraccional propuesta por primera vez por Caputo (1969) que, en principio, permite interpretar físicamente las condiciones iniciales de muchos problemas de la física que se estudiaban en ese entonces. Caputo definió la derivada como:

$${}^c D^\alpha f(t) = \frac{d^\alpha f(t)}{dt^\alpha} = \frac{1}{\Gamma(\beta - \alpha)} \frac{d^\beta}{dt^\beta} \int_0^t \frac{f^{(\beta)}(\tau)}{(t - \tau)^{\alpha+1-\beta}} d\tau \quad (8A)$$

Aquí, $\beta - 1 < \alpha < \beta$ y $f^{(\beta)}$ es una derivada ordinaria entera. La relación entre la derivada de Riemann – Liouville y la derivada de Caputo está dada por la **Ecuación (9A)**.

$${}^{RL}D^\alpha (f(t)) = \sum_{k=0}^{n-1} \frac{t^k}{k!} f^{(k)}(0^+) = {}^C D^\alpha f(t) \quad (9A)$$

donde el superíndice RL indica que se trata de la derivada de Riemann – Liouville que se expresa en la **Ecuación (38)** y el superíndice C indica la derivada de Caputo expresada por la **Ecuación (8A)**. Obsérvese que la definición de la derivada de Caputo es más restrictiva, es decir, sólo puede ser utilizada cuando la variable independiente de la función a transformar sea real y positiva (Guía – Calderón et al., 2015).

Finalmente, la transformada de Laplace de la derivada fraccionaria de Riemann – Liouville y de Caputo están dadas por las **Ecuaciones (10A) y (11A)**.

$$\mathcal{L}[{}^{RL}D^\alpha f(t)] = s^\alpha F(s) - \sum_{k=0}^{n-1} s^k f^{(\alpha-k-1)}(0) \quad (10A)$$

$$\mathcal{L}[{}^C D^\alpha f(t)] = s^\alpha F(s) - \sum_{k=0}^{n-1} s^{\alpha-k-1} f^{(k)}(0) \quad (11A)$$

Donde $F(s)$ es la transformada de Laplace de la función $f(t)$. La transformada de Laplace de la derivada de Caputo requiere de condiciones iniciales de derivadas de orden entero.

10 Referencias

1. Ait – Kadi, A., Marchal, P. Chrissemant, A., S., Bousmina, M., Choplin, L. 2002. Quantitative analysis of mixer – type rheometers using Couette analogy. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 80(6), 1166 – 1174.
2. Askeland, D., R., Pradeep, P., F., Wright, W., J. 2010. The science and engineering of materials. Stanford: *CENGAGE Learning*.
3. Ballester, A., González, F., Blázquez, M., L., Mier, J., L. 1990. The Influence of Various Ions in the Bioleaching of Metal Sulphides. *Hydrometallurgy*. 23, 221 – 235.
4. Barnes, H., A. 2000. A Handbook of Elementary Rheology. Aberystwyth: *Cambrian Printers*.
5. Barnes, H., A., Hutton, J., F., Walters, K. 1989. An introduction to rheology. Aberystwyth: *Elsevier*.
6. Bautista, F., de Santos, J., M., Puig, J., E., 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, 93 – 113.
7. Berry, V., Murr, L. 1978. Metallurgical Applications of bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena. New Mexico: *Academic Press*.
8. Bird, R., Armstrong, R., Hassager, O. 1987. Dynamics of polymeric liquids. *York: John Wiley & Sons*.
9. Bird, R., Stewart, W., Lightfoot, E. 2011. Fenómenos de transporte. *Ciudad de México: Limusa – Wiley*.
10. Boger, D., V. 1999. Rheology and the Minerals Industry. *Min. Pro. Ext. Met. Rev.* 20, 1 – 25.

