

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRES
FACULTAD DE INGENIERÍA
Carrera de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales



PROYECTO DE GRADO
LIXIVIACIÓN DIRECTA A PRESIÓN ATMOSFÉRICA DE
MINERAL CONCENTRADO DE ZINC

Presentado por:
Javier Sergio Quispe Usnayo

Tutor:
Horacio Rafael Cortez Condori, Ph.D.

Proyecto de Grado Presentado para Optar al Título Académico de
INGENIERO METALURGICO

Noviembre, 2020
La Paz – Bolivia



**UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS
FACULTAD DE INGENIERIA**



LA FACULTAD DE INGENIERIA DE LA UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS AUTORIZA EL USO DE LA INFORMACIÓN CONTENIDA EN ESTE DOCUMENTO SI LOS PROPÓSITOS SON ESTRICTAMENTE ACADÉMICOS.

LICENCIA DE USO

El usuario está autorizado a:

- a) Visualizar el documento mediante el uso de un ordenador o dispositivo móvil.
- b) Copiar, almacenar o imprimir si ha de ser de uso exclusivamente personal y privado.
- c) Copiar textualmente parte(s) de su contenido mencionando la fuente y/o haciendo la cita o referencia correspondiente en apego a las normas de redacción e investigación.

El usuario no puede publicar, distribuir o realizar emisión o exhibición alguna de este material, sin la autorización correspondiente.

TODOS LOS DERECHOS RESERVADOS. EL USO NO AUTORIZADO DE LOS CONTENIDOS PUBLICADOS EN ESTE SITIO DERIVARA EN EL INICIO DE ACCIONES LEGALES CONTEMPLADAS EN LA LEY DE DERECHOS DE AUTOR.

DEDICATORIA

Al Padre Celestial por acompañarme en esta carrera hasta llegar a la meta.

A mis padres, Mario Quispe y Lorenza Usnayo, por darme esta oportunidad que ellos no tuvieron.

A mis hermanos, Félix y Mery, Raúl, Edil y Lourdes, Edgar y Roxana, por apoyarme a lo largo de toda esta carrera.

A mis sobrinos, Erick, Rafael, Estrella, David, Nicolás, Michael, Jasiel, Leslie y Wilder, por incentivarme a terminar.

“Pero dame este monte

Y con mis fuerzas lo he de tomar

Cumpliré la promesa yo he sido creado para luchar

No habrá gigante que me haga dudar

Y mi bandera he de alzar”

- Daniel Santoy (Feat. Jesús Adrián Romero), 2006, en “Dame este Monte”

AGRADECIMIENTOS

A mi amigo y asesor, Horacio Cortez, por su apoyo incondicional en la realización de este proyecto.

Al director del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas y de Materiales, Bonifacio Alejo, por abrir las puertas del Instituto para desarrollar este proyecto.

A Alberto Alejo por su colaboración al brindarme el laboratorio de Hidrometalurgia y los equipos en todo el desarrollo del proyecto.

A Oscar Calle por abrir las puertas del Laboratorio Químico del Instituto de Investigaciones del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas y de Materiales.

A Victor Aro y sus colaboradores por su ayuda para conseguir el mineral concentrado.

A Eduardo Soliz por su ayuda para obtener los análisis de Difracción de Rayos X y de Fluorescencia de Rayos X de la muestra inicial, además de conseguir uno de los reactivos para las pruebas de lixiviación.

A Jaime Rocha por el préstamo de un flujómetro y todos sus accesorios.

A Jhoselin Contreras por su colaboración para obtener los análisis por Difracción de Rayos X de los residuos sólidos de las pruebas.

A Félix Mamani por su apoyo para conseguir los reactivos para las pruebas de lixiviación.

A Soledad Yanarico por sus sugerencias en el desarrollo del proyecto.

A Nero Rubens por su apoyo para realizar los análisis químicos.

A Rayhan y Eddy por colaborar en las pruebas de 28 horas.

A todos ellos, muchas gracias.

RESUMEN

El presente trabajo trata sobre la comprobación del proceso de lixiviación directa a presión atmosférica de concentrados de zinc en las condiciones atmosféricas del altiplano boliviano.

