

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA



**“Cinética de lixiviación de mineral de manganeso en solución
de ácido sulfúrico utilizando agente reductor mazorca de maíz
y trigo”**

TESIS

PRESENTADA POR:

Bach. Rosaluz Argote Paredes

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

INGENIERO QUÍMICO

PUNO-PERÚ

2017

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA



TESIS

**“CINÉTICA DE LIXIVIACIÓN DE MINERAL DE MANGANESO EN
SOLUCIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO UTILIZANDO AGENTE REDUCTOR**

MAZORCA DE MAIZ Y TRIGO”

PRESENTADA POR:

Bach. Rosaluz Argote Paredes

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

INGENIERO QUÍMICO

APROBADA POR:

PRESIDENTE

:



M.Sc. Moisés Pérez Capa

PRIMER MIEMBRO

:



M.Sc. Janette Rosario Ramos Pineda

SEGUNDO MIEMBRO

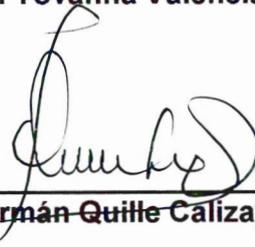
:



Ing. Marleni Yovanna Valencia Pacho

DIRECTOR DE TESIS

:



M.Sc. Germán Quille Calizaya

Área : Procesos industriales

Tema : Cinética química

Línea : Ingeniería de procesos

DEDICATORIA

*Dedico al esfuerzo de mis padres, Emilio y Zoila, ya que sin su infinito apoyo no habría sido sencillo lograr mis objetivos profesionales, por brindarme sus sabios consejos para tomar decisiones en mi vida. A mis hijos que con su amor y su fortaleza me alentaron a seguir siempre adelante y lograr estos objetivos.
Rosaluz Argote Paredes.*

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero dar gracias a Dios por iniciar y concluir mis estudios universitarios en forma satisfactoria.

En segundo lugar, quiero dar gracias a mi asesor el Ingeniero Germán Quille Calizaya, por haberme brindado la oportunidad y darme la confianza de poder realizar mi Tesis, el cual me sirve para consolidar mis conocimientos en mi especialidad.

A la Universidad Nacional del Altiplano, por la formación académica que me brindaron en esta casa de estudio durante el periodo de mis estudios; asimismo, agradezco al personal del laboratorio de Control de Calidad de la Facultad de Ingeniería Química por su apoyo en las mediciones realizadas.

A mis compañeros de estudios y amigas de la Universidad Nacional del Altiplano, en especial a María Angela Ramírez Yupanqui (Q.P.D.), quien, en vida con su apoyo incondicional, su humildad y su fortaleza como profesional fueron un ejemplo e impulso para cumplir con mis objetivos.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	8
ÍNDICE DE TABLAS	9
ÍNDICE DE ACRONIMOS	10
RESÚMEN	11
ABSTRACT	13
I. INTRODUCCION	14
1.1. Planteamiento del Problema	14
1.1.1. Formulación del Problema General.....	15
1.1.2. Formulación de los Problemas Específicos	15
1.2. Antecedentes	15
1.3. Objetivos del estudio	21
1.3.1. Objetivo general	21
1.3.2. Objetivos Específicos.....	21
1.4. Justificación.....	22
II. REVISIÓN DE LITERATURA	23
2.1. Minería del Manganeso.....	23
2.2. El Maiz	24
2.3. El trigo.....	25
2.3.1. Composición Química del Trigo	25
2.3.2. Hidratos de Carbono	25
2.3.3. Hidrolisis del Almidón.....	26
2.4. Procesos de lixiviación de minerales de manganeso.....	27
2.4.1. Lixiviación reductiva con una solución de sulfato ferroso.....	27
2.4.2. Lixiviación reductiva con dióxido de azufre	28
2.4.3. Lixiviación con reductores orgánicos	28
2.4.4. Lixiviación bio-reductiva	29
2.4.5. Lixiviación electro-asistida	30
2.4.6. lixiviación con agente reductor de mazorca de trigo y maíz.....	30
2.5. Mecanismos de lixiviación.....	31
2.5.1. Lixiviación sin productos de reacción sólidos.....	31

2.5.2. Lixiviación con productos de reacción sólidos	35
2.6. Difusión en superficie	37
2.7. Reacción en superficie	40
2.8. Cinética heterogénea	42
2.8.1. Naturaleza de la interfase.	42
2.8.2. Área de la interfase	42
2.8.3. Geometría de la interfase.....	43
2.9. Capa límite	43
2.10. Difusión a través de la capa límite de nerts.....	46
2.11. Factores que afectan en la cinética de reacción	48
2.11.1. Efecto de la velocidad del fluido.....	48
2.11.2. Efecto de la temperatura.....	48
2.12. Modelamiento cinético para la lixiviación del mineral de manganeso	50
2.13. Marco conceptual	54
2.14. Hipótesis	57
2.14.1 Hipótesis general	57
2.14.2. Hipótesis Específica.....	57
III. MATERIALES Y METODOS	58
3.1. Equipos, Materiales y Reactivos	58
3.2. Toma de muestra y preparación física del mineral.....	59
3.3. Preparación física del agente reductor.....	59
3.4. Análisis de mineral de manganeso	59
3.5. Cinética de Lixiviación de Manganeso	60
3.6. Variables	61
3.7. Diseño Experimental y Factores	62
3.8. Modelo de núcleo sin reaccionar y ecuación cinética	65
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	66
4.1. Lixiviación de minerales de manganeso	66
4.1.1. Condiciones de operación.....	66
4.1.2. Preparación de 100 ml de solución de H ₂ SO ₄ 1,9 M.....	66
4.2. Efecto de agente reductor en la lixiviación de manganeso	67

4.3. Cinética de lixiviación de mineral de manganeso utilizando agente reductor mazorca de maíz	67
4.4. Cinética de lixiviación de mineral de manganeso utilizando agente reductor mazorca de trigo	70
4.5. Diseño Experimental	73
4.6. Resultados de la prueba de Lixiviación de Manganeso	74
4.7. Análisis de Varianza.....	76
4.8. Estimación de efectos y modelo matemático	78
4.9. Optimización de respuesta.....	78
4.10. Diagrama de pareto	79
4.11. Superficie de respuesta.....	81
4.12. Comparación y discusión de resultados en la extracción de manganeso	82
V. CONCLUSIONES.....	83
VI. RECOMENDACIONES.....	84
VII. REFERENCIAS	85
ANEXOS.....	88

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura N° 1 : Representación esquemática de modelo unidimensional para la lixiviación por difusión a través de la capa límite hidrodinámica	31
Figura N° 2 : Esquema de modelo unidimensional de la lixiviación por difusión a través de la película y una capa porosa sobre la superficie de un mineral.	36
Figura N° 3 : Modelo de núcleo sin reaccionar.....	39
Figura N° 4 : Partículas esféricas que forman un producto sólido.....	41
Figura N° 5 : Capa límite sólido – fluido	44
Figura N° 6 : Cinética de extracción de manganeso en función del tiempo.	68
Figura N° 7 : Gráfico de modelo cinético: $1-(1-X)^{1/3}$ en función de tiempo	69
Figura N° 8 : Cinética de lixiviación de manganeso utilizando mazorca de trigo en función del tiempo.	71
Figura N° 9 : Gráfico de ajuste de modelo cinético: $1-(1-X)^{1/3}$ en función de tiempo	72
Figura N° 10 : Diagrama de Pareto	79
Figura N° 11 : Efectos principales para la extracción de manganeso	80
Figura N° 12 : Superficie de respuesta estimada para extracción de manganeso.	81
Figura N° 13 : Gráfica de interacciones.....	81

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla N° 1 : Operacionalización de variables.....	62
Tabla N° 2 : Niveles máximos y mínimos.....	63
Tabla N° 3 : Matriz de diseño factorial	64
Tabla N° 4 : Efecto de agente reductor mazorca de trigo en la lixiviación de manganeso a temperatura de 80°C	67
Tabla N° 5 : Cálculo de la concentración de manganeso en la muestra líxiviada	67
Tabla N° 6 : Cálculo de porcentaje de extracción de manganeso.....	68
Tabla N° 7 : Cálculo de conversión fraccional para lixiviación con mazorca de maíz	69
Tabla N° 8 : Cálculo de la concentración de manganeso en la muestra líxiviada utilizando mazorca de trigo	70
Tabla N° 9 : Cálculo de porcentaje de extracción de manganeso utilizando mazorca de trigo	71
Tabla N° 10 : Cálculo de conversión fraccional para lixiviación con mazorca de trigo	72
Tabla N° 11 : Diseño experimental codificado.....	73
Tabla N° 12 : Diseño decodificado	74
Tabla N° 13 : Resultados de análisis y cálculo de la concentración de manganeso con agente reductor trigo.....	74
Tabla N° 14 : Cálculo del porcentaje de extracción de manganeso con agente reductor trigo	75
Tabla N° 15 : Diseño decodificado y resultados obtenidos con agente reductor trigo	75
Tabla N° 16 : Análisis de varianza para extracción de manganeso con agente reductor trigo	76
Tabla N° 17 : Efectos estimados para extracción de manganeso (%) con agente reductor trigo	77
Tabla N° 18 : Coeficiente de regresión para extracción de manganeso con agente reductor trigo	78
Tabla N° 19 : Variables óptimas de la lixiviación de manganeso con agente reductor trigo	79

ÍNDICE DE ACRONIMOS**Nomenclatura**

t : Tiempo [s]

X_A : Conversión [%]

N: Número de moles [mol]

r : Radio de la partícula [L]

A :Area superficial [L²]

C: Concentración en solución [mol L⁻³]

ρ : Densidad molar [mol L⁻³]

v: Volumen partícula [L⁻³]

ν : Coeficiente estequiométrico [adimensional]

k: Constante cinética de reacción superficial [L⁻¹]

C_s : Concentración en la superficie [mol/cm³]

m_o : Masa inicial [M]

m_i : Masa final [M]

Unidades

L : Longitud

t : Tiempo

mol: Moles

%: Porcentaje

M : Masa

RESÚMEN

El presente trabajo de investigación denominado “Cinética de lixiviación de mineral de manganeso en solución de ácido sulfúrico utilizando agente reductor mazorca de maíz y trigo” se realizó con el objetivo de evaluar la cinética de extracción de manganeso bajo condiciones controladas, con insumos de la zona y así diseñar una tecnología propia bajo condiciones ambientales de la Región de Puno. La lixiviación del mineral de manganeso se inicia con la preparación física del mineral el cual consiste en chancado, molienda y tamizado, para obtener una muestra representativa de adecuada granulometría. La lixiviación consiste en disolver el mineral de manganeso con solución de ácido sulfúrico utilizando agente reductor mazorca de maíz y mazorca de trigo. Las variables a determinar son las siguientes: concentración de ácido sulfúrico, temperatura de lixiviación y tiempo de lixiviación.

De acuerdo al diseño experimental se realizaron 11 pruebas experimentales de lixiviación ácida con 3 réplicas en el centro. El porcentaje de extracción de manganeso obtenida fue de 97%, las condiciones de operación fueron: temperatura de reacción adecuada 80°C, concentración del ácido sulfúrico 1,9 M y 3 g de mazorca de trigo. El mineral de manganeso se disuelve fácilmente utilizando agente reductor mazorca de trigo en solución de ácido sulfúrico resultando con mayores porcentajes de extracción. El modelo cinético de la lixiviación de minerales de manganeso se ajusta al modelo del núcleo sin reaccionar expresado por la ecuación siguiente: $1-(1-X_A)^{1/3} = Kt$.

Los ensayos de lixiviación se realizaron a escala laboratorio, en el laboratorio de Control de Calidad de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Altiplano.

Palabras claves: cinética, manganeso, lixiviación, agente reductor.

ABSTRACT

The present research work entitled "Kinetics of leaching of manganese ore in sulfuric acid solution using corn and wheat cob reducing agent" was carried out with the objective of evaluating the kinetics of manganese extraction under controlled conditions, using inputs from the zone and design an own technology under the environmental conditions of the Puno Region. The leaching of the manganese ore begins with the physical preparation of the mineral, which consists of crushing, grinding and sieving to obtain a representative sample of suitable granulometry. The leaching consists in dissolving the manganese ore with sulfuric acid solution using reducing agent corn cob and wheat cob. The variables to be determined are: sulfuric acid concentration, leaching temperature and leaching time.

According to the experimental design, 11 experimental acid leaching tests were performed with 3 replicates in the center. The percentage of manganese extraction obtained was 97%, the operating conditions were: adequate reaction temperature 80 ° C, concentration of the sulfuric acid 1.9 M and 3 g of wheat ear. The manganese ore is easily dissolved using wheat cob reducing agent in sulfuric acid solution resulting in higher extraction percentages. The kinetic model for the leaching of manganese minerals conforms to the unreacted kernel model expressed by the following equation: $1 - (1 - XA)^{1/3} = Kt$.

The leaching tests were carried out on a laboratory scale, in the Quality Control laboratory of the Faculty of Chemical Engineering of the National University of the Altiplano.

Keywords: kinetics, manganese, leaching, reducing agent.

I. INTRODUCCION

1.1. Planteamiento Del Problema

La minería siempre tuvo un rol importante en la región Puno, durante la colonia fue uno de los grandes emporios mineros del Perú, con la producción de plata en las minas Laykakota y San Antonio de Esquilache. La región Puno cuenta con ingentes cantidades de recursos mineros polimetálicos y con áreas estudiadas para su explotación. La mina Laykakota, además de contener minerales de plata, está asociado con minerales de manganeso. Actualmente no cuenta con estudios de extracción de manganeso, sólo han sido explotados los minerales de plata.

El manganeso se encuentra en los yacimientos mineros como un mineral de óxido principalmente como la pirolusita (MnO_2). Este mineral tiene formación de origen sedimentario y es frecuente encontrarlo asociado al cuarzo, plata, manganita y otros minerales como óxidos de hierro y manganeso.

Actualmente, muchos de estos minerales no pueden ser procesados por cianuración, debido a las características refractarias inherentes a la asociación plata-manganeso, que impiden la disolución de la plata y manganeso. Por ello, se requiere de procesos viables para beneficiarlos eficientemente.

Los procesos para la extracción de manganeso, incluyen la lixiviación en medio ácido, con agentes reductores como $FeSO_4$, SO_2 y C. La lixiviación en medio amoniacal con reductores como la glucosa y carbohidratos.

En esta investigación, se pretende realizar la extracción de manganeso mediante un proceso fundamentado en la disolución de manganeso bajo condiciones reductoras con mazorca de maíz y mazorca de trigo en solución de ácido sulfúrico diluido. La reducción del manganeso ocurre al combinar el ácido

sulfúrico con el agente reductor glucosa el mismo que se obtiene por hidrólisis del almidón proveniente de la mazorca del maíz y el trigo durante el proceso de lixiviación.

1.1.1. Formulación del Problema General

¿Cuál será el porcentaje de rendimiento de extracción en la cinética de lixiviación reductiva de minerales de manganeso en solución de ácido sulfúrico utilizando agente reductor mazorca de maíz y trigo.

1.1.2. Formulación de los Problemas Específicos

¿Cuál será la concentración de ácido sulfúrico adecuado en la lixiviación de minerales de manganeso?

¿Cuál es la temperatura óptima en la lixiviación de minerales de manganeso?

¿Cuál es el tiempo óptimo en la lixiviación de minerales de manganeso?

¿Cuál es el modelo cinético que gobierna la lixiviación de minerales de manganeso?

1.2. Antecedentes

Lectures, Chemistry (1966), en el contexto histórico podemos ver que nuestro país tuvo el privilegio en América de realizar las primeras experiencias en la hidrometalurgia del tratamiento de aguas de mina en 1637 con Alonso Barba para extraer cobre. Pasaron los años hasta que en 1848 Él químico Pedro Hugón instaló en Arqueta (Cajamarca) una planta de lixiviación (Proceso Augustín). En Hualgayoc en 1890 se iniciaron los primeros ensayos de lixiviación, un año más tarde se instalaron oficinas de lixiviación en el mismo Hualgayoc y en Bambamarca. En 1892 se instalan plantas de lixiviación con hiposulfito de sodio

en San José (Castrovirreyna), Gazuna (Cajatambo) y en Pilancos (Hualgayoc). En la obra "Perú Minero", relata que la compañía Minera Pataz (El Gigante) empezó con el tratamiento de minerales de oro por el método de cianuración en 1895. Ya en 1897 funcionaban en nuestro país trece plantas de lixiviación. Pasaron los años hasta que en 1945 en nuestro país se comience a producir soluciones de sulfato de zinc a partir de minerales sulfurados. En 1975 se empieza aplicar el sistema de intercambio iónico en Cerro Verde. Desde la década de 1980 emergen plantas hidrometalúrgicas de envergadura tales como: Cajamarquilla, Cerro Verde, planta de agua de mina de Cerro de Pasco, Yanacocha y otros en nuestro país. Actualmente, se tienen plantas de lixiviación de minerales de cobre, tanto de naturaleza oxidada y sulfurada, como:

-) Pampa de Cobre S.A.: Planta de lixiviación en pad, trata mineral oxidado de cobre, ubicado en Moquegua.
-) Sociedad Minera Cerro Verde S.A.: Planta de lixiviación en pad, trata mineral oxidado de cobre, ubicado en Arequipa.
-) Southern Copper Corporation S.A.: Planta de lixiviación en pad, trata mineral oxidado de cobre, ubicado en Moquegua. Planta de lixiviación en botaderos, trata mineral sulfurado de cobre, ubicado en Tacna.

La mayoría de trabajos de investigación son referidos a minerales sulfurados de cobre, que normalmente son tratados por vía pirometalúrgica, aunque en los últimos 10 años se está investigando poder tratar minerales por vía hidrometalúrgica.