11. Borg, R., J., Dienes, G., J. 1992. The physical chemistry of solids. Boston: *Academic*.
12. Brady, J., F. 1993. The rheological behavior of concentrated colloidal dispersions. *The Journal of Chemical Physics*. 99, 567.
13. Calderas, F., Herrera – Valencia, E., E., Sánchez – Solís, A., Manero, O., Medina – Torres, L., Renteria, A., Sánchez – Olivares, G. 2013. On the yield stress of complex materials. *Korea – Australia Rheology Journal*. 24(4), 233 – 242.
14. Calderas, F., Sánchez – Solís, A., Maciel, A., Manero, O. 2009. The transient Flow of the PEN – Montmorillonite clay Nanocomposite. *Macromolecules Symposium*. 283 – 284, 354 – 360.
15. Callister Jr., W., D. 1994. Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Utah: *Editorial reverté, S.A.*
16. Caputo, M. 1969. Elasticità e dissipazione. Bologna: *Zanichelli*.
17. Caram, Y., Bautista, F., Puig, J., E., Manero, O. 2005. On the rheological modeling of associative polymers. *Rheologica Acta*. 46(1), 45 – 47.
18. Cerpa, A., Garcell, L.R. 1998. Propiedades superficiales y reológicas de suspensiones minerales lateríticas. *Evento Metalurgia '98, Abstracts*, Ciudad de La Habana.
19. Cerpa, A., Tartaj, P., García-González, M.T., Requena, J., Garcell, L., Serna, C.J. 1999. Mineral- content and particle size effects on the colloidal properties of concentrate lateritic suspensions. *Clays Clay Miner*. 47, 515–530.
20. Chambon, F., Winter, H., H. 1987. Linear Viscoelasticity at the Gel Point of a Crosslinking PDMS with Imbalanced Stoichiometry. *Journal of Rheology*. 31, 683 – 697.
21. Cui, X., Gu, Q., Liu, X., Wen, J., Lu, A., Ding, H., Yang, F., Shang, H., Wu, B., Zhang, M., Wang, X. 2018. Contact – bioleaching mechanism of Ni and Co from

- sulfide concentrate at neutral pH by heterotrophic bacteria. *Minerals & Metallurgical Processing*, 35(4), 221 – 229.
22. Davies, J., T. 1986. Calculation of critical velocities to maintain solids in suspension in horizontal pipes. *Chemical Engineering Science*. 42(7), 1667 – 1670.
 23. Decker, R., F. 1986. Biotechnology/Materials: The Growing Interface. *Metallurgical transactions A*. 17A, 5 – 30.
 24. Douglas, J., F. 2018. Weak and Strong Gels and the Emergence of the Amorphous Solid State. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute: Gels*. 4(19), 1 – 14.
 25. Ehrlich, K., J., Newman, D., K., Kappler, A. 2009. Geomicrobiology. Boca Raton: *CRC Press*.
 26. Erüst, C., Akcil, A., Gahan, C., S., Tuncuk, A., Deveci, H. 2013. Biohydrometallurgy of secondary metal resources: a potential alternative approach for metal recovery. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 88, 2115 – 2132.
 27. Ferry, J., D. 1980. Viscoelastic properties of polymers. Wisconsin: *John Wiley & Sons*.
 28. Fuerstenau, M., C., Han, K., N. 2003. Principles of Mineral Processing. Colorado: *Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. (SME)*.
 29. Franck, A. 2003. Non – standard geometries for rheological characterization of complex fluid. *TA Instruments Germany*, AN014e, 1 – 7.
 30. Fredrickson, A., G. 1970. A model for the thixotropic of suspensions. *AIChE Journal*. 3(16), 436 – 441.
 31. Gabriele, D., de Cindio, B., D'Antona, P. 2001. A weak gel model for foods. *Rheologica Acta*. 40, 120 – 127.

32. García – Rojas, B., Bautista, F., Puig, J., E., Manero, O. 2009. Thermodynamic approach to rheology of complex fluids: Flow – concentration coupling. *Physical review E*. 80, 1 – 12.
33. García – Sandoval, J., P., Bautista, F., Puig, J., E., Manero, O. 2019. Inhomogeneous Flow of Wormlike Micelles: Predictions of the Generalized BMP Model with Normal Stresses. *MDPI: Fluids*. 4(25), 1 – 15.
34. Guerrero, B., J. 2005. Cianuro: Toxicidad y Destrucción Biológica. *El Ingeniero de Minas*. 35, 22 – 25.
35. Guía – Calderón, M., Rosales – García, J., J., Guzmán – Cabrera, R., González – Parada, A., Álvarez – Jaime, J., A. 2015. El cálculo diferencial e integral fraccionario y sus aplicaciones. *Acta universitaria*. 25(2), 20 – 27.
36. Gu, T., Omid – Rastegar, S., Mohammad – Mousavi, S., Li, M., Zhou, M. 2018. Advances in bioleaching for recovery of metals and bioremediation of fuel ash and sewage sludge. *Bioresource Technology*. 261, 428 – 440.
37. Hasan, C., Atik, S. 2017. Microbial leaching of metals from a lateritic nickel ore by pure and mixed cultures of mesophilic acidophiles. *Metallurgical Research & Technology*. 114 (508), 1 – 6.
38. Hermosillo – Arteaga, A., R. 2013. Modelación mediante ecuaciones diferenciales y reología fraccionarias del fenómeno de Creep en suelos de arcilla reconstituida. Distrito Federal: *Universidad Nacional Autónoma de México* (Tesis de Doctorado).
39. Herrera, E., E., Calderas, F., Chávez, A., E., Manero, O., Mena, B. 2009. Effect of random longitudinal vibration pipe on the Poiseuille – Flow of a complex liquid. *Rheologica Acta*. 48, 779 – 800.