Las pruebas de lixiviación directa a presión atmosférica fueron realizadas en la ciudad de La Paz con una muestra de concentrado de zinc proveniente de la localidad de Milluni del departamento de La Paz. El concentrado fue caracterizado, determinando su composición mineralógica y su distribución granulométrica, y preparado para las pruebas. Las pruebas de lixiviación fueron realizadas a una temperatura próxima (85°C) a la temperatura de ebullición del agua. Se empleó una solución de composición similar a la del proceso industrial de lixiviación directa a presión atmosférica a la que se inyectó oxígeno para regenerar el agente oxidante. Las pruebas fueron efectuadas en dos partes. En la primera, se determinaron las mejores condiciones de lixiviación mediante un diseño factorial 2^4 sin réplicas en tiempos de 7 horas de lixiviación. Los factores considerados en el diseño fueron: las concentraciones iniciales de zinc (50 y 70 g/L), hierro (II) (7 y 14 g/L), ácido sulfúrico (180 y 198 g/L) y el tamaño de partícula ($-45\ \mu\text{m}$ y $-74\ \mu\text{m}$). En la segunda parte, se comprobó la lixiviación directa a presión atmosférica en un tiempo de 28 horas en las mejores condiciones donde se registró la mayor lixiviación de zinc en la primera parte.

El concentrado de sulfuro de zinc de la localidad de Milluni está compuesto mayoritariamente por marmatita y pirita y, presenta contenidos de cadmio, indio, estaño, plomo y plata. La composición aproximada del concentrado es de 81% de marmatita y 11%

de pirita; la marmatita tiene la siguiente fórmula aproximada: $Zn_{0.86}Fe_{0.14}S$. Asimismo, cerca del 80% del concentrado tiene un tamaño de partícula por debajo de 150 μm , 40% está por debajo de 75 μm y 25% está por debajo de 45 μm . Entonces, el concentrado tiene que ser molido para alcanzar el tamaño de partícula recomendado para el proceso industrial (45 μm). Por otro lado, la concentración inicial de ácido sulfúrico fue la variable que más influyó en la lixiviación directa a presión atmosférica. Esta variable interactuó significativamente con la concentración inicial de zinc y en un menor grado con la concentración inicial de hierro (II). En cambio el tamaño de partícula no influyó en las pruebas de lixiviación. Por consiguiente las mejores condiciones de lixiviación se dieron en los niveles bajos de las concentraciones iniciales de zinc (50 g/L) y hierro (II) (7 g/L) y en el nivel alto de concentración inicial de ácido sulfúrico (198 g/L). Finalmente, en tiempos de lixiviación de 28 horas en las mejores condiciones experimentales se obtuvo extracciones de zinc de: 71.9 y 73.4%, para los dos tamaños de partícula (-45 y -74 μm).

La lixiviación directa a presión atmosférica de concentrados de zinc en las condiciones atmosféricas del altiplano boliviano (ciudad de La Paz) se verifica, pero los grados de extracción de zinc son menores a los alcanzados en los procesos industriales.

ÍNDICE

	Página
Dedicatoria	ii
Agradecimientos	iii
Resumen	iv
Índice General	vi
Índice de Tablas	ix
Índice de Figuras	x
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA CENTRAL	4
1.2 OBJETIVOS	4
1.3 JUSTIFICACIÓN	5
2. TEORIA DE LA LIXIVIACIÓN DIRECTA A PRESIÓN ATMOSFÉRICA DE CONCENTRADOS DE ZINC	7
2.1 COMPOSICIÓN DE LOS CONCENTRADOS DE ZINC	7
2.2 PROCESOS INDUSTRIALES DE PRODUCCIÓN DE ZINC EMPLEANDO MINERALES CONCENTRADOS	8
2.2.1 Procesos Pirometalúrgicos	9
2.2.2 Proceso de Fusión Directa en el Horno Ausmelt	10
2.2.3 Proceso de Tostación-Lixiviación-Electrólisis	11
2.2.4 Procesos de Lixiviación Directa	13
2.3 PROCESO DE LIXIVIACIÓN DIRECTA A PRESIÓN ATMOSFÉRICA DE CONCENTRADOS DE ZINC	15
2.3.1 Reacciones Químicas en el Proceso de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica de Concentrados de Zinc	17
2.3.2 Termodinámica del Proceso de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica de Concentrados de Zinc	18
2.3.3 Cinética del Proceso de Lixiviación Directa a Presión atmosférica de Concentrados de Zinc	20