Zhixiong You, et al., (2015), el mineral de óxido de manganeso es uno de los recursos más importantes. Debido al agotamiento de los minerales de alto grado, la atención se ha convertido a los de bajo grado que contienen múltiples

elementos tales como hierro, silicio y aluminio. Los procedimientos convencionales para la extracción de manganeso se caracterizan por los altos costos de producción, el consumo de energía intensiva, cuestiones ambientales pesadas o alta co-lixiviación de impurezas. En este estudio, se propone selectiva sulfatación lixiviación de agua tostada para la recuperación de manganeso de ricos minerales de óxido de manganeso de baja ley de hierro utilizando SO_2 como reductor. Análisis termodinámico indicó que el dióxido de manganeso se transforma fácilmente al sulfato. Sin embargo, la sulfatación de óxido férrico sólo se produce en la presencia tanto de SO_2 y O_2 . La región de estabilidad termodinámica para MnSO_4 y Fe_2O_3 demostró sulfatación selectiva de dióxido de manganeso factible. La validación experimental para la sulfatación tostado y lixiviación con agua reveló que 90,6% de manganeso y sólo 3,5% de hierro se extrajeron cuando la sulfatación tostado se llevó a cabo a 500 °C durante 60 min con SO_2 presión parcial ($\text{SO}_2 / (\text{SO}_2 + \text{N}_2)$) de 0,5 % -1,0% (Vol.), y el proceso de lixiviación se realizó a 50°C durante 15 min con una relación de líquido a sólido de 5. Este proceso es capaz de recuperar el manganeso de diversos minerales de óxido de manganeso de bajo grado.

Chang-xin et al (2015), la extracción de manganeso a partir de minerales de óxido de manganeso de bajo grado utilizando CaS derivados de CaSO_4 como reductor se investigó. Los efectos de la relación de masa del CaS a mineral, relación de líquido a sólido (relación L/S), velocidad de agitación, temperatura de lixiviación, tiempo de lixiviación y la concentración de H_2SO_4 en las tasas de lixiviación de Mn y Fe durante la reducción se realizaron el proceso de lixiviación ácida. Las tasas de lixiviación de 96,47% para Mn y 19,24% para Fe se obtuvieron en las condiciones optimizadas de relación de masas de CaS al

manganeso óxido de mineral de 1:6,7, relación L/S 5:1, velocidad de agitación de 300 rpm, temperatura de reducción de 95°C durante 2,0 h en el proceso de reducción y la concentración de H_2SO_4 1,5 mol/L, temperatura de lixiviación de 80°C durante 5 min en el proceso de lixiviación. Además, este proceso se puede emplear en la recuperación de manganeso a partir de diversos minerales óxido de manganeso, y se obtiene Mn tasa de lixiviación por encima de 95%.

QingTang et al., (2014), minerales de óxido de manganeso de Gabón y Xiangxi fueron lixiviados con té de residuos como agente reductor en la solución de ácido sulfúrico diluido. Se han explorado los efectos de la dosis de té de residuos, la concentración de ácido sulfúrico, la relación de líquido a sólido, temperatura de lixiviación y tiempo de reacción en proceso de lixiviación. La eficiencia de la lixiviación de mineral de óxido de manganeso de Gabón alcanzó casi el 100% bajo la condición óptima que se determinó como sigue: mineral de óxido de manganeso a los residuos relación de té masa de 10:1, la concentración de ácido sulfúrico de 2,5 mol/L, de líquido a sólido proporción de 7,5:1, temperatura de lixiviación de 368 K, el tiempo de 8 h. La eficiencia de la lixiviación de mineral de óxido de manganeso Xiangxi alcanzó 99,8% bajo la condición óptima que se determinó como sigue: mineral de óxido de manganeso a los residuos relación de té masa de 10:1, la concentración de ácido sulfúrico de 1,7 mol/L, de líquido a sólido proporción de 7,5:1, temperatura de lixiviación de 368 K, el tiempo de 8 h. El proceso de lixiviación siguió la difusión interna controlada, el modelo cinético, y las energías de activación aparentes de mineral de óxido de manganeso de Gabón y el mineral de óxido de manganeso Xiangxi se calcularon para ser 38,2 kJ/mol y 20,4 kJ/mol, respectivamente.

Yuanbo Zhang et al., (2013), en los últimos años, la utilización integral de los minerales de óxido de manganeso de bajo grado ha recibido mucha atención debido a la escasez de recursos de mineral de manganeso de alto grado. En este estudio, los minerales de óxido de manganeso de bajo grado fueron tratados mediante reducción asar usando azufre químicamente pura como reductor. Entonces, las muestras tostadas fueron sometidas a lixiviación con ácido sulfúrico para extraer manganeso (Mn). Los efectos de relación molar S/Mn, la concentración de ácido sulfúrico, la temperatura de lixiviación, velocidad de agitación, tiempo de lixiviación y de líquido a sólido se discutieron en la lixiviación Mn y Fe. Las eficiencias de lixiviación de 95,6% para Mn y 14,5% para Fe se obtuvieron bajo las siguientes condiciones optimizadas: 550°C de la temperatura de tostado, 10 min de tiempo de tostado, relación S/Mn 0,5; 1,0 mol/l de concentración de ácido sulfúrico, 25°C de la temperatura de lixiviación, 200 rpm de velocidad de agitación, a 5 minutos de tiempo de lixiviación y relación 5:1 líquido a sólido.

XikeTian et al., (2010), la extracción de manganeso a partir de minerales de dióxido de manganeso se investigó utilizando mazorca de maíz como agente reductor en un medio de ácido sulfúrico diluido. Se discutieron los efectos de la cantidad de mazorca de maíz, la concentración de ácido sulfúrico, la temperatura de lixiviación, tiempo de reacción y tamaño de las partículas de mineral.

La eficiencia de la lixiviación de manganeso alcanzó 94,8% mientras que el hierro disuelto era 24,6% bajo la condición óptima que se determinó para 10 g de mineral de dióxido de manganeso como la cantidad de mazorca de maíz de 3 g,

el tamaño de mineral de 75 micras, la concentración de ácido sulfúrico de 1,9 mol/L, temperatura de lixiviación de 85°C durante 60 min.

Manrique M, José A (Lima-2005), la cinética del mineral en Yanacocha tiene el mismo comportamiento que otros minerales. Sin embargo la diferencia esta que para obtener la máxima recuperación de oro en el ratio de solución/mineral (S/O), debe ser superior a 2,5. Esto quiere decir que debe ingresar 2,5 TM de solución con 50 ppm de cianuro libre por cada tonelada de mineral. Los parámetros (tiempo de regadío, taza de riego, concentración de cianuro, consumo de cal) son determinados por las pruebas metalúrgicas de lixiviación en columnas. Diariamente se realizan pruebas de lixiviación en botellas pequeñas con 250 gramos de mineral, en este caso las muestras son sometidas a una lixiviación con solución de cianuro de 250 ppm. De cianuro libre de 50°C de temperatura. La finalidad de estas pruebas es dar información sobre la máxima recuperación diaria del mineral que se está enviando a las pilas.

Romero M., Antonio D. (Lima-2014) El proceso de disminución de manganeso de un concentrado plomo-plata se puede adaptar a minerales con el mismo problema, alto contenido de manganeso (18.7%).

Como subproducto de la lixiviación de manganeso se obtiene, una solución de sulfato de manganeso la cual mediante procesos se obtendrá sulfato de manganeso monohidratado. La primera etapa fue a una lixiviación a pH=4, la segunda etapa la lixiviación del residuo anterior a un pH=2 y la tercera etapa la flotación del residuo de lixiviación de la etapa anterior. Bajo estas condiciones es posible lixiviar el 95% de manganeso con una pérdida de peso total de 30% y un consumo de H₂SO₄ de 486 kg/t. Luego de esta etapa de

purificación de la solución lixiviante, se procedió a la cristalización de la solución mediante la evaporación, se toma una muestra de un litro y se empezó el proceso de evaporación a una temperatura de 70 °C.

En esta etapa empiezan a aparecer los primeros cristales que son los de sulfato de calcio por lo cual se procede a filtrar la solución y retirar los cristales formados. Se toma una muestra de este residuo y da un contenido de calcio de 22.17%. Posteriormente la solución se dispone a calentar para proseguir con la etapa de evaporación de la solución a una temperatura de 50 °C y la formación de los cristales de sulfato de manganeso monohidratado.

1.3. Objetivos del estudio

1.3.1. Objetivo general

- Evaluar la cinética de lixiviación reductiva de minerales de manganeso en solución de ácido sulfúrico utilizando agente reductor mazorca de maíz y trigo.

1.3.2. Objetivos Específicos

- Determinar la concentración de ácido sulfúrico en la lixiviación de minerales de manganeso.
- Encontrar la temperatura adecuada en la lixiviación de minerales de manganeso.
- Determinar el tiempo de lixiviación de minerales de manganeso.
- Realizar un modelamiento cinético en la lixiviación de minerales de manganeso.

1.4. Justificación

La minería peruana ha experimentado importantes avances en el desarrollo de nuevos procesos en el tratamiento de minerales de manganeso, tanto en la etapa de lixiviación como en la etapa de concentración y purificación.

La Mina Laykakota Puno, contiene minerales de manganeso, principalmente la pirolusita, la extracción de manganeso no requiere tecnología sofisticada, sólo es posible disolver el mineral de manganeso en solución de ácido sulfúrico diluido bajo condiciones reductoras. El manganeso tiene múltiples aplicaciones en el campo de la metalurgia y química.

La industria siderúrgica, la principal consumidora de manganeso, mantiene un proceso de crecimiento, que implica una mayor demanda de mineral de manganeso a nivel mundial, por lo tanto, constituye un recurso potencial para el crecimiento de países en vías de industrialización. El manganeso es un importante componente de aleaciones no ferrosas, principalmente aleaciones de aluminio. Además, por sus diversos usos, el manganeso presenta grandes posibilidades en el mercado internacional. El manganeso también es útil en la producción de cristal, pilas, pinturas, barnices, hélices de barcos, oxígeno, cloro y medicinas. Sirve para teñir algodón, como oxidante y desinfectante.

La presencia de minería genera fuentes de trabajo y contribuye al desarrollo económico regional y nacional.

Los resultados de investigación del proceso de lixiviación será un aporte en el tratamiento de minerales de manganeso en la Región de Puno.

II. REVISIÓN DE LITERATURA

2.1. Minería del Manganeso

El manganeso es un metal que se disuelve en los ácidos y en el agua, es un material refractario y oxidable, es el cuarto metal más utilizado, después del hierro, aluminio y cobre. A pesar de ser uno de los minerales que más abunda en la naturaleza, su explotación económica se concentra en la corteza terrestre de pocos países como México, Brasil, China, India; por el contenido de manganeso solamente unos cuantos de ellos han sido aprovechables económicamente entre ellos destaca la pirolusita (MnO_2), la rodonita, la rodocrusita, la braunita, etc. La composición química del mineral de manganeso determina sus diferentes usos industriales. El uso del manganeso se remonta a la antigüedad, para la fabricación de vidrio. El primer compuesto útil del manganeso aislado fue el permanganato, descubierto por el alemán químico Glauber, en el siglo XVII. Por el año de 1868, el uso del dióxido de manganeso se incrementó ya que Leclanché desarrolló una batería seca, la cual utilizaba dióxido de manganeso como el principal componente de la mezcla del cátodo. Posteriormente se descubrió el uso del dióxido de manganeso para la fabricación del acero y ferroaleaciones. El fosfatado de manganeso se utiliza como tratamiento para la prevención de la oxidación y corrosión del acero. Dependiendo de su estado de oxidación, los iones de manganeso tienen colores diferentes y se utilizan industrialmente como pigmentos. Los permanganatos alcalinos y de metales alcalinotérreos son oxidantes poderosos.

La elevada demanda de pirolusita generada en los últimos años ha despertado interés en los minerales de pirolusita de baja ley (15-25%).

Actualmente existen reservas enormes que no se están explotando, debidos a que los procesos no son costeados para minerales de baja ley. Lo que ha obligado a los ingenieros a hacer investigaciones para desarrollar un proceso económico para tratar minerales de baja ley.

2.2. El Maiz

El maíz es el nombre común que recibe una gramínea muy cultivada como alimento y como forraje para el ganado. La planta de maíz presenta un tallo erguido y macizo, una peculiaridad que diferencia a esta planta de casi todas las demás gramíneas. La altura es muy variable, y oscila entre poco más de 60 cm en ciertas variedades enanas y 6 m o más; la media es de 2,4 m. Las hojas, alternas, son largas y estrechas. El maíz es originario de América, donde era el alimento básico de las culturas americanas. El maíz es un alimento básico para el hombre. Constituye una fuente excelente de hidratos de carbono; el grano de maíz posee un 13% de proteínas y un 7% de grasas, por lo que la dieta debe complementarse con alimentos proteicos. Además tiene un gran número de aplicaciones industriales como la producción de glucosa, alcohol o la obtención de aceite y harina.

La mazorca de maíz y sus desechos, hojas, tallos, raíces y orujos contiene gran cantidad de furfural, un líquido utilizado en la fabricación de fibras de nylon y plásticos de fenol formaldehído, el refinado de resinas de madera, la obtención de aceites lubricantes a partir del petróleo y la purificación del butadieno para producir caucho sintético. Pero el llamado olote o tusa del maíz, conocido en Centroamérica como corazón del maíz, es un desecho industrial producido a gran escala durante el desgranado que sufre el maíz cuando es procesado. De

este desecho se produce un tipo de ceniza, un tipo de material inorgánico, producto de la calcinación de la tusa.

2.3. El trigo

Es el tercer cereal más producido después del maíz y el arroz. Pertenece al género *Triticum*; son plantas anuales de la familia de las gramíneas.

El trigo se compone de tres partes: Pericarpio (12 a 14%), endospermo (81 a 83%), y germen (2 a 3%). El endospermo o albumen se constituye, principalmente por gránulos de almidón y una red de materia proteica.

Los trigos blandos (*Triticum club*): son muy ricos en almidón, contienen poca materia proteica (7,5 -10%).

2.3.1. Composición Química del Trigo

El grano maduro del trigo está formado por: Hidratos de carbono, compuestos nitrogenados, lípidos, sustancias minerales, agua, vitaminas y enzimas.

2.3.2. Hidratos de Carbono

El almidón que constituye entre el 60 - 70%. Puede absorber hasta un 36% de agua fría. El hinchamiento del gránulo solo se observa por microscopía y al dejar en reposo la mezcla, los gránulos van al fondo. El calentamiento transformará la mezcla en gel. Si se efectúa artificialmente la hidrólisis del almidón por HCl concentrado a alta temperatura, se convierte en glucosa pasando por el estado dextrina-maltosa. Si la hidrólisis se efectúa en la harina, al ser puesta en contacto con el agua, por acción de la amilasa se formará dextrina y maltosa, a este proceso se le denomina actividad diastásica.

El almidón de trigo se gelatiniza cuando se calienta con agua, siendo la temperatura de gelatinización alrededor de los 60 °C. La gelatinización del

almidón está condicionada por tres factores: tiempo, temperatura y presión, pudiéndose interpretar ésta como una redistribución espacial de la cadena de glucosa.

2.3.3. Hidrolisis del Almidón

Las moléculas de almidón, como todas las de los demás polisacáridos, se despolimerizan por acción de los ácidos en caliente. La hidrólisis de los enlaces glicosídicos se verifica de forma más o menos al azar para producir inicialmente fragmentos de gran tamaño. A pesar de que sólo unos pocos de los enlaces glicosídicos han sido hidrolizados, los gránulos de almidón se desintegran mucho más fácilmente por calentamiento en agua. Los almidones modificados por ácidos forman geles de gran claridad y muy fuertes, aunque dan lugar a soluciones de menor viscosidad. Para preparar geles especialmente fuertes y de formación rápida se utiliza como almidón base el de maíz de alto contenido de amilosa. La modificación más intensa utilizando ácidos da lugar a la formación de dextrinas. La hidrólisis de dispersiones de almidón, tanto con ácidos como con enzimas, produce maltodextrinas. Las maltodextrinas son descritas y clasificadas normalmente de acuerdo con su equivalente en dextrosa (ED). El ED está relacionado con el grado de polimerización. En consecuencia, el ED de un producto de hidrólisis es igual a su poder reductor como porcentaje del poder reductor de la dextrosa pura (D-glucosa).

La hidrólisis continua del almidón produce una mezcla de D-glucosa, maltosa y otros malto oligosacáridos.

2.4. Procesos de lixiviación de minerales de manganeso

2.4.1. Lixiviación reductiva con una solución de sulfato ferroso

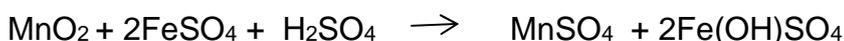
Se han reportado varios estudios sobre el tratamiento de mineral de manganeso con soluciones ácidas que contienen sulfato ferroso y sulfato de amonio (Brantley and Rampacek, 1968; Das et al., 2005). Las características de este proceso son la hidrólisis de Fe (III) a alta temperatura simultánea con la precipitación del manganeso como una doble sal $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, la cual es separado por una disolución de la sal en agua.

Un estudio realizado por Das et al. (1982), muestra que la reacción de pirolusita en minerales de baja ley, puede ocurrir en tres diferentes maneras:

- Con una solución ferrosa neutra:



- Con una solución ferrosa y una pequeña cantidad de ácido:



- Con una solución ferrosa y una cantidad en exceso de ácido:



Es posible extraer más del 90% del manganeso lixiviando con una cantidad estequiométrica de sulfato ferroso a 90°C en una hora y una razón solido-liquido 1:10. El lodo obtenido con la lixiviación es gelatinoso por lo que es difícil de filtrar. La adición de ácido sulfúrico facilita y mejora la extracción de manganeso.

Una vez realizada la lixiviación se filtra y el licor obtenido pasa a un proceso de oxidación con H_2O_2 para precipitarlo subiendo la temperatura hasta 250°C, obteniendo así una doble sal $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ y Fe_2O_3 ; a esta mezcla se le agrega agua para obtener una disolución, la cual se filtra para separar Fe_2O_3 como producto secundario y obtener MnSO_4 .

2.4.2. Lixiviación reductiva con dióxido de azufre

El dióxido de azufre es un reductor afectivo. SO_2 acuoso ha sido investigado para lixiviaciones con agitación y percolación. Las reacciones que pueden ocurrir durante la lixiviación son (Petrie; 1995):



El dióxido de azufre es oxidado a sulfato y una proporción de ditionato, dependiendo del pH de la solución, temperatura y potencial redox. La formación de ditionato tiene como ventaja que estabiliza el manganeso reducido y el calcio en la solución, mientras se precipita el calcio en exceso como sulfato de calcio.