40. Herrera, E., E., Calderas, F., Chávez, A., E., Manero, O. 2010. Study of the pulsating Flow of a worm – like micellar solution. *Journal of Non – Newtonian Fluid Mechanics*. 165, 174 – 183.
41. Johnson, D., B. 2014. Biomining – biotechnologies for extracting and recovering metals from ores and waste materials. *Current Opinion in Biotechnology*. 30, 24 – 31.
42. Karamankev, D., G. 1990. Model of the biofilm structure of Thiobacillus ferrooxidans. *Journal of Biotechnology*. 20, 51 – 64.
43. Kelessidis, V., Bandelis, G., E., Li, J. 2007. Flow of Dilute Solid – Liquid Mixtures in Horizontal Concentric and Eccentric Annuli. *Journal of Canadian Petroleum Technology*. 46(5), 56 – 61.
44. Levenspiel, O. 1986. Engineering flow and heat exchange. New York – London: *Plenium Press*.
45. Manero, O., Pérez – López, J., H., Escalante, J., I., Puig, J., E., Bautista, F. 2007. A thermodynamic approach to rheology of complex fluids: The generalized BMP model. *Journal of Non – Newtonian Fluid Mechanics*. 146, 22 – 29.
46. Manero, O., Rodríguez, R., F. 1999. A thermodynamic Description of Coupled Flow and Difussion in a Viscoelastic Binary Mixture. *Journal of Non – Equilibrium Thermodynamics*. 24(2), 177 – 195.
47. Martínez, C., Vicente, J., Marqués, M. 1999. Problemática Ambiental que generan las explotaciones mineras. *Observatorio medioambiental*. 2, 177 – 189.
48. Mason, T., G., Weitz, D., A 1995. Optical Measurements of Frequency – Dependent Linear Viscoelastic Moduli of Complex Fluids. *Physical Review Letters*. 74(7), 1250 – 1253.