3.	MATERIALES Y MÉTODOS DE INVESTIGACIÓN	21
3.1	CARACTERIZACIÓN DEL CONCENTRADO DE ZINC	21
3.2	REACTIVOS EMPLEADOS PARA LAS PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN DIRECTA A PRESIÓN ATMOSFÉRICA DE CONCENTRADOS DE ZINC	22
3.3	MATERIALES Y EQUIPOS EMPLEADOS PARA LAS PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN DIRECTA A PRESIÓN ATMOSFÉRICA DE CONCENTRADOS DE ZINC	22
3.3.1	Reactor para las Pruebas de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica de Concentrados de Zinc	23
3.3.2	Material Empleado para la Preparación el Concentrado de Zinc	26
3.3.3	Material Empleado para la Preparación de las Soluciones de Lixiviación	26
3.3.4	Material Empleado para la Separación Sólido-Líquido y el Lavado del Sólido Residual	27
3.4	DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LAS PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN DIRECTA A PRESIÓN ATMOSFÉRICA DE CONCENTRADOS DE ZINC	27
3.4.1	Variables Independientes y Dependientes del Experimento de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica de Concentrados de Zinc	28
3.4.2	Análisis Estadístico del Diseño Factorial 2 ⁴ sin Réplicas	30
3.5	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DE LAS PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN DIRECTA A PRESIÓN ATMOSFÉRICA DE CONCENTRADOS DE ZINC	31
4.	ANÁLISIS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES	35
4.1	CARACTERIZACIÓN DEL CONCENTRADO DE ZINC	35
4.1.1	Contenido Químico del Concentrado de Zinc de la Localidad de Milluni	35
4.1.2	Análisis por Fluorescencia de Rayos X del Concentrado de Zinc de la Localidad de Milluni	36
4.1.3	Análisis por Difracción de Rayos X del Concentrado de Zinc de la Localidad de Milluni	37
4.1.4	Composición Mineralógica del Concentrado de Zinc de la Localidad de Milluni	39
4.1.5	Análisis Granulométrico del Concentrado de Zinc de la Localidad de Milluni	40

4.2	LIXIVIACIÓN DIRECTA A PRESIÓN ATMOSFÉRICA DE CONCENTRADOS DE ZINC	40
4.2.1	Lixiviación Directa a Presión Atmosférica de Concentrados de Zinc de la Localidad de Milluni según el Diseño Factorial 2^4 sin Réplicas	41
4.2.2	Lixiviación Directa a Presión Atmosférica del Concentrado de Zinc de la Localidad de Milluni en Tiempos del Proceso Industrial	54

5. CONCLUSIONES 59

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS Y ANEXOS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 63

ANEXOS 68

A.	Determinación de Zinc en Soluciones Producto de la Lixiviación Directa a Presión Atmosférica de Concentrados de Sulfuro de Zinc por Valoración Complexométrica con AEDT	69
B.	Determinación de Zinc en Concentrados de Sulfuro de Zinc por Valoración Complexométrica con AEDT	71
C.	Composición Mineralógica Aproximada del Concentrado de Zinc de la Localidad de Milluni	73
D.	Balances Metalúrgicos Aproximados de las Pruebas de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica de Concentrados de Zinc de la Localidad de Milluni	75
E.	Resultados del Análisis Químico por el Método Complexométrico con AEDT para Determinar Zinc en las Pruebas de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica	79
F.	Efectos Factoriales y Suma de Cuadrados del Diseño Factorial 2^4 sin Réplicas	81
G.	Datos para Elaborar la Gráfica de Puntuaciones Normales de la Estimación de los Efectos del Diseño Factorial 2^4 sin Réplicas	84
H.	Datos para Elaborar la Gráfica de Puntuaciones Normales de los Residuales del Diseño Factorial 2^4 sin Réplicas	87
I.	Cálculos para el Análisis de Varianza del Diseño Factorial 2^3	91
J.	Datos para Elaborar las Gráficas de los Efectos Principales y las Interacciones Significativas en el Diseño Factorial 2^4 sin Réplicas	95
K.	Cálculo del Grado de Extracción de Zinc y del Grado de Disolución de Hierro para las Pruebas de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica en Tiempos del Proceso Industrial	98
L.	Análisis Químico para las Pruebas de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica en Tiempos del Proceso Industrial	100