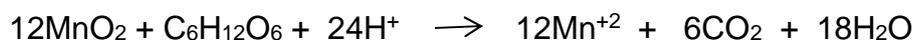
La lixiviación directa con el doble estequiométrico de SO_2 incrementado la temperatura a 70°C , se obtiene una recuperación de manganeso mayor al 95% en aproximadamente 10 minutos, con pocas impurezas de hierro. En estudios realizados utilizando minerales de baja ley se propone que la cinética de la reacción está controlada por la difusión del SO_2 a la superficie de la reacción, de más proponen una energía de activación de aproximadamente $16,6\text{kJ/mol}$.

En percolación, la extracción depende principalmente de la concentración del SO_2 disuelto y de la acides de la solución de lixiviación, la cual gobierna las condiciones termodinámicas del sistema. Un tamaño de partícula pequeña favorece la extracción de manganeso; la concentración se obtiene dentro de los 15-20 días de lixiviación.

2.4.3. Lixiviación con reductores orgánicos

Varios estudios de han enfocado en la reducción de mineral de manganeso utilizando reductores orgánicos, incluyendo glucosa; este tipo de reductores son

económicos, además de que su manejo es de bajo riesgo. La reacción estequiométrica es la siguiente (Veglio y Toro, 1994):



En un medio de ácido sulfúrico, la glucosa es oxidada. El proceso debe realizarse a temperaturas mayores a 80°C, después de 4 horas es posible reducir más del 90% del manganeso. La técnica ha sido de interés para varias aplicaciones industriales debido a su bajo costo y disponibilidad; además estos pueden ser utilizados tanto en su forma pura como provenientes de desechos industriales.

2.4.4. Lixiviación bio-reductiva

En adición a los estudios de procesos químicos de lixiviación, se ha puesto interés en tratamiento biológicos reductivos, los cuales generalmente utilizan microorganismos heterotróficos (Abbruzzese et al., 1990). El mecanismo puede ser directo o indirecto; en el mecanismo directo de lixiviación, la bacteria es capaz de utilizar el MnO_2 como un aceptor final de electrones en la cadena respiratoria metabólica, en lugar de oxígeno. En el mecanismo indirecto, el proceso reductivo es asociado a la formación de reductores, como resultado de su metabolismo. En todos los casos, los procesos biológicos ocurren en presencia del carbón orgánico y fuentes de energía.

El mecanismo de la biolixiviación es predominante indirecto mediante la producción de ácidos orgánicos, principalmente ácido oxálico y ácido cítrico, los cuales reducen los óxidos del manganeso (Abbruzzese et al., 1990).

Mediante este método reductivo es posible reducir del 95 al 100% del manganeso proveniente de mineral de baja ley en un tiempo de 36 a 48 horas. Los resultados experimentales mostraron la viabilidad técnica del proceso, solo que al aplicarlo a gran escala presenta varios problemas que tienen que ser

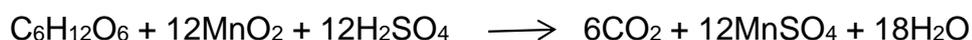
resueltos, tales como la eliminación de biomasa, la purificación del licor de lixiviación antes de la recuperación del manganeso final y el alto costo del proceso.

2.4.5. Lixiviación electro-asistida

La lixiviación electro asistida disuelve el mineral del manganeso en una solución en la cual el potencial es controlado. Este método (Elsherief; 2000) se basa en el principio de que el dióxido de manganeso puede ser utilizado como electrodo debido a que es un semiconductor. Se ha aplicado este método de lixiviación a minerales de baja ley y se encontró que MnO_2 se solubiliza rápidamente en ácido bajo condiciones reductoras.

2.4.6. lixiviación con agente reductor de mazorca de trigo y maíz.

En el presente trabajo de investigación se logra la reducción de mineral de manganeso utilizando como agente reductor la mazorca de trigo, el mismo que por el alto contenido de almidón para la producción de harina por el proceso de hidrólisis se obtiene glucosa; este agente reductor resulta ser económico en la lixiviación ácida. La reacción estequiométrica que gobierna la cinética de lixiviación ácida con agente reductor mazorca de trigo para la reducción de manganeso procedente de minerales oxidados es la siguiente:



En un medio de ácido sulfúrico, la glucosa es oxidada. El proceso debe realizarse a temperaturas de $80^\circ C$, después de 80min es posible reducir el 97% del manganeso.

2.5. Mecanismos de lixiviación

En el proceso de lixiviación, el sólido (mineral) puede reaccionar disolviéndose completamente o dejando un residuo sólido sobre la interfase.

La disolución del mineral depende de las características mineralógicas del mineral y el tipo de lixivante utilizado.

2.5.1. Lixiviación sin productos de reacción sólidos

Es el caso general siguiente:

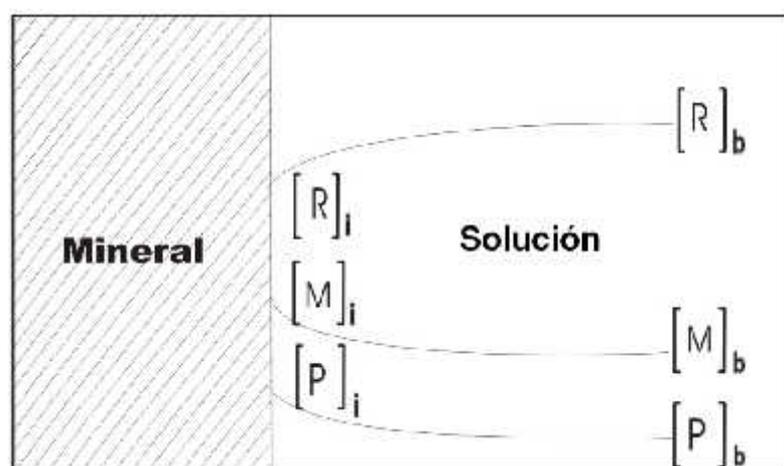


Figura N° 1 : Representación esquemática de modelo unidimensional para la lixiviación por difusión a través de la capa límite hidrodinámica

Sohn et al (1979), la etapa controlante de la velocidad puede ser una o una combinación de las siguientes:

1. Difusión del reactivo R_i desde el seno de la solución hacia la superficie del mineral.
2. Reacción química del reactivo R_i en la interfase para formar una especie soluble.
3. Difusión de la especie metálica soluble M_i , u otros productos P_i , para el seno de la solución.

4. Difusión del reactivo R_i a través de la capa sólida producida por la reacción (producto poroso).
5. Difusión de la especie soluble M_i u otros productos P_i a través de la capa sólida formada, hacia el seno de la solución.

De estos modelos simplificados pueden obtenerse las siguientes conclusiones:

- a) La velocidad de reacción será proporcional al área superficial si todos los otros factores son iguales.

Es decir, la velocidad de reacción aumentará al disminuir el tamaño de partículas.

En el caso de reacciones líquido-líquido, las 2 fases se mezclan íntimamente de manera que se formen micro gotas con área superficial total grande aumentando así la velocidad de reacción.

- b) Las etapas 1 y 3 son procesos de difusión en capa límite líquida y pueden ser descritos por las ecuaciones siguientes:

Para la etapa 1 es la difusión de la solución lixivante hacia el mineral descrito como:

$$I_R \times Z D_R = \frac{R'_b Z R'_i}{u_R} \quad (2.1)$$

En la etapa 3 el flujo del producto y se puede representar por la ecuación:

$$I_M \times D_M = \frac{M'_i Z M'_b}{u_M} \quad (2.2)$$

En donde:

I_R y I_M ; Flujos del reactivo R_i y el producto M_i en mol/cm² s.

D_R y D_M ; Coeficientes de difusión para cada especie, en cm²/s.

R'_b y M'_b ; Concentraciones de R_i y M_i en solución en moles/cm³.

u_R y u_M ; Espesor de la capa límite de líquido en la que se tiene un gradiente lineal de concentración (cm).

b e i ; subíndices en el seno de la solución e interfase de reacción respectivamente.

I_R y I_M están relacionados por la estequiometría de la reacción química que ocurre en la interfase de modo que $I_R \times \nu \dagger I_M$ donde ν es el número racional de la estequiometría. Los valores de u_R y u_M pueden no ser iguales, y ambos están determinados por el movimiento en la fase acuosa.

Las relaciones matemáticas entre la transferencia de masa y la agitación se han solucionado solamente para algunos sistemas incluyendo el de un disco rotatorio de diámetro infinito en régimen estacionario no-turbulento. La solución explícita es presentado por Levich y es aplicable de una capa límite y es la siguiente:

$$I_i \times \left\{ \frac{1}{0.620} D_i^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{1/2} f C_i Z C_0 A \right. \quad (2.3)$$

En la que f que ha sido definida anteriormente es igual a:

$$u_i \times \frac{1}{0.620} D_i^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{1/2} \quad (2.4)$$

En donde ν es la velocidad cinemática de la solución y ω es la velocidad angular del disco.

De las ecuaciones de flujos se observa que disminuyendo los valores de ω , lo que se logra homogenizando la concentración de la solución, se obtienen mayores flujos difusivos. Es por lo anterior que los procesos de transporte difusional estacionario es capa límite son dependiente de la agitación.

c) En efecto, si las etapas (1) ó (3), son determinante de la velocidad de reacción, ésta aumentará al aumentar la agitación. En estas condiciones, debería obtenerse un aumento en la velocidad de lixiviación y por tanto, en la recuperación del proceso.

De esta forma, en operaciones industriales que empleen lixiviación por agitación, deberá tratarse de mejorar la agitación ya sea empleando agitadores más eficientes, aumentando la potencia de mezcla del agitador o cambiando el diseño del reactor de lixiviación.

En el caso de utilizar la lixiviación por percolación (vat leaching ó heap leaching) deberá aumentarse el flujo de las soluciones a través del lecho de mineral en la batea o unidad percolante.

d) Si la difusión de reactivos (etapa 1) es la determinante de la velocidad de reacción, el proceso puede ser acelerado aumentando la concentración de reactivos.

Al seguir aumentando la concentración de reactivo, el mecanismo de la reacción puede cambiar desde el control por difusión a un control químico. Esto se debe a que la velocidad de difusión sobrepasa la velocidad de reacción química y el proceso será controlado por ésta. En el caso de emplear reactivos gaseosos, como O_2 por ejemplo, esto requiere presión.

e) Bajo control puramente difusional, el valor de $[M]_i$ en la ecuación de flujo de los productos representa la solubilidad del metal en la interfase, es decir, la máxima concentración del metal en solución, debiendo favorecer en este caso el transporte de los iones M^{+n} hacia el seno de la solución, para aumentar la solubilidad del ión metálico.

En efecto, al producirse la disolución de la especie, se forma una nube de iones en torno al sólido sumergido, alcanzando la concentración de la solución en la interfase del valor de la solubilidad a la temperatura en que se realiza el proceso.

En esas condiciones, la disolución se detiene temporalmente, hasta que por difusión de los iones en el seno de la solución, la concentración disminuye. De este modo, al agitar se evitará la saturación en la interfase y se favorecerá la disolución, al estar cambiando constantemente las capas de líquido en contacto inmediato con el mineral.

f) En los casos en que la reacción en la interfase (etapa 2) es total o parcialmente determinante de la velocidad entonces $[M]_i$ no es un valor de solubilidad (equilibrio), es un valor de estado estacionario.

La etapa 2, es decir, la reacción en la interfase, puede dividirse en tres subetapas:

1. Adsorción de reactivos en la superficie
2. Reacción química en la superficie
3. Desorción de las especies disueltas

En general, la adsorción (etapa 2.1.) dependerá de la concentración de reactivos pero no de la agitación.

Las etapas 2.2 y 2.3. son difíciles de aislar entre sí. Generalmente en estos casos la velocidad no depende de las variables de la solución, sino más bien, de las características del sólido, tales como concentraciones de defectos puntuales, dislocaciones, tamaño de grano, contenido de impurezas, etc.

2.5.2. Lixiviación con productos de reacción sólidos

Corresponde al caso general:

$Mineral \Gamma R_i \mid M_i \Gamma P_i \Gamma producto \text{ s\u00f3lido}$

Y se representa en el siguiente esquema:

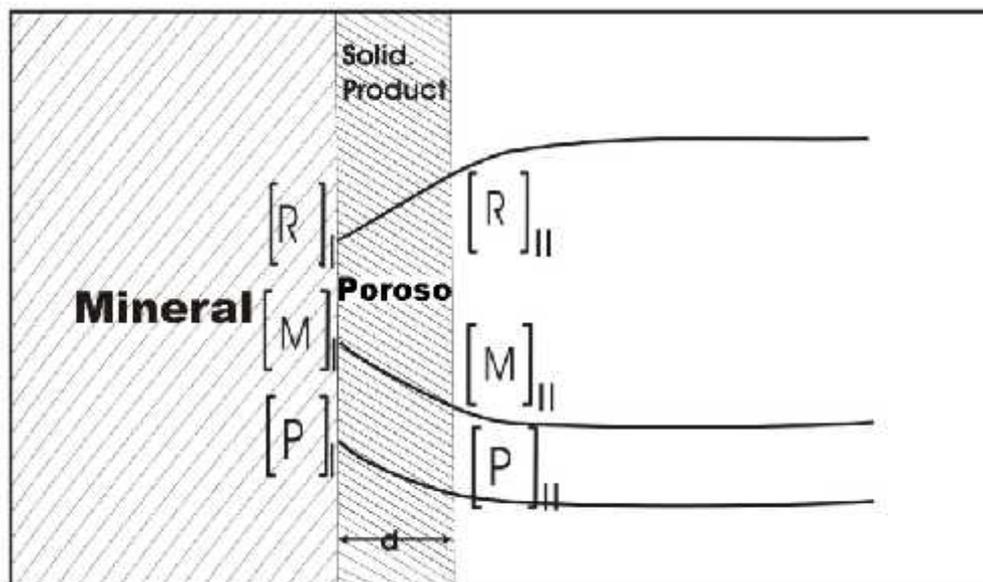


Figura N° 2 : Esquema de modelo unidimensional de la lixiviación por difusión a través de la película y una capa porosa sobre la superficie de un mineral.

En este caso, hay dos posibilidades adicionales:

Cuando como producto de la reacción de lixiviación se tienen productos sólidos, residuos porosos, generalmente la etapa determinante de la velocidad es la difusión a través de la fase acuosa contenida en el material poroso. Casos típicos de reacciones con productos sólidos es la lixiviación de la crisocola, en general de los minerales silicatos de cobre, y la de minerales sulfurados de cobre. En primer caso se obtiene sílice como producto de reacción, y en el segundo caso azufre elemental.

En todos los casos, el recorrido de la solución se alarga a medida que transcurre el tiempo de lixiviación, disminuyendo, por tanto la velocidad de lixiviación.

El flujo por unidad de área superficial puede ser descrito por:

$$I_M X D_M f_x A \frac{M'_I Z M'_II}{I} \quad (2.5)$$

Donde:

$[M]_I$ = concentración del producto disuelto en la interfase mineral – depósito.

$[M]_{II}$ = concentración del producto disuelto en la interfase depósito – solución.

I = espesor del depósito.

D_M = coeficiente de difusión en la fase acuosa (si el sólido es poroso).

x = factor que considera la porosidad de depósito y la tortuosidad del tramo de difusión.

Cuando la difusión es el proceso determinante de la velocidad, $[M]_I$ está fijado por la solubilidad de la especie disuelta; $[M]_{II}$ por la concentración de la solución y I es proporcional al tiempo. En el estado estacionario, el flujo de la especie disuelta $[M]$ es también proporcional a la cantidad de mineral disuelto.

La densidad de la pulpa es un parámetro importante en la velocidad de reacción. Cuando el volumen del líquido es pequeño comparado con el sólido, durante el curso de la reacción la concentración del reactivo disminuirá marcadamente y la velocidad disminuirá. Si el volumen es grande el cambio en concentración será despreciable y la reacción proseguirá con la misma velocidad.

2.6. Difusión en superficie

En la lixiviación del mineral existe difusión del reactivo lixivante desde el seno de la solución hacia la superficie del mineral a través de la capa límite sólido-fluido, seguido de reacción química en la superficie del sólido y difusión de los productos solubles de la interfase hacia el seno de la solución.

Sohn et al., (1979), los procesos controlados de la cinética en sistemas hidrometalúrgicos son heterogéneos, es decir involucran reacciones en interfase. En un sistema heterogéneo la etapa lenta en una serie de reacciones puede ocurrir en una sola fase y ser por si misma homogénea.

Básicamente la difusión es un proceso que tiende a igualar concentraciones dentro de una fase. La fuerza motriz es el gradiente de concentración dentro de la fase, y la concentración a cualquier tiempo se relaciona con la coordenada de difusión, el gradiente de concentración y con la influencia de concentración y temperatura sobre el coeficiente de difusión. Fick reconoció que la difusión se asemeja mucho al flujo de calor. La primera Ley de Fick de difusión es:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (2.6)$$

En la cual J es la cantidad de material que difunde por unidad de tiempo en una dirección perpendicular a un plano de referencia de área transversal unitaria; C es la concentración, X la coordenada de posición y D es el coeficiente de difusión.

La cantidad J puede ser expresada en la forma:

$$J = -\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} \quad (2.7)$$

En la que n es la cantidad de número de mol, t es el tiempo y A es el área del plano de referencia. Combinando con la ecuación anterior se obtiene la expresión general de la primera Ley de Fick:

$$\frac{dn}{dt} = -DA \frac{dC}{dx} \quad (2.8)$$

El signo negativo indica una disminución en n conforme transcurre el tiempo.