49. Mason, T., G., Weitz, D., A. 2005. Linear Viscoelasticity of Colloidal Hard Sphere Suspensions near the Glass Transition. *Physical Review Letters*. 75(14), 2770 – 2773.
50. Medina-Torres L., Brito - de la Fuente E. Torrestiana-Sanchez B. Alonso S., (2003). Mechanical properties of gels formed by mixtures of mucilage gum (opuntia ficus indica) and carrageenans. *Carbohydrate Polymers*. 52 (143-150).
51. Medina – Torres, L., García – Cruz, E., E., Calderas, F., Gonzales – Laredo, R., F., Sánchez – Olivera, G., Gallegos – Infante, J., A., Rocha – Guzmán, N., E., Rodríguez – Ramírez, J. 2013. Microencapsulation by spray drying of gallic acid with nopal mucilage (Opuntia ficus indica). *LWT – Food Science and Technology*. 50, 642 – 650.
52. Medina – Torres, L., Santiago – Adame, R., Calderas, F., Gallegos – Infante, J., A., González – Laredo, R., F., Rocha – Guzmán, N., E., Núñez – Ramírez, D., M., Bernad – Bernad, M., J., Manero, O. 2016. Microencapsulation by spray drying of laurel infusions (Litsea glaucencens) with maltodextrin. *Industrial Crops and Products*. 90, 1 – 8.
53. Megen, W., Underwood, S., M. 1994. Glass transition in colloidal hard spheres: Measurement and mode – coupling – theory analysis of the coherent intermediate scattering function. *Physical Review E*. 49(5), 4207 – 4220.
54. Mewis, J., Wagner, N., J. 2012. Colloidal suspension rheology. Cambridge: Cambridge University Press.
55. Mikoda, B., Potysz, A., Kmiecik, E. 2019. Bacterial leaching of critical metal values from Polish copper metallurgical slags using *Acidithiobacillus thiooxidans*. *Journal of Environmental Management*. 236, 436 – 445.
56. Moreno, L., Calderas, F., Sánchez – Olivares, G., Medina – Torres, L., Sánchez – Solis, 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.
57. Nanakoudis, A. 2018. EDX analysis with a scanning electron microscope (SEM): how does it work? Massachusetts: *Thermo Fisher Scientific*.
58. Narasimhan, M., N., L. 1993. Principles of continuum mechanics. New York: *John Wiley & Sons*.
59. Núñez – Ramírez, D., M., Medina – Torres, L., Calderas, F., Lara, H., Medrano – Roldán, H. 2018. Bioleaching process for silver recovery: Structural and rheological studies. *Minerals Engineering*. 121, 122 – 128.
60. Núñez – Ramírez, D., M., Ramírez – Torres, L., A., Medina – Torres, L., Calderas, F., Gonzales – Lozano, M., A., Ponce – Peña, P., Fierros – Romero, G., Manero, O. 2019. Rheological study of an iron concentrate for the elimination of impurities to enhance the iron yield through a bioleaching process. *Minerals Engineering*. [Próximo a publicarse].
61. Ortiz – Prado, A., Ortiz – Valera, J., A., Ruiz – Cervantes, O. 2013. Introducción a la mecánica del medio continuo. Ciudad de México: *UDIATEM*.
62. Pal, R. 2006. Rheology of particulate dispersions and composites. Boca Raton: *CRC Press*.
63. Palomares, J., E., Rodríguez, M., Castro, J., G. 2017. Determinación del orden fraccional en el modelo Zener para caracterizar los efectos biomecánicos ocasionados por el flujo sanguíneo. *Revista internacional de Métodos Numéricos para Cálculo y Diseño en Ingeniería*. 33(1 – 2), 10 – 17.

64. Patricio, P., Almeida, P., L., Portela, R., Sobral, R., G., Grilo, I., R., Cidade, T., Leal, C., R. 2014. Living bacteria rheology: population growth, aggregation patterns and cooperative behavior under different shear flows. *Biological Physics*. 1, 1403 – 1405.
65. Pérez, G., L. 2004. Efecto de la temperatura y de la distribución de tamaño de las partículas sobre la correlación entre las propiedades reológicas y coloidquímicas de las suspensiones lateríticas. Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, [Tesis de Maestría].
66. Rajinder, P. 2007. Rheology of particulate dispersions and composites. Boca Raton: *CRC Press*.
67. Ramírez – Torres, L., A. 2016. Caracterización y modelado reológico de cultivos productores de exopolisacáridos empleados para biolixiviación de minerales. Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, [Tesis de Licenciatura].
68. Rao, M., A. 2007. Rheology of Fluid and Semisolid Foods Principles and Applications. New York: *Springer*.
69. Rivas, S., Colás, E. 2005. Efecto de la granulometría sobre la reología de suspensiones de Cieno Carbonatado. Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, [Tesis de Licenciatura].
70. Rodríguez, Y., Ballester, A., Blázquez, M., L., González, F., Muñoz, J., A. 2001. Mecanismo de biolixiviación de sulfuros metálicos. *Revista de Metalurgia*. 37(1), 665 – 672.
71. Ruas – Maiedo, P., de los Reyes – Gavilán, C. 2005. Invited Review: methods for the screening, isolation, and characterization of exopolysaccharides produced by acid lactic bacteria. *Journal of dairy Science*. 88, 3, 843 – 856.