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Página
2-1	Composición de Concentrados de Zinc de Empresas que Benefician el Mineral en el País	8
3-1	Reactivos Empleados para las Pruebas de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica de Concentrados de Zinc	22
3-2	Matriz del Diseño Factorial 2^4 para las Pruebas de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica de Concentrados de Zinc	28
3-3	Niveles de los Factores del Diseño Experimental 2^4 de las Pruebas de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica	29
4-1	Extracción de Zinc en las Pruebas de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica	41
4-2	Estimaciones de los Efectos y Suma de Cuadrados del Diseño Factorial 2^4 de las Pruebas de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica de Concentrados de Zinc de la Localidad de Milluni	43
4-3	Análisis de Varianza del Experimento de Lixiviación Directa en A, B y C	45
4-4	Grados de Extracción de Zinc y de Disolución de Hierro en las Pruebas de Lixiviación Directa en Tiempos del Proceso Industrial (28 Horas)	55
4-5	Balance Metalúrgico para la Prueba de Lixiviación Directa para el Tamaño de Partícula Menor a 45 μm en Tiempos del Proceso Industrial (28 Horas)	55
4-6	Balance Metalúrgico para la Prueba de Lixiviación Directa para el Tamaño de Partícula Menor a 74 μm en Tiempos del Proceso Industrial (28 Horas)	56

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
2-1	Esquema General de Producción de Zinc por el Proceso de Tostación-Lixiviación-Electrólisis de Concentrados de Zinc	12
2-2	Esquema General de Producción de Zinc por el Proceso de Lixiviación Directa de Concentrados de Zinc	14
2-3	Esquema del Proceso de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica de Concentrados de Zinc en Contracorriente	16
2-4	Diagramas de Pourbaix en Ambiente Acuoso a 25°C de los Sistemas: (a) Zn-Fe-S-H ₂ O y (b) Fe-S-Zn-H ₂ O (Generado por HSC (2006))	19
2-5	Diagramas de Pourbaix en Ambiente Acuoso a 95°C y 1 mol/kg de los Sistemas: (a) S-H ₂ O a 0.5 mol/kg S; (b) S-Zn-Fe-H ₂ O, (c) Zn-Fe-S-H ₂ O y (d) Fe-Zn-S-H ₂ O a 0.5 mol/kg S, 0.1 mol/kg Zn y 0.1 mol/kg Fe (Generado por HSC(2006)), Henning, 2018).	19
3-1	Esquema del Reactor de para las Pruebas de Lixiviación Directa	24
3-2	Procedimiento Experimental de las Pruebas de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica Iniciales	32
3-3	Procedimiento Experimental de las Pruebas de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica de Mineral Concentrado de Zinc	33
4-1	Espectro de Fluorescencia de Rayos X del Concentrado de Zinc de la Localidad de Milluni	37
4-2	Difractograma de Rayos X del Concentrado de Zinc de la Localidad de Milluni	38
4-3	Distribución Granulométrica del Concentrado de Zinc de la Localidad de Milluni	40
4-4	Extracción de Zinc del Experimento Factorial 2 ⁴ de las Pruebas de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica del Concentrado de Zinc de la Localidad de Milluni	42
4-5	Gráfica de Puntuación Normal de los Efectos de los Factores para el Experimento de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica de Concentrados de Zinc de la Localidad de Milluni	44
4-6	Gráfica de Puntuación Normal de los Residuales de los Resultados de las Pruebas de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica a Presión Atmosférica de Concentrados de Zinc de la Localidad de Milluni	45