Consideremos el caso de una partícula esférica, que reacciona isotrópicamente sin dejar productos sólidos de reacción. Suponiendo un control por difusión a través de una capa límite de espesor constante δ , se tiene:

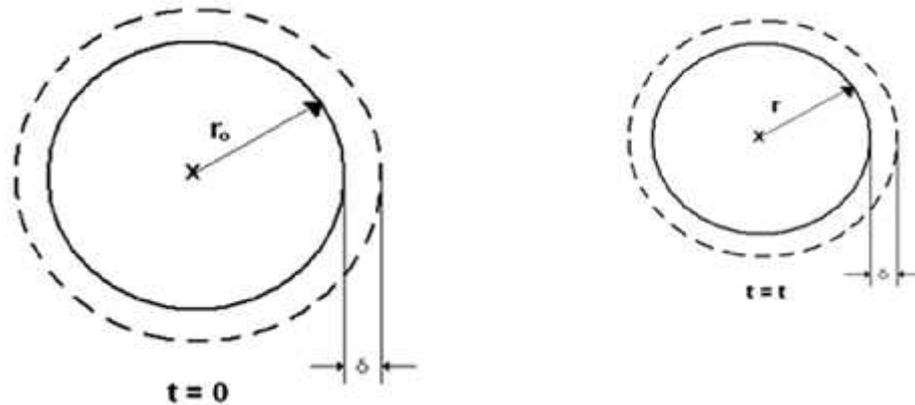


Figura Nº 3 : Modelo de núcleo sin reaccionar

$$\frac{dn}{dt} = -4\pi r^2 D \frac{dc}{dr} \Big|_{r=r_0} \quad (2.9)$$

En donde:

C : es la concentración en el seno de la solución

C_s : concentración en la interfase mineral – solución

n : número de moles en el núcleo sin reaccionar

$$n = \frac{4\pi r^3}{3} \rho \quad (2.10)$$

Donde:

V es el volumen molar = M / ρ en la que M es el peso y la ρ la densidad.

2.7. Reacción en superficie

Sohn et al (1979), en la lixiviación la reacción química ocurre en la superficie del mineral, por lo general, en sistemas heterogéneos, la velocidad de reacción se relaciona tanto en la superficie total como en el número de sitios reactivos por unidad de área que están disponibles para la reacción. La concentración superficial puede medirse en moles por cm^2 . Para ser determinada por el número de sitios potencialmente reactivos que son ocupados por los reactivos, si el equilibrio superficial o la adsorción en estado estacionario contribuyen a la reacción. La expresión cinética general en la cual interviene el área de la superficie es, para el caso de una reacción de primer orden:

$$\frac{dn}{dt} = A C K' - K_0 \quad (2.11)$$

Donde A es el área superficial del sólido, C la concentración de la solución, K' la constante de rapidez específica y K_0 la concentración de sitios superficiales potencialmente reactivos.

Consideremos una partícula esférica que se lixivia bajo control químico, sin productos sólidos de reacción. Si la reacción en la superficie controla la velocidad, esta estará determinada por el número de sitios de reacción potenciales ocupado por las moléculas reactantes.

Para el caso de una esfera:

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi r^2 C k' - 4\pi r^2 k_0 \quad (2.12)$$

Donde n es el número de moles remanentes en el núcleo sin reaccionar. La constante k' tiene las dimensiones: L/seg si C está en moles/L. o en cm^3/seg si la concentración está en moles/ cm^3 .

Si comparamos las ecuaciones de difusión y reacción química, observamos que ambas presentan la misma forma, sin embargo, en el caso de la difusión la constante k' incluye el coeficiente de difusión y en el caso de la ecuación que gobierna la reacción química el valor de k incluye la constante de velocidad de reacción superficial.

De esta forma, en partículas que se lixivian sin dejar productos sólidos de reacción, no es determinar de pruebas cinéticas si el control es difusional o químico. Estas deben complementarse con pruebas a diferentes temperaturas para determinar la energía de activación y en función de esta decidir el mecanismo controlante.

Consideremos una partícula de mineral en la forma de una esfera que reacciona formando un producto sólido poroso, como se indica en la siguiente figura:

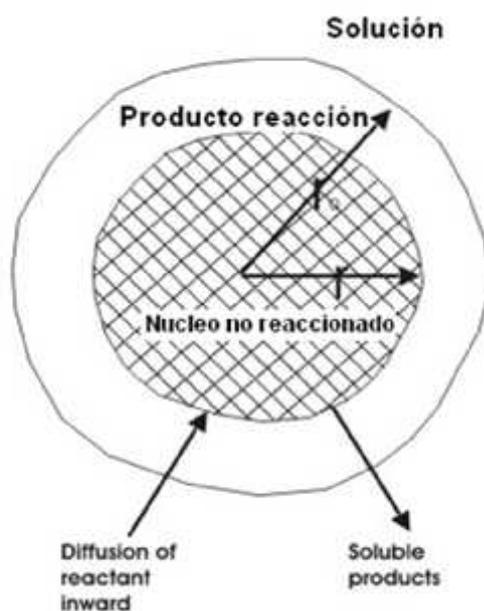


Figura Nº 4 : Partículas esféricas que forman un producto sólido

2.8. Cinética heterogénea

Una reacción es caracterizada por tener una interfase entre los reactantes.

Por ejemplo, en una reacción sólido-gas, la interfase es la superficie exterior del sólido en contacto con el gas.

En una reacción líquido-líquido la interfase es la superficie de contacto entre los dos líquidos inmiscibles.

Toda reacción heterogénea en acción, cae dentro de 5 categorías, basadas sobre la naturaleza de la interfase. sólido-gas, sólido-líquido, sólido -sólido, líquido-gas y líquido-líquido.

2.8.1. Naturaleza de la interfase.

Para reacciones que involucran sólidos (Sólido-gas, sólido-líquido, sólido-sólido), la naturaleza de la interfase juega un rol importante en la determinación de la cinética de estos procesos.

Esto se debe a la presencia de defectos en la red y a vacancias. La red estructural de un sólido, también tiene influencia en la velocidad de reacción.

2.8.2. Área de la interfase

Desde que en las reacciones heterogéneas las moléculas reaccionantes son transferidas de una fase a la otra, la velocidad de transferencia depende del área superficial de la interfase.

Por lo tanto, es obvio que las reacciones que involucren sólidos, las partículas finas reaccionan mejor que las partículas gruesas, debido a la mayor área superficial formada.

En las reacciones líquido-gas y líquido-líquido, las dos fases son usualmente mezcladas íntimamente a pequeñas burbujas de gas o pequeñas gotas de

líquido, debido a que son formadas grandes áreas superficiales, trayendo como consecuencia el incremento de la velocidad.

2.8.3. Geometría de la interfase

La forma de un sólido en una reacción con un líquido o un gas, juega un rol importante en la determinación de la velocidad de una reacción.

-) Si es de la forma de una chapa o disco, el área superficial es constante alrededor de la reacción, por lo tanto, la velocidad es constante.
-) Si los sólidos tienen la forma de una esfera o pellet, el área superficial cambia continuamente, como la reacción va procediendo y por lo tanto la velocidad también cambia.

Si estos cambios son tomados en consideración, es posible predecir la velocidad del proceso.

Consideremos una reacción sólido-líquido, por ejemplo, un metal disuelto en un ácido. Asumiendo que la concentración de ácido es constante, tenemos que:

$$r \times Z \frac{dw}{dt} \times KAC$$

Donde w es el peso del sólido a un tiempo t , A es el área superficial y C es la concentración del ácido, K es la constante de velocidad de reacción y el signo negativo indica una disminución en el peso durante la disolución.

2.9. Capa límite

Un sólido en contacto con un fluido es cubierto por una capa delgada del fluido. Esta capa llamada la capa límite de Nerts, experimentalmente y teóricamente se encuentra que el espesor de esta capa límite es del orden de 0.001 cm en condiciones de agitación y su experiencia se debe a dos factores hidrodinámico:

- La adhesión del fluido a la superficie de acuerdo al flujo laminar, tal adherencia tiene velocidad cero.
- Debido a la viscosidad del fluido, en la cual la velocidad se incrementa rápidamente de cero en forma lineal con respecto a la distancia superficie.

La interacción entre un sólido y un fluido, por lo tanto, toma lugar alrededor de las siguientes etapas:

1. Difusión de las moléculas reaccionantes a la interfase
2. Adsorción en la interfase
3. Reacción en la interfase
4. Desorción de los productos
5. Difusión de los productos de la interfase

Estas etapas las podemos observar en forma esquemática en la siguiente figura en el caso de una reacción sólido-fluido.

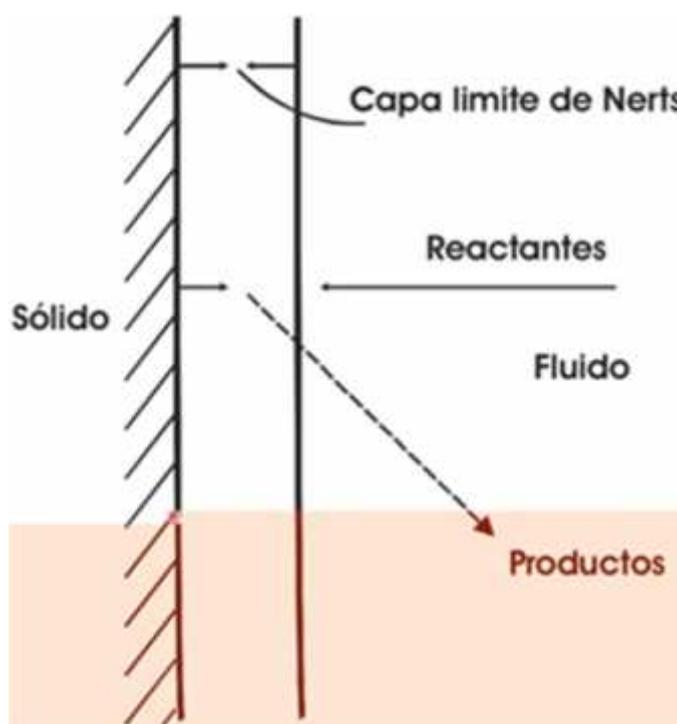


Figura N° 5 : Capa límite sólido – fluido

Una capa límite compuesta por una capa delgada de gas, existe entre un sólido y un gas y entre un líquido y un gas; una capa limitante compuesta de una capa delgada de líquido, existe entre dos líquidos inmiscibles; con el tiempo una capa limitante de sólido existe entre dos sólidos. En el último caso, esta capa está compuesta por el producto de reacción y el espesor se va incrementando progresivamente con el tiempo.

La difusión en la película es el tipo de proceso más común en la metalurgia.

Básicamente la difusión es el transporte debido a la diferencia de concentraciones (existe otro término que es la convección y este consiste en el transporte por acción de la velocidad). El potencial que provoca la difusión es el gradiente de concentraciones dentro de la fase.

La difusión en un fluido es gobernada por la Ley de Fick (1855).

La primera Ley de Fick de difusión es:

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

Donde J es la cantidad de material difundiendo por unidad de tiempo en una dirección perpendicular a un plano de referencia de área unitaria, con la concentración c, la coordenada de posición x (medida perpendicularmente al plano de referencia), y con el coeficiente de difusión D.

En el sistema CGS, D tiene las dimensiones de cm²/seg. Y J en moles/seg*cm² si c se expresa en moles/cm³.

El flujo J puede expresarse también como:

$$J = -A \frac{dn}{dt}$$

Combinando ambas expresiones, se obtiene la expresión general para la primera Ley de Fick.

$$\frac{dn}{dt} = -D A \frac{dc}{dx}$$

Donde dn es la cantidad de una sustancia disuelta que difunde en un tiempo dt alrededor del área de la sección A , en la dirección de altas concentraciones a las zonas de baja concentración y proporcional al gradiente de concentración en la dirección de la difusión $\frac{dc}{dx}$ y el área de sección A . D es el coeficiente de difusión de la sustancia y define la cantidad (gramos o moles) difundida en la unidad de tiempo alrededor de una sección de área 1cm^2 , donde la gradiente de concentración es la unidad.

Los coeficientes de difusión dependen de la naturaleza de la sustancia disuelta en solución, la concentración de las sustancias que difunden y a la temperatura. La difusión toma lugar también en sólidos y obedecen a la Ley de Fick, pero el proceso es mucho menor que en los líquidos y gases.

Como resultado de la existencia de una capa limitante, las reacciones heterogéneas pueden ser controladas por transporte o controladas químicamente o reacciones controladas por una cinética mixta, dependiendo de la etapa más lenta.

2.10. Difusión a través de la capa límite de nerts

La concentración en la interfase es C_i y el espesor de la capa limitante es δ , pudiendo presentarse los tres casos siguientes:

- 1) La velocidad de la reacción química en la interfase es mucho mayor que la velocidad de transporte de los reaccionantes a la interfase, resultando que $C_i = 0$, por lo tanto esta reacción es controlada por el transporte.

$$r_0 = -D A \frac{dC}{dx} = -D A \frac{C_i - C_b}{\delta}$$

- 2) La velocidad de reacción química en la interfase es mucho más lenta que la velocidad de cualquier tipo de transporte y por tal razón determina la velocidad de reacción, generalmente se le llama controlada químicamente, es tan lenta la reacción que no hay gradiente, la concentración es uniforme y lo podemos expresar por la siguiente expresión:

$$r_0 = k_2 C_i^n$$

Donde n es el orden de reacción.

- 3) Ambas velocidades son el mismo orden de magnitud, este proceso es de control mixto, este es el caso general, en este caso un gradiente de concentración es formado a través de la capa límite, pero $C_i \neq 0$:

$$r_0 = k_1 A \sqrt{C_i} = k_2 C_i^n$$

Asumiendo que $n = 1$ tenemos que:

$$k_1 A \sqrt{C_i} = k_2 C_i$$

Despejando C_i tenemos:

$$C_i = \frac{k_1^2}{k_2} C$$

Sustituyendo el valor de C_i en la ecuación de velocidad, obtenemos:

$$r_0 = k_1 A \sqrt{C_i} = k_1 A \sqrt{\frac{k_1^2}{k_2} C}$$

$$r_0 = \frac{k_1^2 A}{\sqrt{k_2}} C$$

$$r_0 = k_1 A \sqrt{\frac{k_1^2}{k_2} C}$$

Donde

Si $K_1 \ll K_2$ tenemos que $K \propto K_1 \frac{D}{u}$

Por lo tanto el proceso es controlado por el transporte.

Si $K_1 \gg K_2$ el proceso es controlado químicamente.

2.11. Factores que afectan en la cinética de reacción

2.11.1. Efecto de la velocidad del fluido.

El incremento de la velocidad de agitación en una reacción sólido-líquido, tiende a incrementarse algunas veces la velocidad de disolución, el cual se expresa mediante la siguiente ecuación.

$$r_0 \propto \frac{D}{u} AC$$

El espesor de la capa limitante disminuye con el incremento de la velocidad de agitación, determinando que la velocidad de disolución también se incremente. Puede ser expresado como una función de la velocidad de agitación como sigue:

$$r_0 \text{ de disolución } \propto f(u) \text{ rpm}^n$$

Donde n , puede ser determinado mediante regresión de potencia, graficando en un papel log-log, la velocidad vs la velocidad de agitación se obtiene una línea recta con una pendiente n .

Un proceso controlado químicamente es independiente de la velocidad de agitación.

2.11.2. Efecto de la temperatura.

Un proceso controlado por transporte es caracterizado por que no depende mucho de la temperatura, en cambio un proceso controlado químicamente depende fuertemente de la temperatura, la razón es que los coeficientes de

difusión son linealmente dependientes de la temperatura de acuerdo a la ecuación de Stokes-Einstein.

$$D \propto \frac{R T}{N 2 f r n}$$

En cambio, las constantes de velocidad química son exponencialmente dependientes de la temperatura.

$$k \propto k_0 e^{-E_a/RT}$$

Es decir, si la temperatura se duplica el coeficiente de difusión D se duplica, en cambio la constante de velocidad química k se incrementa cientos de veces; es por esta razón que la energía de activación de un proceso controlado por transporte es caracterizada por que se presenta en el rango de 1-3 Kcal/mol. Para un proceso controlado químicamente es usualmente una energía de activación de > 10 Kcal/mol y en un proceso con un control mixto se tiene una energía de activación entre 5-8 Kcal/mol.

En el caso de reacciones sólido-sólido, la situación es diferente, donde los coeficientes de difusión varían exponencialmente con la temperatura de acuerdo a:

$$D \propto D_0 e^{-E_a/RT}$$

Por lo tanto, se necesita una alta energía de activación, del orden de 200-400 Kcal/mol, energías que caracterizan tales procesos.

Un proceso puede cambiar de un mecanismo controlado químicamente a baja temperatura a un mecanismo controlado por transporte a alta temperatura.

2.12. Modelamiento cinético para la lixiviación del mineral de manganeso

El modelo del núcleo sin reaccionar para el control por reacción química en reacciones heterogéneas se expresa la velocidad de reacción en la superficie del mineral mediante una ecuación cinética de primer orden (Yoplac, 2009):

$$N_A |_s = -C_s K' \tag{2.1}$$

$$N_A |_s = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} \tag{2.2}$$

Igualando las ecuaciones (2.1) y (2.2) se tiene:

$$\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = -C_s K' \tag{2.3}$$

Expresando la ecuación (2.3) en términos de número de moles sin reaccionar es:

$$\frac{dn}{dt} = -A C_s K' \tag{2.4}$$

Donde:

A : es el área superficial (cm^2)

C_s : es la concentración en la superficie (mol/cm^3).

K' : es la constante de velocidad de reacción para la superficie expresado en cm/s .

n : es el número de moles remanentes en el núcleo sin reaccionar (mol).

t : es el tiempo (s).