72. Russell, W., B., Saville, D., A., Schowalter, W., R. 1989. Colloidal Dispersions. New York: *Cambridge University Press*.
73. Sand, W., Gehrke, T., Jozsa, P., G., Schippers, A. 1995. Sulfur chemistry, biofilm, and the (in)direct attack mechanism – a critical evaluation of bacterial leaching. *Applied Microbiology Biotechnology*. 43, 961 – 966.
74. Schiesse, H., Metzler, R., Blumen, A., Nonnenmacher, T., F. 1995. Generalized viscoelastic models: their fractional equations with solutions. *Journal of Physics A. Mathematical and Theoretical*. 28, 6567 – 6584.
75. Schippers, A., Jozca, P., Sand, W. 1996. Sulfur chemistry in bacterial leaching of pyrite. *Applied Environmental Microbiology*. 62, 3424 – 3431.
76. Schippers, A., Rohwerder, T., Sand, W. 1999. Intermediary sulfur compounds in pyrite oxidation: implications for biolaching and biodepyritization of coal. *Applied Environmental Biotechnology*. 62, 3424 – 3431.
77. Schippers, A., Sand, W. 1999. Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur. *Applied Environmental Microbiology*. 65. 319 – 321.
78. Setz, L., F., Silva, A., C., Santos, S., C., Sonia, R., H., Morelli, M., R. 2013. A viscoelastic approach from $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ suspensions with high solids content. *Journal of the European Ceramic Society*. 33, 3211 – 3219.
79. Shiers, D., W., Collinson, D., M., Watling, H., R. 2016. Life in heaps: a review of microbial responses to variable acidity in sulfide mineral bioleaching heaps for metal extraction. *Research in Microbiology*. 167, 576 – 586.
80. Slatter, P., T. 1997. The rheological characterization of sludges. *IAWQ Journal Water Science and Technology*. 36(11), 9 – 18.

81. Silverman, M., P., Lundgren, D., G., 1959. Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *ferrobacillus ferrooxidans*: I. An improved medium and harvesting procedure for securing high cell yields, *Journal of Bacteriology*, 77, p.642.
82. Sun, L., Zhang, X., Tan, W., Zhu, M., Liu, R., Li, C. 2010. Rheology of pyrite slurry and its dispersant for the biooxidation process. *Hydrometallurgy*. 104, 178 – 185.
83. Tributsch, H. 2000. Direct versus indirect bioleaching. *Hydrometallurgy*. 58, 177 – 185.
84. Valdés, J., Pedroso, I., Quatrini, R., Dodson, R., J., Tettelin, T., Blake, R., Eisen, J.A., Holmes, D. 2008. Acidithiobacillus ferrooxidans metabolism: from genome sequence to industrial applications. *BioMed Central Genomics*. 9(597).
85. Vaughan, D., J., Craig, J., R. 1978. Mineral chemistry of metal sulfides. Cambridge: Cambridge University Press.
86. Vera, M., Schippers, A., Sand, W. 2013. Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation – part A. *Applied Environmental Microbiology*. 9, 597.
87. Walters, K. 1975. Rheometry. London: Chapman and Hall.
88. Wang, J., Salem, D., R., Sani, R., K. 2019. Extremophilic Exopolysaccharides: A Review and New Perspectives on Engineering Strategies and Applications. *Carbohydrate Polymers*. 205, 8 – 26.
89. Wills, B., A., Finch, J. 2015. Wills' mineral processing technology: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery. Oxford: Butterworth – Heinemann.
90. Winter, H., Chambon, F. 1986. Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point. *Journal of Rheology*. 30, 367 – 381.

91. Winter, H., Mours, M. 1997. Rheology of Polymers Near Liquid – Solid Transitions. *Advances in Polymer Science*. 134, 165 – 234.
92. Yin, H., Zhang, X., Li, X., He, Z., Liang, Y., Guo, X., Qi, H., Yunhua, X., Jing, C., Liyuan, M., Jiaojiao, N., Xueduan, L. 2014. Whole – genoma sequencing reveals novel insights into sulfur oxidation in the extremophile *Acidithiobacillus thiooxidans*. *BMC Microbiology*. 179, 1 – 14.
93. Zamora, N., L. 2003. Caracterización reológica de los cienos carbonatados que se manejan industrialmente en Moa. ISPJAM, Santiago de Cuba, [Tesis de licenciatura].
94. Zhang, M., Peng, Y. 2015. Effect of clay mineral on Pulp rheology and the flotation of copper and gold minerals. *Minerals Engineering*. 70, 8 – 13.
95. Zhang, R., Neu, T., R., Blanchard, V., Vera, M., Sand, W. 2019. Biofilm dynamics and EPS production of a thermoacidophilic bioleaching archeon. *New BIOTECHNOLOGY*. 51, 21- 30.