4-7	Gráfica del Efecto de la Concentración Inicial de Zinc	47
4-8	Gráfica del Efecto de la Concentración Inicial de Ácido Sulfúrico	48
4-9	Gráfica del Efecto de la Interacción de las Concentraciones Iniciales de Zinc y Ácido Sulfúrico	50
4-10	Gráfica de Contorno de la Extracción de Zinc con la Concentración Inicial de Hierro (II) en el Nivel Bajo (7 g/L)	51
4-11	Gráfica del Efecto de la Interacción de las Concentraciones Iniciales de Hierro (II) y Ácido Sulfúrico	52
4-12	Gráfica de Contorno de la Extracción de Zinc con la Concentración Inicial de Zinc en el Nivel Bajo (50 g/L)	52
4-13	Gráfica del Efecto de la Interacción de las Concentraciones Iniciales de Zinc, Hierro (II) y Ácido Sulfúrico	53
4-14	Gráfica de Contorno de la Extracción de Zinc con la Concentración Inicial de Ácido Sulfúrico en el Nivel Alto (198 g/L)	54
4-15	Difractogramas de los Sólidos Residuales de las Pruebas de Lixiviación de los Dos Tamaños de Partícula: (a) – 45 μm y (b) – 74 μm , en Tiempos del Proceso Industrial (28 Horas)	58

INTRODUCCIÓN

Los concentrados de zinc son el principal producto minero de exportación del país. Así por ejemplo, en la gestión 2018 la exportación de concentrados de zinc alcanzó cerca del 27% del valor de las exportaciones del rubro de minerales (2390 millones de dólares). El principal productor de concentrados es el departamento de Potosí, que en esa gestión exportó el 86% del volumen de producción (1167 miles de toneladas). Le siguieron los departamentos de Oruro y La Paz con volúmenes de exportación de 6% cada uno (Instituto Boliviano de Comercio Exterior, 2019).

Los concentrados son exportados, ya que el país no cuenta con refinerías de zinc para procesarlos (Velasco, 2018). Aunque el estado ha intentado instalar refinerías de zinc, ha enfrentado obstáculos para desarrollar los procesos extractivos (El Diario de La Paz, 2017). Por ejemplo, en la década de los 60 y 70 se plantearon propuestas integradas para la instalación de refinerías de zinc en los departamentos de Potosí y Oruro, pero no llegaron a concretarse (Lema, 2010; Sanabria, 2000). Asimismo, la gestión de gobierno anterior planificó la instalación de dos refinerías de zinc en los departamentos de Oruro y Potosí (Plan de Desarrollo para Vivir Bien 2016-2020, 2015). Para este fin aprobó una inversión de 500 millones de dólares para una producción estimada de 200 mil toneladas anuales. Según comunicados oficiales, la planta ubicada en el departamento de Oruro estaría instalada en los predios de la Empresa Metalúrgica Vinto. Esta planta operaría con el proceso de fusión directa de zinc en un horno Ausmelt y tendría una producción de 72 mil toneladas anuales (La Patria de Oruro, 2018). El proyecto contaba con el estudio de ingeniería básica y se esperaba que se consolide el financiamiento de aproximadamente 350 millones de dólares para su ejecución en tres años y medio (hoybolivia.com, 2017). El proyecto también contemplaba la instalación de una planta de ácido sulfúrico (hoybolivia.com, 2017). En la

actualidad no se cuenta con información que confirme el financiamiento requerido para la instalación de esta refinería de zinc.

Con relación a los procesos industriales para la producción de zinc a partir de concentrados, éstos son de tres tipos (Fuls y Petersen, 2013; Leon y otros, 2018). El proceso principal es el proceso de tostación-lixiviación-electrólisis que abarca el 85% de la producción mundial (Lema y Chambi, 2015). Luego están los procesos pirometalúrgicos, de los cuales el principal es el proceso en el horno de cuba. Finalmente, están los procesos de lixiviación directa en autoclave y a presión atmosférica.