Para el caso de una partícula de mineral forma geométrica esférica, la ecuación (2.4) se expresa como:

$$\frac{dn}{dt} = -4\pi r^2 C_s K' \tag{2.5}$$

El número total de moles n , en la esfera sin reaccionar es:

$$n = \frac{\text{Volumen esfera}}{\text{Volumen molar}}$$

$$n = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{V}$$

$$n = \frac{4\pi r^3}{3V} \tag{2.6}$$

Donde:

V : es el volumen molar $\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$

Diferenciando la ecuación (2.6) n con respecto al tiempo se tiene:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{4\pi r^2}{V} \frac{dr}{dt} \tag{2.7}$$

Igualando las ecuaciones (2.7) y (2.5) se obtiene:

$$\frac{4\pi r^2}{V} \frac{dr}{dt} = -C_s K r$$

$$\frac{dr}{r} = -\frac{C_s V K}{4\pi} \frac{dt}{r^2} \tag{2.8}$$

Por definición la conversión fraccional se escribe como:

$$X_A = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \tag{2.9}$$

Donde:

m_0 : masa inicial

m_t : masa final

X_A : conversión de A

La densidad se define como:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Donde:

ρ : densidad de partícula sólida.

m : masa de sólido

V : volumen de esfera $V = \frac{4}{3}\pi r^3$

Despejando $m = V \rho$, de donde la masa de una partícula de una esfera será:

$$m_0 = \rho \frac{4}{3}\pi r_0^3 \dots \tag{2.10}$$

$$m_f = \rho \frac{4}{3}\pi r_f^3 \dots \tag{2.11}$$

Reemplazando las ecuaciones (2.10) y (2.11) en la ecuación (2.9) se tiene:

$$\epsilon_A = \frac{\rho \frac{4}{3}\pi r_0^3 \dots \rho \frac{4}{3}\pi r_f^3 \dots}{\rho \frac{4}{3}\pi r_0^3 \dots}$$

Simplificando y despejando

$$\begin{aligned} \epsilon_A &= \frac{\rho r_0^3 \rho r_f^3}{\rho r_0^3} \\ \epsilon_A &= \rho r_f^3 \\ \epsilon_A &= \rho r_f^3 \end{aligned} \tag{2.12}$$

$$\frac{r}{r_0} X_A Z \epsilon_A$$

$$\frac{r}{r_0} X_A f_A Z \epsilon_A A^{1/3}$$

$$r X_A f_A Z \epsilon_A A^{1/3} \tag{2.13}$$

Diferenciando la ecuación (2.12) con respecto al tiempo, tenemos:

$$\frac{d\epsilon_A}{dt} X_A Z \frac{3r^2}{r_0^3} \frac{dr}{dt} \tag{2.14}$$

Expresando en términos de X_A , reemplazando la ecuación (2.13) en (2.14)

se obtiene:

$$\frac{d\epsilon_A}{dt} X_A Z \frac{3}{r_0^3} f_A Z \epsilon_A A^{1/3} \frac{dr}{dt}$$

$$\frac{d\epsilon_A}{dt} X_A Z \frac{3}{r_0} f_A Z \epsilon_A A^{2/3} \frac{dr}{dt} \tag{2.15}$$

Reemplazando la ecuación (2.8) en la ecuación (2.15) tenemos:

$$\frac{dX_A}{dt} X_A Z \frac{3}{r_0} f_A Z X_A A^{2/3} f_A C_s V K$$

$$\frac{1}{3} \frac{dX_A}{dt} X_A \frac{C_s V K}{r_0} f_A Z X_A A^{2/3} \tag{2.16}$$

Denominaremos K a los términos que contiene las constantes como:

$$K X \frac{C_s V K}{r_0}$$

La K viene a ser la constante de velocidad de reacción expresada en (s^{-1}), por lo que la ecuación diferencial (2.16) se escribe en la forma:

$$\frac{1}{3} \frac{dX_A}{dt} X K f_A Z X_A A^{2/3}$$

$$\frac{1}{3} dX_A = K \sqrt{X_A} dt \quad (2.17)$$

Para resolver la ecuación diferencial (2.17) integramos utilizando las condiciones de límite:

$$X_A = 0, \quad t = 0$$

$$X_A = X_A, \quad t = t$$

Después de integrar y reemplazar las condiciones de límite se llega a obtener la siguiente expresión final:

$$1 - \sqrt{X_A} = \sqrt{X_A} - \sqrt{X_A} + Kt \quad (2.18)$$

Donde:

K : Es la constante de velocidad de reacción.

2.13. Marco conceptual

Lixiviación

Es la disolución de mineral con agente lixivante como el ácido sulfúrico. Consiste en la extracción sólido líquido es una operación para separar los constituyentes solubles de un sólido inerte con un solvente.

Ácido Sulfúrico

El ácido sulfúrico es diprótico, se disocia en 2 partes donde la primera parte se comporta como un ácido fuerte y la segunda parte se comporta como un ácido débil. Líquido corrosivo soluble en agua, reacciona generando calor.

Cinética de Lixiviación

Es la velocidad de disolución de minerales de manganeso.

Agente Reductor

Es la sustancia que se oxida y actúa como agente que reduce minerales de manganeso durante la lixiviación de minerales.

Cinética Química

La cinética química trata del estudio de la velocidad, considerando todos los factores que influyen sobre ella y explicando la causa de la magnitud de esa velocidad de reacción.

Pirolusita

Es el mineral de manganeso que esta como óxido de manganeso.

Reacción Homogénea

Todas las sustancias reaccionantes se encuentran en una sola fase gaseosa, líquida o sólida.

Reacción Heterogénea

Una reacción es heterogénea si tiene lugar en dos o más fases, así como la reacción de un mineral en fase sólido-líquido.

Velocidad de Reacción

Se define como la variación del número de moles n , de un componente con respecto al tiempo, por unidad de volumen de reacción, es decir:

$$\text{Velocidad} \propto \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} \propto \text{Función } f(A, B, C, \dots, \text{Temperatura})$$

$$\text{Velocidad (i)} \propto \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} \propto \frac{\text{Moles de "i" formados}}{(\text{unidad de volumen}) \times (\text{tiempo})}$$

Orden de reacción

El orden de reacción con respecto a una especie en particular, es el valor numérico de la potencia a la cual la concentración es elevada, por lo tanto describe la relación experimental entre la velocidad de reacción y la concentración de dicha especie. El orden total de una reacción es la suma de los exponentes, es decir si:

$$Z \frac{dC_A}{dt} = K C_A^r C_B^s C^x$$

Entonces el orden total es $r + s + x$.

El orden de una reacción está esencialmente determinado por la correspondencia o ajuste óptimo entre una ecuación de velocidad y los datos experimentales. Se desprende de lo anterior, que no existe necesariamente una conexión entre el orden cinético y la estequiometría de una reacción.

Constante de Velocidad (K)

Es la constante de proporcionalidad o velocidad específica de reacción a temperatura y concentración de catalizador constante. Cuando hay efectos de superficie, K será función del área de dicha superficie.

Ecuación de Velocidad

Es la representación matemática de la ley de velocidad en función de las concentraciones de todos los reaccionantes:

$$Z \frac{dC_A}{dt} = f(C_A, C_B, C_C) A$$

Conversión

Es la fracción convertida y se define como:

$$X_A = \frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0}} = 1 - \frac{C_A}{C_{A_0}}$$

Mecanismo de reacción

Entendemos por mecanismo el proceso detallado por medio del cual los reaccionantes se transforman en productos.

Reacciones de superficie

Es la reacción que ocurre en la superficie de un sólido donde la velocidad de reacción es directamente proporcional a la superficie y concentración de lixivante.

2.14. Hipótesis

2.14.1 Hipótesis general

La cinética de lixiviación de minerales de manganeso utilizando solución de ácido sulfúrico y agente reductor de mazorca de maíz y trigo logra extraer manganeso con altos porcentajes de rendimiento.

2.14.2. Hipótesis Específica

- La solución de ácido sulfúrico en presencia de mazorca de maíz y trigo disuelve minerales de manganeso.
- A mayor temperatura la cinética de reacción es favorable.
- A mayor tiempo de lixiviación es mayor la disolución de mineral de manganeso.
- El modelo cinético permite obtener la constante cinética.

III. MATERIALES Y METODOS

3.1. Equipos, Materiales y Reactivos

Materiales.

- Balanza analítica
- Equipo colorímetro portátil DR/ 890 HACH
- Equipo agitador mecánico
- pH-metro
- Estufa
- Baño María
- Bureta digital
- Termómetro
- Frascos de vidrio de 50 ml
- Vasos de precipitados de 50, 100 y 150 ml
- Fiolas de 100 ml
- Embudo de vidrio
- Papel filtro
- Pipeta de 5 ml
- Espátula
- Cocinilla y malla de asbesto
- Pinzas

Reactivos e Insumos

- Mineral de manganeso
- Ácido sulfúrico
- Mazorca de maíz

- Mazorca de trigo
- Meta peryodato de potasio
- Ácido ortofosfórico
- Agua destilada

3.2. Toma de muestra y preparación física del mineral

La toma de muestras se realizó de la Mina Laykakota Puno. Para lo cual se utilizó herramientas como pico y pala.

La preparación física del mineral consistió en las operaciones de chancado y molienda hasta obtener una muestra representativa.

3.3. Preparación física del agente reductor

Se procede con la compra, selección y secado de la mazorca de maíz y la mazorca de trigo. Llevar a molienda ambos productos, obteniendo en polvo la mazorca del maíz y el trigo blando seleccionado por las características del mayor contenido de almidón.

3.4. Análisis de mineral de manganeso

El análisis del mineral de manganeso se realizará por el método de oxidación con metaperyodato de potasio.

1. Pesar 10 g de mineral molido a malla fina (malla -200) y transferir en vaso precipitado de 250 mL, mezclar el mineral con agente reductor, luego agregar 10 ml de solución de ácido sulfúrico.
2. Calentar a 80°C durante 10 min para la digestión completa de la muestra
3. Filtrar la muestra digestada en papel filtro

4. De la solución filtrada tomar 0,5 mL de muestra y aforar a 100 mL con agua destilada
5. Tomar una alícuota de 2 mL en vaso precipitado de 50 mL
6. Agregar 3 mL de ácido ortofosfórico concentrado
7. Añadir 100 mg de metaperyodato de potasio
8. Calentar a ebullición durante 5 minutos
9. Enfriar la solución
10. Enfriar y transferir la solución en fiola de 100 ml y aforar
11. Calibrar el espectrofotómetro con agua bidestilada y lecturar en absorbancia a una longitud de onda de 525 nm.
12. Realizar los cálculos correspondientes.

3.5. Cinética de Lixiviación de Manganeso

Se prepara la muestra y los reactivos para llevar a cabo la cinética de lixiviación que a continuación de detalla:

1. Primero se realiza el montaje de equipo de agitación mecánica en el laboratorio para la lixiviación por agitación del mineral de manganeso.
2. Se pesa 10 g de mineral molido a malla -200 según ASTM y se transfiere en el vaso precipitado de 250 mL, luego agregar 3 g de agente reductor trigo o maíz y mezclar con el mineral.
3. Se prepara 100 mL de solución de ácido sulfúrico 1,9 M y luego se agrega sobre la solución la mezcla de mineral de manganeso y agente reductor.
4. Se inicia la lixiviación por agitación a 200 rpm para el tiempo $t = 0$ durante el proceso de lixiviación se toman alícuotas de 2 mL de solución lixiviada a diferentes tiempos como 5; 10; 20; 40; 60 y 80

minutos respectivamente. Se analiza el manganeso en los lixiviados por el método de HACH de cada muestra tomada.

5. Terminado el tiempo de lixiviación se filtra la pulpa, lavando los sólidos con agua destilada y luego se seca los sólidos. Los residuos de sólido obtenidos quedan como cenizas.

3.6. Variables

VARIABLE INDEPENDIENTE (VI)

Concentración del ácido sulfúrico: El ácido sulfúrico es un reactivo lixivante que disuelve el mineral manganeso.

Temperatura de lixiviación: El mineral de manganeso se disuelve a altas temperaturas (70-80°C).

Tiempo de lixiviación: La extracción de manganeso depende del tiempo de lixiviación.

VARIABLE DEPENDIENTE (VD)

- Porcentaje de extracción de manganeso

VARIABLES INTERVINIENTES

- Granulometría del mineral
- Concentración de mazorca de maíz
- Concentración de mazorca de trigo
- Velocidad de agitación

Tabla N° 1 : Operacionalización de variables

VARIABLE	INDICADORES	INDICES
VI	- Concentración de ácido sulfúrico - Temperatura - Tiempo	g/l °C min
VD	- Extracción de Mn	% de rendimiento

3.7. Diseño Experimental y Factores

El diseño factorial 2^3 , considera tres factores cada uno de ellos a dos niveles, contiene ocho combinaciones de niveles de factores, tres efectos principales (X_1 , X_2 y X_3), tres interacciones de dos factores (X_1X_2 , X_1X_3 y X_2X_3) y una interacción de tres factores ($X_1X_2X_3$), además con tres réplicas en el punto central.

Elaborar una ecuación estadística – matemática que permita controlar la disolución de manganeso en función de las variables más importantes. En el presente estudio se elabora un Diseño Factorial 2^n donde “n” es igual a 3 variables independientes y “2” significa 2 niveles mínimo y máximo. En la lixiviación de minerales de manganeso se ha considerado las variables independientes siguientes:

1. Concentración de ácido sulfúrico
2. Temperatura
3. Tiempo

Tabla N° 2 : Niveles máximos y mínimos

Código	Factor	Unidad	Mínimo	Máximo
A	Concentración de ácido sulfúrico	M	1	2
B	Temperatura	°C	60	80
C	Tiempo	min	40	80

Fuente: Elaboración propia en base a niveles máximos y mínimos.

El rango de concentración de ácido sulfúrico para la lixiviación acida de mineral de manganeso se ha experimentado entre 1 y 2M, tomando en cuenta las referencias bibliográficas y experiencias de laboratorio a nivel de planta piloto con proyección industrial. Del mismo modo el rango de temperatura de 60 y 80°C se determinaron de las experiencias en laboratorio como se indica en los antecedentes del trabajo de investigación. Se estima este rango de temperatura de 60°C para dar lugar a la hidrolisis del almidón para la obtención de glucosa a partir de la mazorca de maíz y trigo como agente reductor en el proceso de lixiviación por agitación.

Y se ha considerado para el tiempo el rango de 40 y 80 min según referencia bibliográfica.

Tabla N° 3 : Matriz de diseño factorial

N°	X1	X2	X3	X1X2	X1X3	X2X3	X1X2X3	Recuperación
1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	Y1
2	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	Y2
3	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	Y3
4	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	Y4
5	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	Y5
6	+1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	Y6
7	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	Y7
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	Y8
9	0	0	0	0	0	0	0	Y9
10	0	0	0	0	0	0	0	Y10
11	0	0	0	0	0	0	0	Y11

Fuente: Elaboración propia en base a diseño factorial 2³.

Ecuación de regresión: El modelo de la ecuación es:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_1X_2 + b_5X_1X_3 + b_6X_2X_3 + b_7X_1X_2X_3$$

Donde:

Y = Variable respuesta

X₁ = Concentración de ácido sulfúrico

X₂ = Temperatura

X₃ = Tiempo

b₀, b₁, b₂, b₃, b₄, b₅, b₆ y b₇ coeficientes de correlación lineal.

3.8. Modelo de núcleo sin reaccionar y ecuación cinética

El uso del modelo de núcleo sin reaccionar es cuando la reacción se produce exclusivamente primero en la superficie exterior de la partícula del mineral, después la zona de reacción se desplaza hacia el interior del sólido inerte al que denominamos ceniza. De este modo, durante la reacción existirá un núcleo de material sin reaccionar, cuyo tamaño disminuye a medida que transcurre la reacción de lixiviación. Por lo tanto, existe un núcleo sin reaccionar que va disminuyendo.

Este modelo representa con mayor aproximación al comportamiento real de la lixiviación del mineral de manganeso.

El modelo cinético elegido es para la lixiviación sin productos de reacción sólidos, es decir no se forman productos sólidos sobre la superficie de la partícula. La reacción de lixiviación es de primer orden, cuya ecuación obtenida fue expresada como:

$$1 - X_A = Kt$$

Donde:

X_A : es la conversión fraccional en el sólido

t : es el tiempo de lixiviación

K : es la constante de velocidad de reacción expresada en s^{-1}

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Lixiviación de minerales de manganeso

4.1.1. Condiciones de operación

- Peso de mineral : 10 g
- Ley de manganeso : 7,15%
- Cantidad de manganeso : 0,715 g
- Lixivante : Ácido sulfúrico
- Mazorca de maíz y mazorca de trigo : 3g (agente reductor)
- Granulometría : Malla -200
- Volumen de agua : 100 ml
- Velocidad de agitación : 200 rpm
- Temperatura de lixiviación : 80°C
- Tiempo de lixiviación : 80 min

4.1.2. Preparación de 100 ml de solución de H₂SO₄ 1,9 M

- Peso molecular de ácido sulfúrico : 98 g/mol
- Densidad del ácido sulfúrico : 1,84 g/cm³
- Porcentaje de pureza : 98%

$$W = N \cdot PE \cdot V$$

Donde:

W = Peso de soluto

N = Normalidad

PE = Peso equivalente

V = Volumen de la solución

Reemplazando valores en la fórmula se obtiene:

$$W = \frac{1,9 \text{ m}}{l} * \frac{98 \text{ g}}{m} * 0,1l$$

$$W = 18,62 \text{ g}$$

$$D = \frac{m}{V}$$

$$V = \frac{m}{D}$$

$$V = \frac{18,62 \text{ g}}{\frac{1,8 \text{ g}}{m} * 0,98}$$

$$V = 10,3 \text{ m}$$

4.2. Efecto de agente reductor en la lixiviación de manganeso

Tabla N° 4 : Efecto de agente reductor mazorca de trigo en la lixiviación de manganeso a temperatura de 80°C

Concentración de H ₂ SO ₄ (M)	Cantidad de mazorca (g)	% de Recuperación de Mn
1,9	2	93,21
1,9	3	97,14
1,9	4	97,36