En cuanto al proceso de tostación-lixiviación-electrólisis, éste fue propuesto en los estudios desarrollados en el país en la década de los 60 y 70. Además, estos estudios proponían alternativas para el uso del ácido sulfúrico que produciría el proceso. Del mismo modo, algunas investigaciones desarrolladas en nuestro medio también propusieron los procesos de tostación-lixiviación-electrólisis y el de lixiviación directa a presión. Así por ejemplo, Sanabria (2000) propuso una planta de refinación con una capacidad de producción de 62 mil toneladas de zinc y 75 mil toneladas de ácido sulfúrico, en base a los estudios sobre el proceso de tostación-lixiviación-electrólisis desarrollados en la década de los 60 y 70. Esta propuesta daba un estimado de inversión de 200 a 300 millones de dólares. Con respecto al proceso de lixiviación directa en autoclaves, Barrientos (1995) propuso una planta de refinación de zinc con una capacidad de 100 mil toneladas. Este estudio incluyó los procesos para recuperar cadmio y plata. Esta propuesta daba un estimado de inversión de 158 millones de dólares. Asimismo, Leon y otros (2018) plantearon un proceso integrado de los procesos de tostación-lixiviación-electrólisis y el de lixiviación directa.

Con respecto al proceso de reducción directa de zinc en el horno Ausmelt, este proceso está en evaluación para el tratamiento de concentrados de zinc. Este proceso fue probado a escala industrial para la producción de polvo de óxido de zinc de alta pureza (Wood y otros, 2015). Al respecto, Lema y Chambi (2015) recomiendan este proceso para tratar los concentrados que produce el país. Sin embargo, no hay instalada en el mundo ninguna planta industrial que trate concentrados de zinc por este proceso (Velasco, 2018). Por lo que la posibilidad de instalar una planta de refinación de zinc empleando un horno Ausmelt está en discusión (Velasco, 2018).

Asimismo, algunos estudios a nivel de laboratorio en nuestro medio comprobaron el proceso de lixiviación directa a presión y la lixiviación de óxido de zinc producto de un horno Ausmelt. En las pruebas de lixiviación directa a presión, Flores (2014) empleó ácido sulfúrico y uso tres agentes oxidantes. De los tres oxidantes que uso, agua oxigenada, sulfato de hierro (III) y ácido nítrico, el que dio mejor extracción de zinc fue el ácido nítrico. En sus pruebas alcanzó una extracción de zinc del 98%. Por otro lado, en el experimento de lixiviación de óxido de zinc producto de un horno Ausmelt, Balderrama y Ajhuacho (2018) también usaron ácido sulfúrico. En sus pruebas obtuvieron 91% de extracción de zinc y también determinaron los grados de extracción de indio y plata, que quedaban en los residuos insolubles.

Con relación al proceso de lixiviación directa a presión atmosférica de concentrados de zinc, no se llevaron a cabo estudios a nivel experimental en nuestro medio. La lixiviación directa a presión atmosférica fue desarrollada para incrementar la producción de plantas que operaban con el proceso de tostación-lixiviación-electrólisis debido a la restricción en la producción de ácido sulfúrico. Como ejemplo están la planta Kokkola en Finlandia y la planta Odda en Noruega (Svens, 2012; Lahtinen, 2005). Algunos estudios de casos han mostrado que el proceso de lixiviación directa a presión atmosférica también puede operar independientemente (Svens, 2010, Fuls y Petersen, 2013).

En el presente trabajo se comprueba el proceso de lixiviación directa a presión atmosférica de concentrados de zinc a nivel de laboratorio en las condiciones atmosféricas de la ciudad de La Paz. La muestra de concentrado de zinc proviene de la localidad de Milluni del departamento de La Paz y se emplea una solución con una composición similar a la del proceso industrial e inyección de oxígeno para regenerar el agente oxidante. El experimento se efectúa a una temperatura cercana a la temperatura de ebullición del agua.