Fuente: Elaboración propia a base de resultados del proceso de lixiviación

4.3. Cinética de lixiviación de mineral de manganeso utilizando agente reductor mazorca de maíz

Tabla N° 5 : Cálculo de la concentración de manganeso en la muestra lixiviada

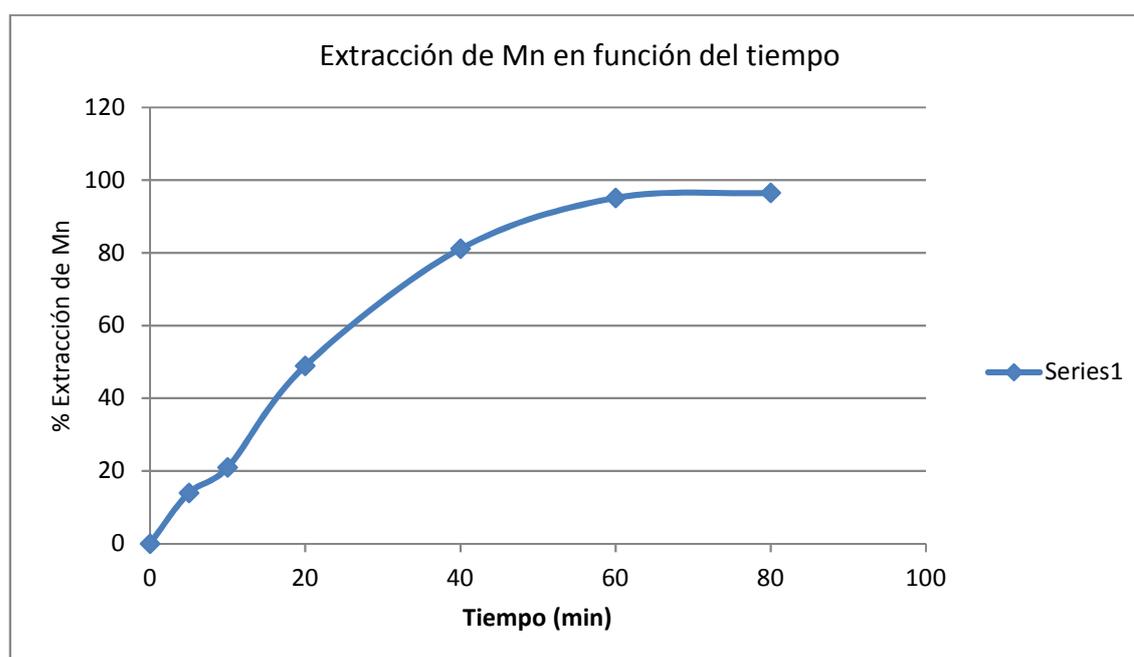
Tiempo (min)	Lectura equipo Mn (mg/l)	Factor de dilución	Concentración de Mn en muestra (mg/l)	Concentración de Mn en muestra (g/l)
0	0	0	0	0
5	0,1	10000	1000	1,0
10	0,15	10000	1500	1,5
20	0,35	10000	3500	3,5
40	0,58	10000	5800	5,8
60	0,68	10000	6800	6,8
80	0,69	10000	6900	6,9

Fuente: Elaboración propia en base a análisis químico

Tabla N° 6 : Cálculo de porcentaje de extracción de manganeso

Tiempo (min)	Concentración de Mn en muestra (g/l)	Volumen de lixiviado (ml)	Mn (g)	% Extracción de Mn
0	0	100	0	0
5	1,0	100	0,10	13,99
10	1,5	100	0,15	20,98
20	3,5	100	0,35	48,95
40	5,8	100	0,58	81,12
60	6,8	100	0,68	95,10
80	6,9	100	0,69	96,50

Fuente: Elaboración propia en base a resultados de análisis

**Figura N° 6 : Cinética de extracción de manganeso en función del tiempo.**

En la Figura N° 6, se muestra el porcentaje de extracción de manganeso en función del tiempo utilizando una solución de ácido sulfúrico 1,9 M y como agente reductor mazorca de maíz a temperatura de 80°C. La recuperación máxima

alcanzada es de 96,50% de Mn, según el gráfico el tiempo de lixiviación es de 80 min.

Tabla N° 7 : Cálculo de conversión fraccional para lixiviación con mazorca de maíz

Tiempo (min)	X_A	$1 - (1-X_A)^{1/3}$
0	0	0,6667
5	0,1399	0,7133
10	0,2098	0,7366
20	0,4895	0,8298
40	0,8112	0,9371
60	0,9510	0,9837
80	0,9650	0,9883

Fuente: Elaboración propia en base a resultados de análisis

$$X_A = \frac{m_0 - m_f}{m_0}$$

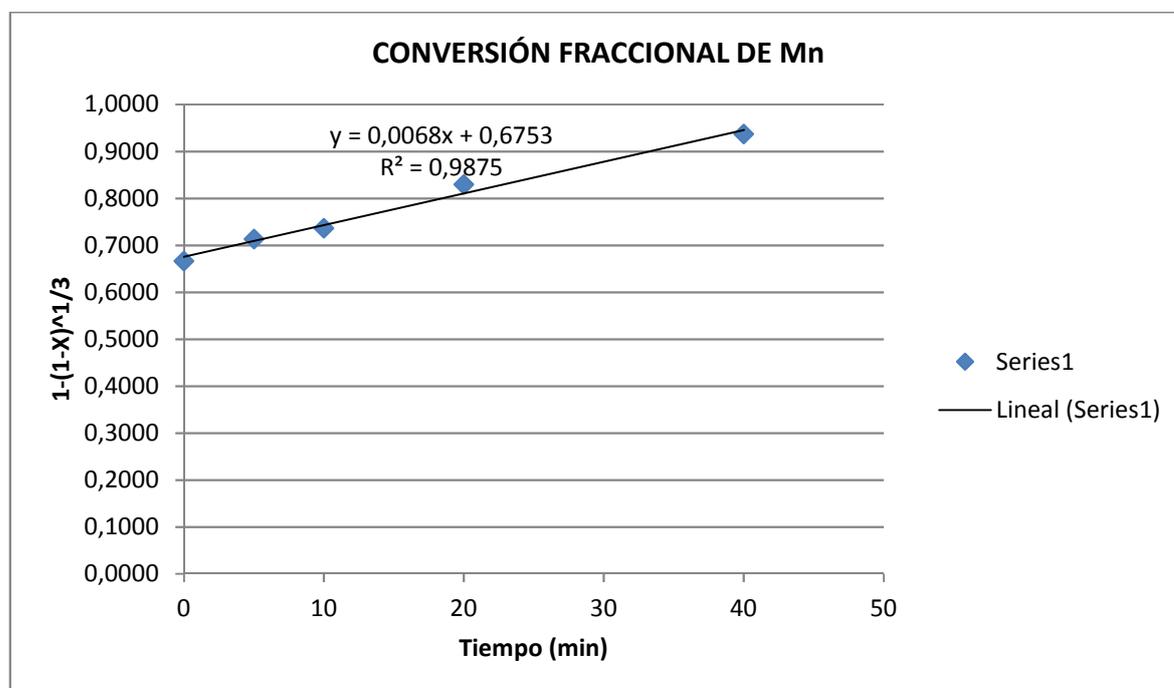


Figura N° 7 : Gráfico de modelo cinético: $1-(1-X)^{1/3}$ en función de tiempo

En la Figura N° 7, se muestra el ajuste del modelo del núcleo sin reaccionar para la conversión de manganeso. Al ajustar el modelo cinético $1-(1-X_A)^{1/3}$ con resultados experimentales en función del tiempo, se obtiene una ecuación lineal como $Y=0,6753 + 0,0068X$, de donde deducimos que la pendiente de la ecuación es la constante de velocidad de reacción K es $6,8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

El valor de R^2 es mayor a 0,95, lo que nos indica estadísticamente que la ecuación ajustada es totalmente lineal y confiable.

4.4. Cinética de lixiviación de mineral de manganeso utilizando agente reductor mazorca de trigo

Tabla N° 8 : Cálculo de la concentración de manganeso en la muestra lixiviada utilizando mazorca de trigo

Tiempo (min)	Lectura equipo Mn (mg/l)	Factor de dilución	Concentración de Mn en muestra (mg/l)	Concentración de Mn en muestra (g/l)
0	0	0	0	0
5	0,11	10000	1100	1,1
10	0,21	10000	2100	2,1
20	0,37	10000	3700	3,7
40	0,59	10000	5900	5,9
60	0,70	10000	7000	7,0
80	0,70	10000	7000	7,0

Fuente: Elaboración propia en base a análisis químico

Tabla N° 9 : Cálculo de porcentaje de extracción de manganeso utilizando mazorca de trigo

Tiempo (min)	Concentración de Mn en muestra (g/l)	Volumen de lixiviado (ml)	Mn (g)	% Extracción de Mn
0	0	100	0	0
5	1,1	100	0,11	15,38
10	2,1	100	0,21	29,37
20	3,7	100	0,37	51,75
40	5,9	100	0,59	82,52
60	7,0	100	0,70	97,90
80	7,0	100	0,70	97,90

Fuente: Elaboración propia en base a cálculos de porcentaje de extracción

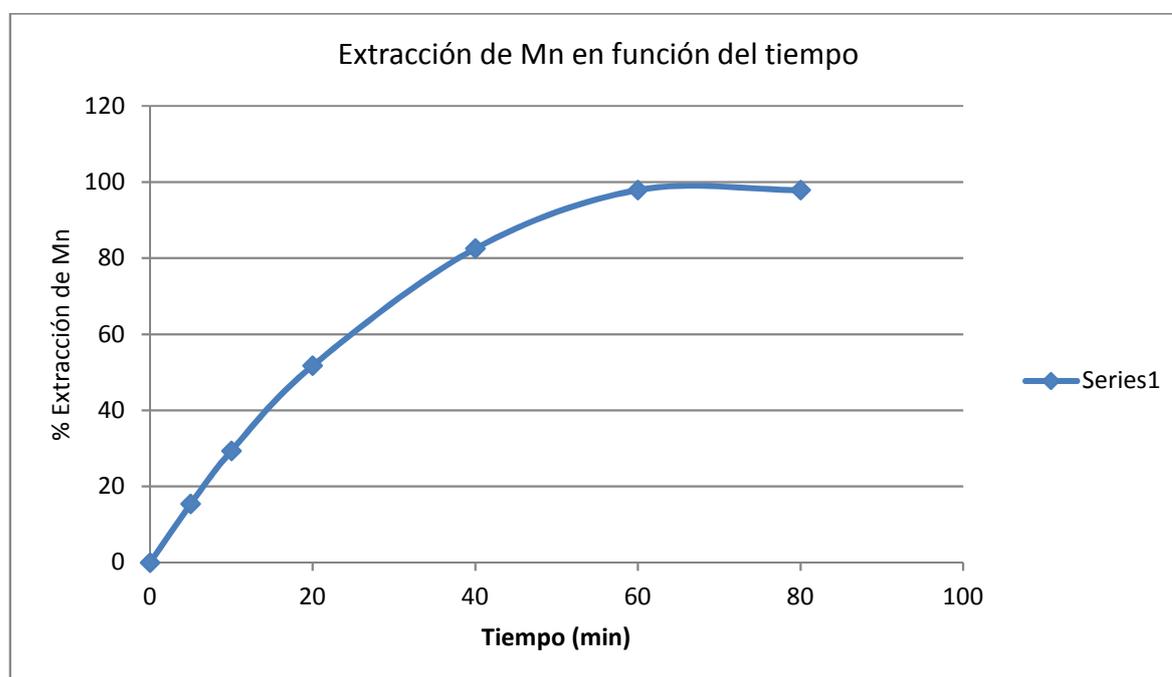


Figura N° 8 : Cinética de lixiviación de manganeso utilizando mazorca de trigo en función del tiempo.

En la Figura N° 8, se muestra la cinética de extracción de manganeso con solución de ácido sulfúrico 1,9 M; utilizando como agente reductor mazorca de trigo a temperatura de 80°C. La recuperación máxima alcanzada es de 97,90% de Mn, según el gráfico el tiempo de lixiviación es de 60 min.

Tabla N° 10 : Cálculo de conversión fraccional para lixiviación con mazorca de trigo

Tiempo (min)	X_A	$1 - (1-X_A)^{1/3}$
0	0	0,6667
5	0,1538	0,7179
10	0,2937	0,7646
20	0,5175	0,8392
40	0,8252	0,9417
60	0,9790	0,9930
80	0,9790	0,9930

Fuente: Elaboración propia en base a conversión fraccional calculada

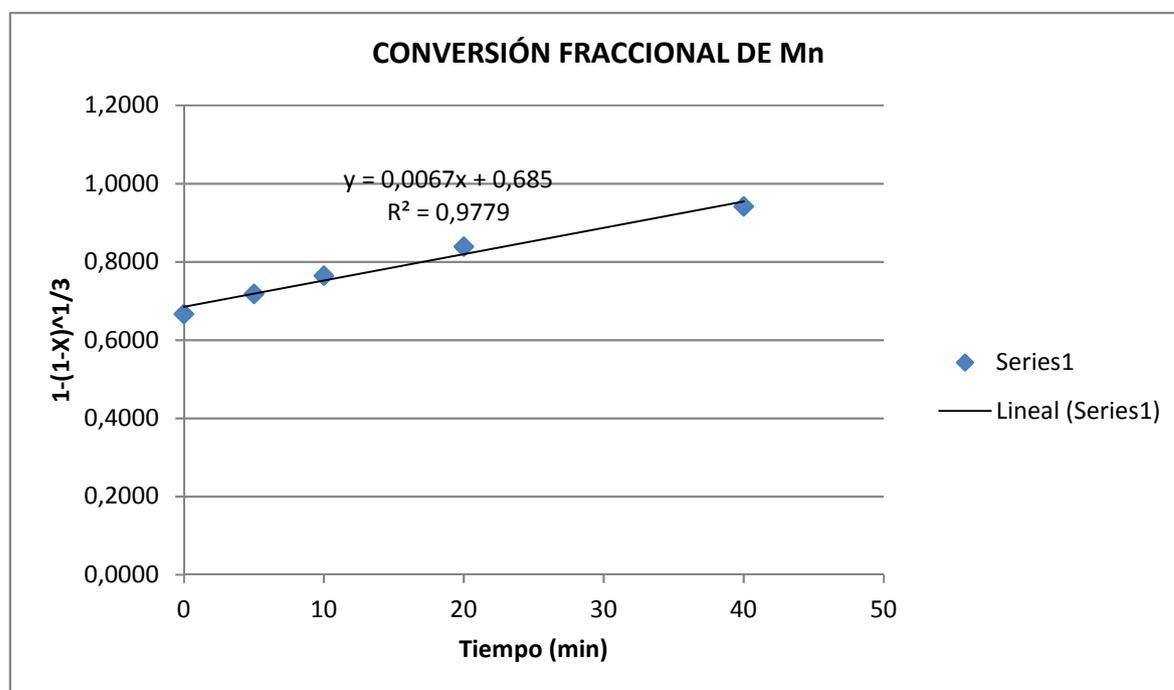


Figura N° 9 : Gráfico de ajuste de modelo cinético: $1-(1-X)^{1/3}$ en función de tiempo

En la Figura N° 9, se muestra el ajuste del modelo del núcleo sin reaccionar para la conversión de manganeso. Al ajustar el modelo cinético $1-(1-X_A)^{1/3}$ con resultados experimentales en función del tiempo, se obtiene una ecuación lineal como $Y=0,685 + 0,0067X$, de donde deducimos que la pendiente de la ecuación es la constante de velocidad de reacción K es $6,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

El valor de R^2 es mayor a 0,95, lo que nos indica estadísticamente que la ecuación ajustada es totalmente lineal, es decir tiene un grado de confiabilidad de 97,79%.

4.5. Diseño Experimental

Tabla N° 11 : Diseño experimental codificado

N° Ensayo	X ₁ (H ₂ SO ₄)	X ₂ (Temperatura)	X ₃ (Tiempo)	Y % Mn
1	-1	-1	-1	Y1
2	1	-1	-1	Y2
3	-1	1	-1	Y3
4	1	1	-1	Y4
5	-1	-1	1	Y5
6	1	-1	1	Y6
7	-1	1	1	Y7
8	1	1	1	Y8
9	0	0	0	Y9
10	0	0	0	Y10
11	0	0	0	Y11

Fuente: Elaboración propia de acuerdo el diseño experimental

Tabla N° 12 : Diseño decodificado

N° Ensayo	X ₁ (H ₂ SO ₄)	X ₂ (Temperatura)	X ₃ (Tiempo)	Y (%Mn)
1	1	60	40	Y1
2	2	60	40	Y2
3	1	80	40	Y3
4	2	80	40	Y4
5	1	60	80	Y5
6	2	60	80	Y6
7	1	80	80	Y7
8	2	80	80	Y8
9	1,5	70	60	Y9
10	1,5	70	60	Y10
11	1,5	70	60	Y11

Fuente: Elaboración propia en base a diseño decodificado

4.6. Resultados de la prueba de Lixiviación de Manganeso

Tabla N° 13 : Resultados de análisis y cálculo de la concentración de manganeso con agente reductor trigo

N° Ensayo	Lectura equipo (mg/l)	Factor de dilución	Concentración de Mn en muestra (mg/l)	Concentración de Mn en muestra (g/l)
1	0,3	10000	3000	3,0
2	0,5	10000	5000	5,0
3	0,40	10000	4000	4,0
4	0,49	10000	4900	4,9
5	0,32	10000	3200	3,2
6	0,66	10000	6600	6,6
7	0,62	10000	6200	6,2
8	0,68	10000	6800	6,8
9	0,50	10000	5000	5,0
10	0,49	10000	4900	4,9
11	0,48	10000	4800	4,8

Fuente: Elaboración propia en base a resultados de análisis

Tabla Nº 14 : Cálculo del porcentaje de extracción de manganeso con agente reductor trigo

Nº Ensayo	Concentración de Mn en muestra (g/l)	Volumen lixiviado(ml)	Mn (g)	% Extracción de Mn
1	3,0	100	0,3	41,96
2	5,0	100	0,5	69,93
3	4,0	100	0,4	55,94
4	4,9	100	0,49	68,53
5	3,2	100	0,32	44,76
6	6,6	100	0,66	92,31
7	6,2	100	0,62	86,71
8	6,8	100	0,68	95,10
9	5,0	100	0,50	69,93
10	4,9	100	0,49	68,53
11	4,8	100	0,48	67,13

Fuente: Elaboración propia en base a resultados de análisis

Tabla Nº 15 : Diseño decodificado y resultados obtenidos con agente reductor trigo

Nº Ensayo	X ₁	X ₂	X ₃	Y
1	1	60	40	41,96
2	2	60	40	69,93
3	1	80	40	55,94
4	2	80	40	68,53
5	1	60	80	44,76
6	2	60	80	92,31
7	1	80	80	86,71
8	2	80	80	95,10
9	1,5	70	60	69,93
10	1,5	70	60	68,53
11	1,5	70	60	67,13

Fuente: Elaboración propia en base a resultados obtenidos

4.7. Análisis de Varianza

Tabla Nº 16 : Análisis de varianza para extracción de manganeso con agente reductor trigo

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:ácido sulfúrico	1164.03	1	1164.03	61.04	0.0014
B:Temperatura	410.698	1	410.698	21.54	0.0097
C:Tiempo	851.194	1	851.194	44.64	0.0026
AB	371.826	1	371.826	19.50	0.0115
AC	29.568	1	29.568	1.55	0.2810
BC	129.283	1	129.283	6.78	0.0598
Error total	76.2765	4	19.0691		
Total (corr.)	3032.88	10			

Fuente: Resultados de variabilidad estimados por programa STATGRAPHICS

R-cuadrado= 97.485 porciento

R-cuadrado (ajustado por g.l.) = 93.7125 porciento

Error estándar del est. = 4.36682

Error absoluto medio = 2.47421

Estadístico Durbin-Watson = 3.05792 (P=0.9614)

Autocorrelación residual de Lag 1 = -0.623733

La tabla 16 ANOVA particiona la variabilidad de extracción de manganeso en partes separadas para cada uno de los efectos. Entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 4 efectos tienen una valor-P menor que 0.05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0%.

El estadístico R-Cuadrado indica que el modelo, así ajustado, explica 97.485% de la variabilidad en extracción de manganeso. El estadístico R-cuadrado ajustado, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 93.7125%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 4.36682. El error medio absoluto (MAE) de 2.47421 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si haya alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo. Puesto que el valor-P es mayor que 5.0%, no hay indicación de autocorrelación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5.0%.

Tabla Nº 17 : Efectos estimados para extracción de manganeso (%) con agente reductor trigo

<i>Efecto</i>	<i>Estimado</i>	<i>Error Estd.</i>	<i>V.I.F.</i>
promedio	69.1664	1.31665	
A:ácido sulfúrico	24.125	3.08781	1.0
B:Temperatura	14.33	3.08781	1.0
C:Tiempo	20.63	3.08781	1.0
AB	-13.635	3.08781	1.0
AC	3.845	3.08781	1.0
BC	8.04	3.08781	1.0

Fuente: Resultados de variabilidad estimados por programa STATGRAPHICS

La tabla 17 muestra las estimaciones para cada uno de los efectos estimados y las interacciones. También se muestra el error estándar de cada uno de estos efectos, el cual mide su error de muestreo. Notese también que el factor de

inflación de varianza (V.I.F.) más grande, es igual a 1.0. Para un diseño perfectamente ortogonal, todos los factores serían igual a 1. Factores de 10 o más normalmente se interpretan como indicativos de confusión seria entre los efectos.

4.8. Estimación de efectos y modelo matemático

Tabla Nº 18 : Coeficiente de regresión para extracción de manganeso con agente reductor trigo

<i>Coeficiente</i>	<i>Estimado</i>
Constante	-89.5661
A:ácido sulfúrico	108.035
B:Temperatura	1.55575
C:Tiempo	-1.17963
AB	-1.3635
AC	0.19225
BC	0.0201

Fuente: Resultados estimados por programa STATGRAPHICS

La ecuación de regresión que se ha ajustado a los datos. La ecuación del modelo ajustado es:

$$\begin{aligned} \% \text{ Extracción de Manganeso} = & -89.5661 + 108.035*[\text{ácido sulfúrico}] + \\ & 1.55575*Temperatura - 1.17963*Tiempo - 1.3635*[\text{ácido sulfúrico}]*Temperatura \\ & + 0.19225*[\text{ácido sulfúrico}]*Tiempo + 0.0201*Temperatura*Tiempo \end{aligned}$$

4.9. Optimización de respuesta

Optimizar Respuesta

Meta: maximizar Extracción de Manganeso

Valor óptimo = 97.8339

Tabla N° 19 : Variables óptimas de la lixiviación de manganeso con agente reductor trigo

<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo</i>
Ácido sulfúrico	1.0	2.0	2.0
Temperatura	60.0	80.0	80.0
Tiempo	40.0	80.0	80.0

Fuente: Resultados óptimos estimados por programa STATGRAPHICS

La tabla 19 muestra la combinación de los niveles de los factores, la cual maximiza el % de extracción de manganeso con agente reductor trigo. También muestra la combinación de factores a la cual se alcanza el óptimo. La máxima optimización alcanzada en la extracción de manganeso es 97,8339 %. Así mismo muestra las variables óptimas de concentración de ácido sulfúrico 2 M; temperatura de lixiviación 80°C y tiempo de lixiviación 80 min.

4.10. Diagrama de Pareto

El diagrama de Pareto nos permite visualizar las variables significativas, poco significativas y no significativas tanto los efectos puros e interacciones de acuerdo a los resultados de análisis de varianza.

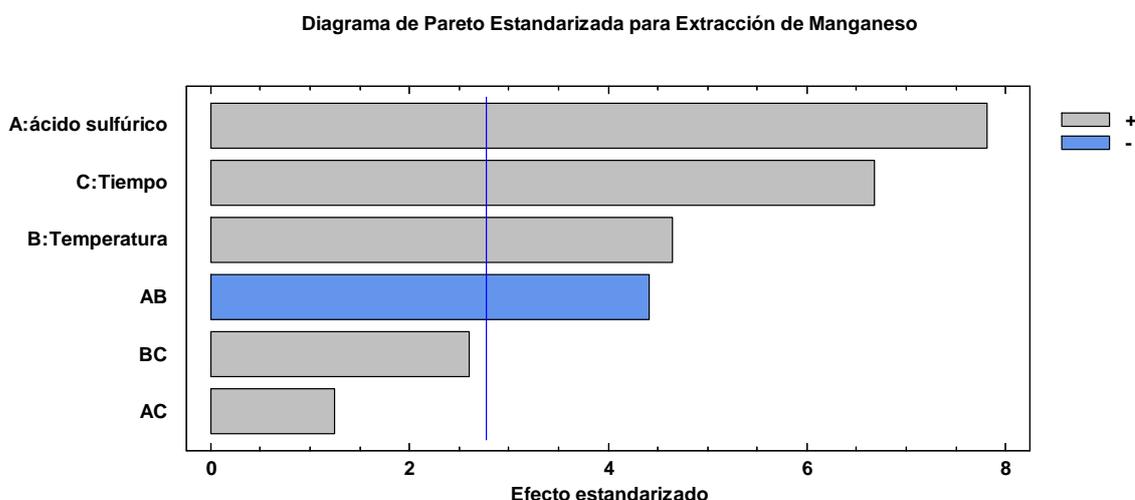


Figura N° 10 : Diagrama de Pareto

El diagrama de Pareto de la figura 4.5 nos muestra los efectos de los factores en la extracción de manganeso. El factor puro A (concentración de ácido sulfúrico) es la variable más significativa. Seguido del factor puro C (tiempo), y el de menor efecto el factor puro B (temperatura). La interacción AB muestra mayor efecto significativo seguido de la interacción BC y la interacción AC tiene efecto insignificante en la extracción de manganeso con agente reductor trigo.

Gráfica de Efectos Principales para Extracción de Manganeso

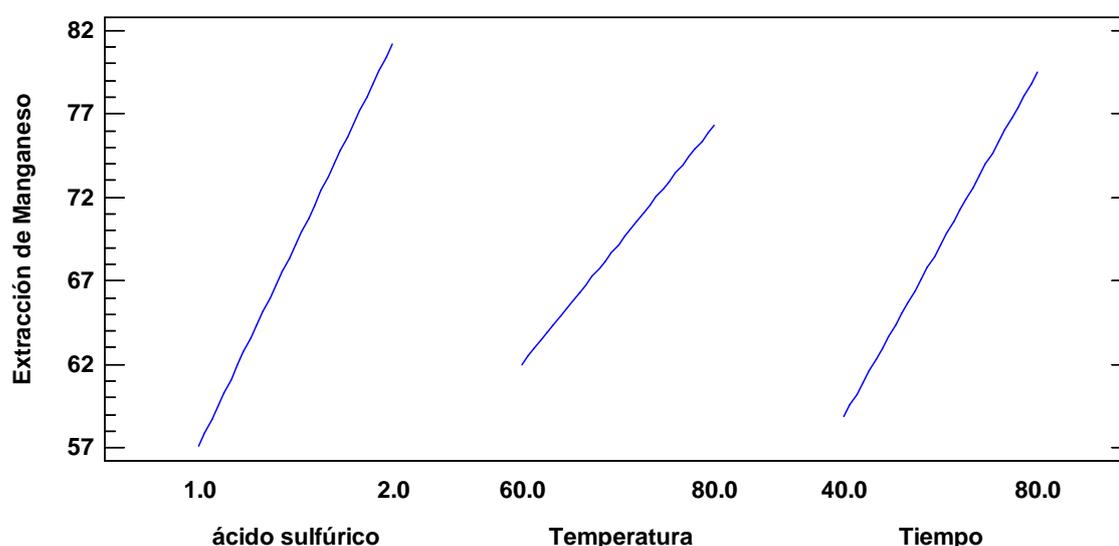


Figura N° 11 : Efectos principales para la extracción de manganeso

En la Figura N° 11, nos indica los efectos principales de concentración de ácido sulfúrico, temperatura y tiempo de lixiviación. Las variables tienen pendientes positivas lo que nos indican que al aumentar concentración de ácido sulfúrico, temperatura y tiempo se incrementan rápidamente el porcentaje de extracción de manganeso con agente reductor trigo.

4.11. Superficie de respuesta

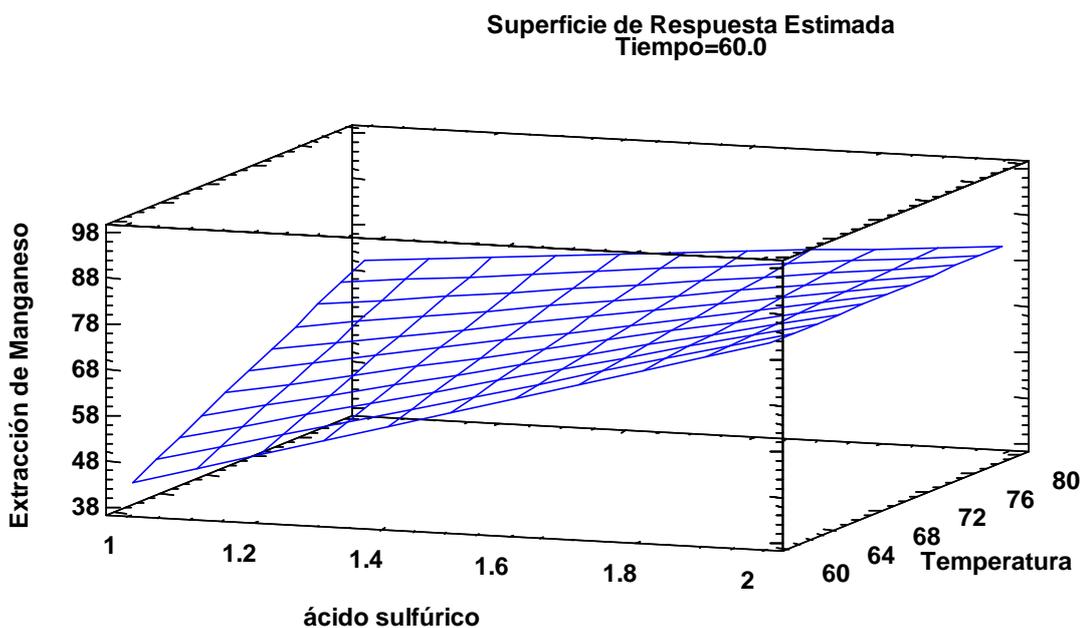


Figura N° 12 : Superficie de respuesta estimada para extracción de manganeso.

La Figura N° 12, nos muestra la superficie de respuesta para extracción de manganeso con agente reductor trigo. La recuperación de manganeso es aproximadamente el 97% en función de concentración de ácido sulfúrico y temperatura. El tiempo de extracción considerado fue de 60 min.

Gráfica de Interacción para Extracción de Manganeso

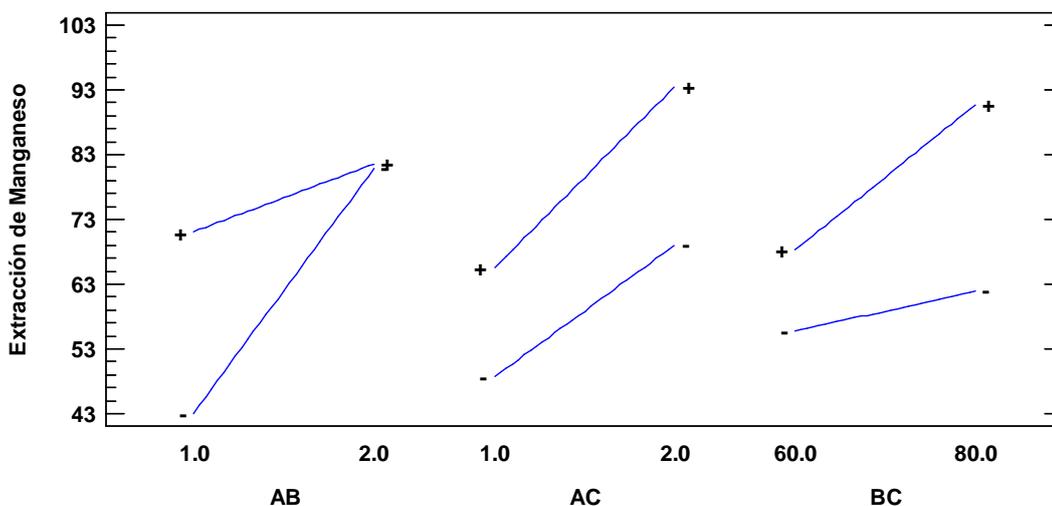


Figura N° 13 : Gráfica de interacciones

4.12. Comparación y discusión de resultados en la extracción de manganeso

- El uso de mazorca de trigo en la lixiviación del mineral de manganeso en solución de ácido sulfúrico permite recuperar al 97%, llevada a cabo a temperatura de 80°C durante 60 min. Comparando con la lixiviación de mineral utilizando mazorca de maíz que fue de 94,8% de Mn bajo las mismas condiciones de operación con mazorca de trigo (XikeTian et al., 2010).
- El uso de mazorca de trigo en la lixiviación del mineral de manganeso permite recuperar al 97%, bajo las condiciones arriba indicada. Comparando la con lixiviación de mineral utilizando residuos de té fue de 99,8% de Mn (QingTang et al., 2014).
- Se investigó la extracción de manganeso a partir de minerales de óxido de manganeso de bajo grado utilizando CaS derivados de CaSO_4 como reductor. Las tasas de lixiviación de 96,47% para Mn y 19,24% para Fe se obtuvieron en las condiciones optimizadas: velocidad de agitación de 300 rpm, temperatura de reducción de 95°C durante 2,0 h en el proceso de reducción y la concentración de H_2SO_4 1,5 mol/L, temperatura de lixiviación de 80°C (Chang-xin et al, 2015).
- Los resultados nos indican que la recuperación de manganeso mediante el uso de agente reductor mazorca de trigo, es comparable con resultados de otras investigaciones realizadas.

V. CONCLUSIONES

- La cinética de lixiviación de minerales de manganeso en soluciones ácidas utilizando agente reductor de mazorca de maíz ha permitido disolver y extraer manganeso al 96,50 % y con mazorca de trigo al 97,90% de Mn.
- La concentración de ácido sulfúrico óptimo en la lixiviación del mineral de manganeso es de 2 M.
- La temperatura óptima en la cinética de lixiviación de minerales de manganeso fue de 80° C.
- El tiempo de lixiviación óptima en la extracción de manganeso es de 60 min, según la gráfica de la cinética de lixiviación.
- El modelo cinético obtenido para la lixiviación de minerales de manganeso es:
 $1-(1-X_A)^{1/3} = Kt$.
- La constante cinética obtenida de la lixiviación del mineral de manganeso utilizando mazorca de maíz es $K=6,8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ y la constante cinética utilizando mazorca de trigo es $K=6,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.
- El modelo matemático que permite optimizar el proceso de extracción de manganeso con solución de ácido sulfúrico y agente reductor mazorca de trigo es:

$$\begin{aligned} \% \text{ Extracción de Manganeso} = & -89.5661 + 108.035 * [\text{ácido sulfúrico}] + \\ & 1.55575 * \text{Temperatura} - 1.17963 * \text{Tiempo} - 1.3635 * [\text{ácido} \\ & \text{sulfúrico}] * \text{Temperatura} + 0.19225 * [\text{ácido sulfúrico}] * \text{Tiempo} + \\ & 0.0201 * \text{Temperatura} * \text{Tiempo}. \end{aligned}$$

VI. RECOMENDACIONES

-) Estudiar la cinética de lixiviación de manganeso con almidón de papa y de oca.
-) Estudiar la influencia de los diferentes factores como la temperatura, velocidad de agitación y la presencia de impurezas en la lixiviación de manganeso con mazorca de trigo.
-) Caracterizar los lixiviados de manganeso mediante técnicas de espectroscopía de emisión atómica, a fin de conocer la concentración de impurezas en la ganga.
-) Realizar procesos de concentración y purificación de manganeso por intercambio iónico.
-) Realizar procesos de purificación de manganeso mediante cristalización.
-) Realizar la lixiviación de manganeso con mazorca de trigo a escala de planta piloto.
-) Realizar la evaluación económica en el proceso del lixiviado de manganeso utilizando como agente reductor mazorca de trigo a escala de planta piloto.
-) Realizar la evaluación ambiental para estimar la contaminación ambiental que puede provocar el proceso de lixiviación de manganeso con mazorca de trigo a gran escala.

VII. REFERENCIAS

1. Bird R, Stewart E, Lightfoot N. Fenómenos de Transporte. México: Reverté S.A.; 1995.
2. Cáceres A. Hidrometalurgia y Electrometalurgia. Universidad de Atacama – Chile; 2007.
3. Carrasco V. Transferencia de Cantidad de movimiento, Calor y Masa. Lima-Perú: San Marcos; 2005. Pp. 449-452.
Chang-xin LI, Hong ZHONG, Shuai WANG, Jian-rong XUE, Fang-fang WU, Zhen-yu ZHANG (2015). Manganese extraction by reduction-acid leaching from low-grade manganese oxide ores using CaS as reductant. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 25, 1677-1684.
4. Comisión de Fomento Minero. Análisis de minerales. Lima-Perú: 5ta. Edición 1977.
Carberry J. Ingeniería de las Reacciones Químicas y Catalíticas. Buenos Aires: Ed. Géminis S.R.L.; 1980.
5. Denbigh, K, Turner, J. Introducción a la Teoría de los Reactores Químicos. México: Ed. 1ra. Ed. Limusa; 1990.
Fogler H. Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas. México: Ed. Prentice-Hall; 2001.
6. Geankoplis C. Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias. México: Continental S.A.; 1998.
7. Gupta C. Mukherjee T. Hidrometalurgia in Extraction Processes. SCIENCE BOOKS; 1990.

8. Haung H, Twidwel L, Miller J. Hidrometalurgia Tomo II. Lima – Perú: San Marcos; 1986. pp 160-162.
Levenspiel O. Ingeniería de las Reacciones Químicas. España: Reverte S.A.; 1981.
9. Lovera D. Falcón C. Modelamiento Matemático en los Procesos de Lixiviación de Minerales de Cobre; 2005.
Lagowski J. Química Inorgánica Moderna: Barcelona: Reverté S.A.; 1975.
10. Manrique M. José A. Manejo de pilas de lixiviación de oro en minera Yanacocha S.R.L; E.A.P de Ingeniería Metalúrgica, UNMSM-Perú, 2005
11. Nobel Lectures, Chemistry (1901-1921), Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1966.
12. Ramirez M. Oro, Plata y Cobre. Chile: Zig – Zag; 1970.
13. Romero M, Antonio D, Lixiviación de manganeso del concentrado plomo-plata para la producción de sulfato de manganeso. E.A.P. de Ingeniería Metalúrgica. Lima, 2014.
14. Smith J. Ingeniería de la Cinética Química. México: Continental S.A.; 1986.
15. Sohn H. Wadsworth M. Cinética de los procesos de la Metalurgia Extractiva. New York: Ed. Trillas; 1979.
16. Terkel R. Fundamentos de Metalurgia Extractiva. México: Lumusa; 1987.
17. Treybal R. Operación de Transferencia de Masa. México: Mc Graw-Hill; 1981.

18. XikeTian, XiaoxiaWen, Chao Yang, YujunLiang, Zhengbang Pi, Yanxin Wang (2010). Reductive leaching of manganese from low-grade manganese dioxide ores using corncob as reductant in sulfuric acid solution. *Hidrometallurgy*, 100, 157-160.
19. Yuanbo Zhang, Zhixiong You, Guanghui Li, Tao Jiang (2013). Manganese extraction by sulfur-based reduction roasting-acid leaching from low-grade manganese oxide ores. *Hydrometallurgy*, 133, 126-132.
20. Yoplac, C. (2009). Amalgamación, lixiviación, adsorción y Desorción de oro. Universidad Nacional de Ingeniería, Lima-Perú.
21. Zegarra W. Lixiviación de Minerales oxidados de cobre; Agosto del 2003.
22. ZhixiongYouGuanghui Li, Yuanbo Zhang, ZhiweiPeng, Tao Jiang (2015). Extraction of manganese form iron rich MnO_2 ores via selective sulfation roasting with SO_2 followed by water leaching. *Hidrometallurgy*, 156, 225-231.

ANEXOS

Anexo A : Certificado de Análisis de Laboratorio (Resultado de los ensayos realizados en el Laboratorio del MinLab de la muestra lixiviada de Manganeso.

Anexo B : Fotografía de los Insumos para realizar la cinética de lixiviación luego de la preparación física del mineral

Anexo C : Fotografía del Pesado de mineral y mazorca de trigo

Anexo D : Fotografía del Montaje experimental para realizar el proceso de lixiviación del manganeso en disolución de ácido sulfúrico con agente reductor mazorca de trigo

Anexo E : Fotografía Iniciando proceso de digestión de la muestra luego de haber verificado agitación, temperatura y el tiempo para la reacción química

Anexo F : Fotografía donde Se filtra la solución, se toma alícuotas de acuerdo al tiempo de reacción determinado

Anexo G : Fotografía mostrando la finalizacion del proceso de lixiviación

Anexo H : Fotografía de la solución filtrada y aforada a 100ml, se toma alicuota de 2 ml y se le agrega acido ortofosofórico 3ml y metaperyodato de sodio 100mg, se calienta 5 min y se observa un cambio en la coloración de transparente a violeta.

Se vuelve a aforar para su lectura final en el espectofotómetro.

Anexo I : Fotografía de Lectura en el espectofotómetro de la solución obtenida del proceso de lixiviación.



MINLAB
EXPERTOS EN LABORATORIO

INFORME DE ENSAYO Nº GQ17010

<p>CLIENTE: Srta Rosaluz Argote Parades Nro de Orden: GQ17010 Atención: Srta Rosaluz Argote Parades Referencia: Muestras ingresadas con fecha 22/02/2017 Fecha de Recepción de Muestras: 22 de febrero del 2018 Fecha de Reporte de Resultados: 27 de febrero del 2018 Número de Muestras Recibidas: 1 Tipo de Muestras: Solucion Características y Condiciones: Muestras codificada por el cliente</p>	
--	--

Item	Código de Minlab	Código del Cliente	Elemento Unidad	Mn mg/L	Fe mg/L
1	GQ17010001	40 min/60 °c		2000	10785
2	GQ17010002	60 min/70 °c		3025	19485
3	GQ17010003	80 min/80 °c		2356	14245
4	GQ17010004	80 min		6195	30690
5	GQ17010005	CL-Mn 1		3145	16905



MINLAB
EXPERTOS EN LABORATORIO

Elemento	Método
Mn, Fe	Mn, Fe. Lectura por Absorción Atómica
Unidades	
mg/L	miligramos por Litro



Ing. Martín Rivadeneyra Avarca
Jefatura de Laboratorio - Minlab

Los análisis se han realizado en los laboratorios de MINLAB S.R.L. Situ en el Jr. España N°931 - La Perla - Callao. Los resultados de los ensayos pertenecen sólo a las muestras enviadas y no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas del producto o como certificado del sistema de control de la calidad de la entidad que lo produce. Los certificados de análisis tendrán un tiempo de permanencia de hasta 5 meses desde la recepción, mientras que de los resultados gruesos será de 1 mes. Pasados el dicho lapso de tiempo, serán desechados.

Este Informe de Ensayo no podrá ser reproducido, excepto en su totalidad, sin la autorización escrita de Minlab S.R.L.
 Jr. España 931 La Perla - Callao - Perú Telfs. (51-1) 420-5935 457-6369 420-5280 457-5173 420-4933 457-6301 Fax: 457-5815
 Rpc 01-9-8913-4386 Gerencia de Operaciones - Rpc 01-9-8913-4388 Gerencia de Marketing
 E-mail: servicioalcliente@minlab.com.pe www.minlab.com.pe

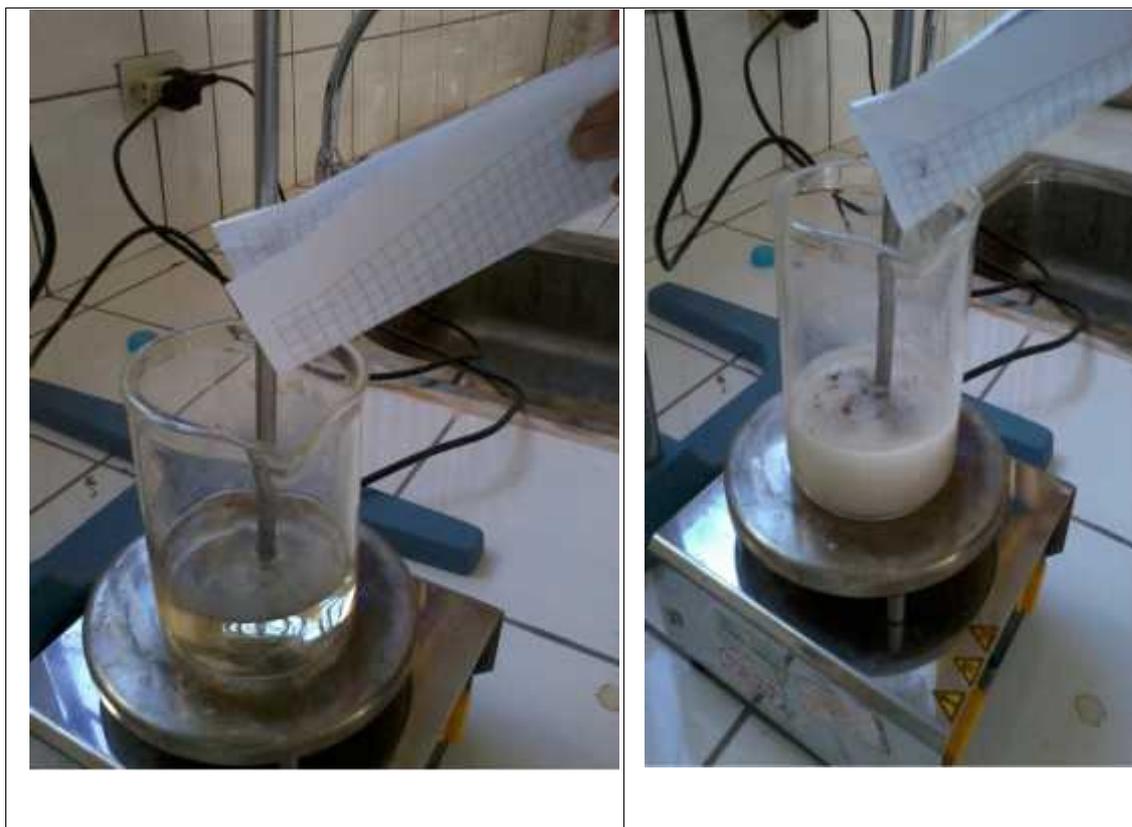
Anexo A : Certificado de Análisis de Laboratorio (Resultado de los ensayos realizados en el Laboratorio del MinLab de la muestra lixiviada de Manganeso.



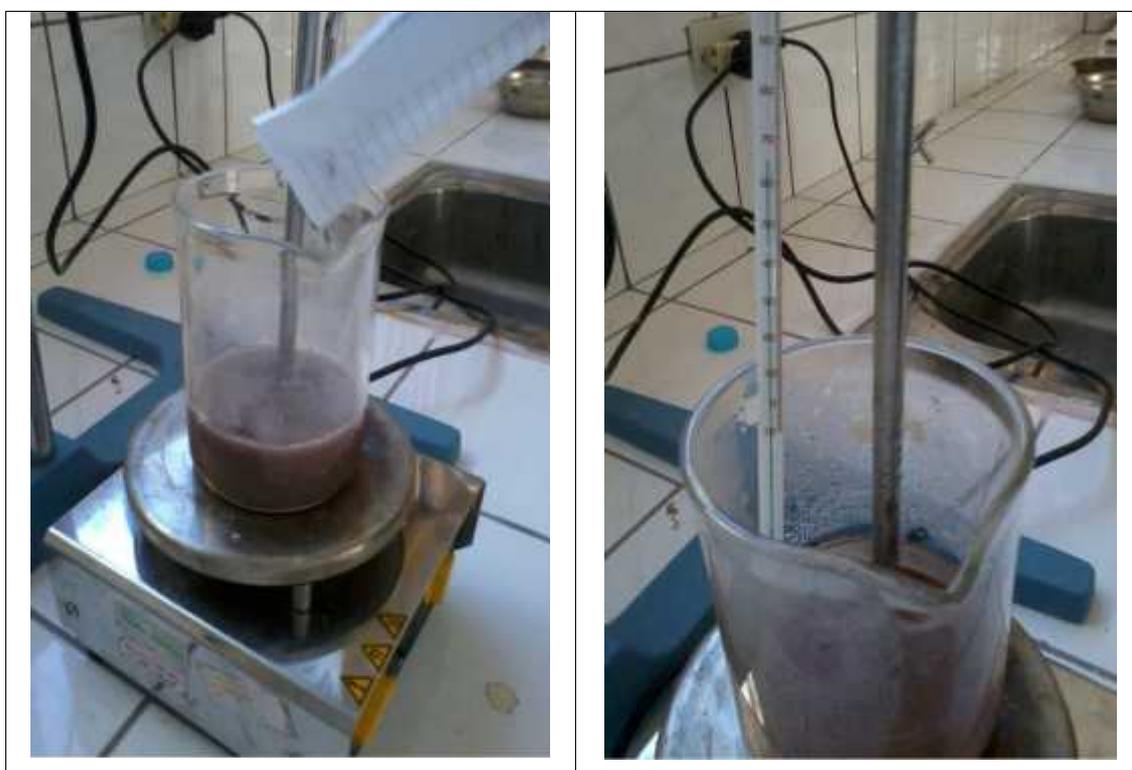
Anexo B : Fotografía de los Insumos para realizar la cinética de lixiviación luego de la preparación física del mineral



Anexo C : Fotografía del Pesado de mineral y mazorca de trigo



Anexo D : Fotografía del Montaje experimental para realizar el proceso de lixiviación del manganeso en disolución de ácido sulfúrico con agente reductor mazorca de trigo



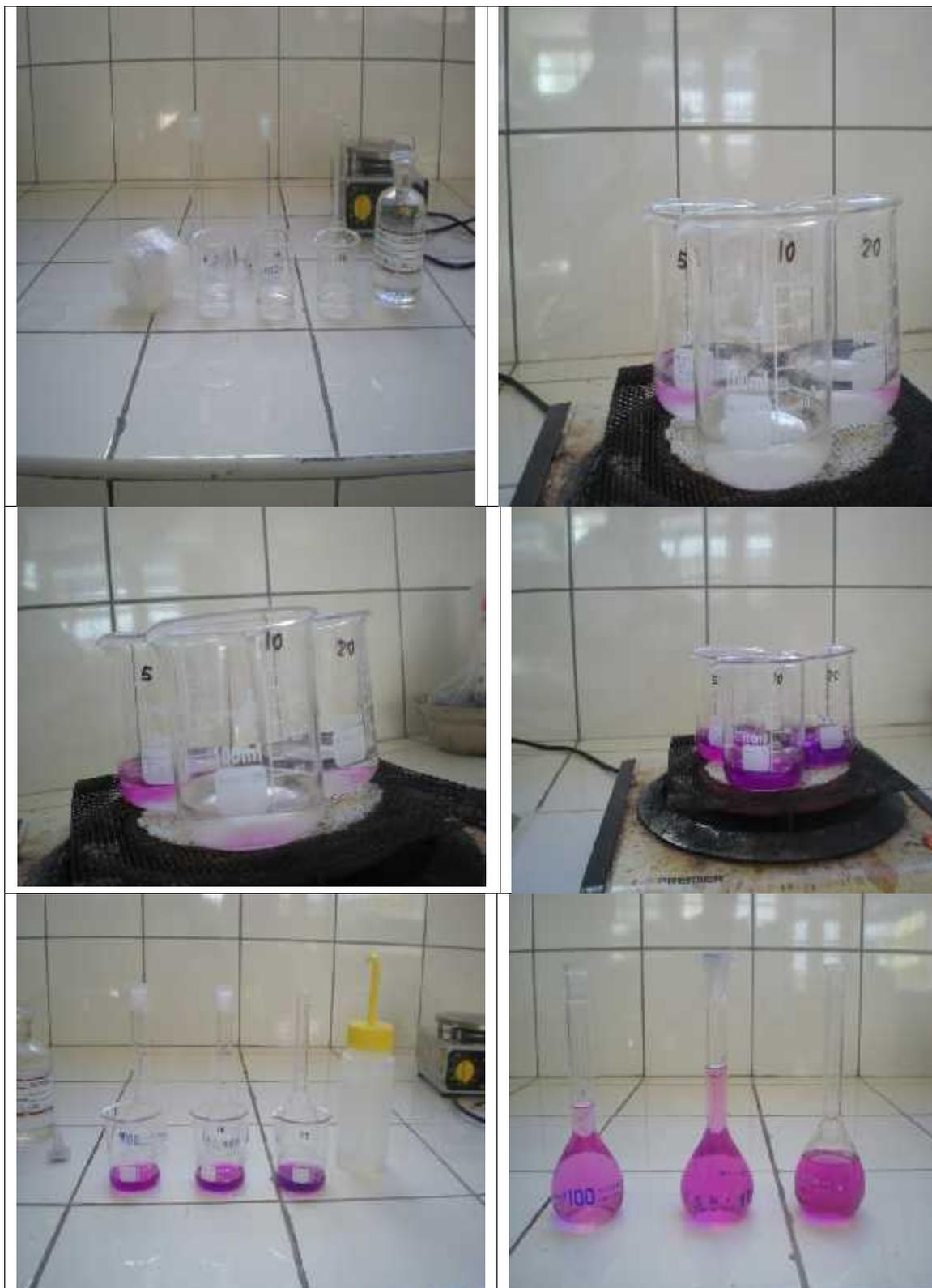
Anexo E : Fotografía Iniciando proceso de digestión de la muestra luego de haber verificado agitación, temperatura y el tiempo para la reacción química



Anexo F : Fotografía donde Se filtra la solución, se toma alícuotas de acuerdo al tiempo de reacción determinado



Anexo G : Fotografía mostrando la finalización del proceso de lixiviación



Anexo H : Fotografía de la solución filtrada y aforada a 100ml, se toma alicuota de 2 ml y se le agrega ácido ortofosfórico 3ml y metaperiodato de sodio 100mg, se calienta 5 min y se observa un cambio en la coloración de transparente a violeta.

Se vuelve a aforar para su lectura final en el espectrofotómetro.



Anexo I : Fotografía de Lectura en el espectrofotómetro de la solución obtenida del proceso de lixiviación.