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA CENTRAL

La gestión de gobierno pasado tenía planificada la instalación de dos refinерías de zinc a implementarse en los departamentos de Potosí y Oruro. Sin embargo, la elección de la tecnología para estas dos refinерías no había sido del todo consensuada, puesto que las instituciones relacionadas con el quehacer metalúrgico (Ministerio de Minería y Metalurgia, Corporación Minera de Bolivia, Empresa Metalúrgica Vinto, Universidad Mayor de San Andrés, Universidad Técnica de Oruro, etcétera) no habían demostrado la conveniencia de utilizar una u otra tecnología metalúrgica extractiva para el zinc. A pesar de este hecho, la Empresa Metalúrgica Vinto se decidió por la tecnología de fusión directa en el horno Ausmelt, pero que no será capaz de procesar todos los concentrados de zinc que produce el país. Esto implica que el resto de los concentrados de zinc seguirán siendo exportados como materia prima hasta que se instalen otras plantas de refinación de zinc. Sin embargo, el costo de las tecnologías anteriormente mencionadas es elevado por lo que una nueva planta de refinación sería muy difícil de financiar.

Por lo tanto, la lixiviación directa a presión atmosférica se constituye en una alternativa tecnológica de aplicación industrial para el procesamiento de los concentrados que quedarían sin procesar por la Empresa Metalúrgica Vinto.

1.2 OBJETIVOS

El objetivo del presente trabajo fue el de comprobar el proceso de lixiviación directa a presión atmosférica de concentrados de zinc, para alcanzar los mayores grados de extracción de zinc posibles, en las condiciones atmosféricas del altiplano boliviano. Para este fin se usó una muestra de concentrado de zinc que se produce en el país. El concentrado se lixivió en solución de sulfato de zinc, sulfato de hierro (II) y ácido sulfúrico, en condiciones similares a las empleadas en los procesos industriales. En la lixiviación se inyectó oxígeno para regenerar el agente oxidante.

Los objetivos específicos del presente trabajo fueron los siguientes:

- Caracterizar el mineral concentrado de zinc (composición química, composición mineralógica y distribución de tamaño de partícula).
- Evaluar los efectos de la variación de las concentraciones iniciales de zinc, hierro (II), ácido sulfúrico y el tamaño de partícula, en la lixiviación directa a presión atmosférica de concentrados de zinc.
- Determinar la validez y confiabilidad de los resultados obtenidos en la lixiviación de las muestras minerales concentradas de zinc.
- Determinar la influencia del tiempo en el grado de extracción del zinc en las mejores condiciones de lixiviación determinadas experimentalmente.

Si bien en los procesos hidrometalúrgicos de zinc se consideran las etapas: lixiviación, purificación y reducción metálica, por la complejidad que esto representa, el presente proyecto se limitó a desarrollar la etapa de lixiviación, puesto que ésta es el punto de partida para las siguientes etapas hidrometalúrgicas. Las pruebas estuvieron sujetas al proceso de lixiviación en un reactor bajo presión atmosférica de la ciudad de La Paz, en el que las variables que se estudiaron (concentraciones iniciales de zinc, hierro (II), ácido sulfúrico y el tamaño de partícula) se definieron de acuerdo a los valores empleados a nivel industrial. Se empleó sulfato de hierro (II) para generar el agente oxidante (hierro (III)) por inyección de oxígeno, ya que el concentrado aporta los iones hierro (II) al proceso. No se incluyeron como variables otros agentes oxidantes como el ácido nítrico o el agua oxigenada debido a que el proceso industrial no utiliza estos agentes. La metodología para el análisis experimental fue el diseño factorial sin réplicas debido a los recursos disponibles.

1.3 JUSTIFICACIÓN

La lixiviación directa a presión atmosférica es un proceso industrial probado para la extracción de zinc de concentrados de sulfuro de zinc. Sin embargo, requiere de pruebas experimentales para determinar las posibilidades de su empleo para los concentrados que produce el país en las condiciones atmosféricas del altiplano boliviano. Esto constituye un

aporte para la evaluación de las alternativas tecnológicas con miras a la instalación de refinерías de zinc en el país. Además está dentro de los planes de desarrollo tecnológico en las áreas estratégicas productivas. También dará lugar a estudios más detallados del proceso, su escalamiento a otros niveles y la recuperación de otros metales como la plata, el indio y el cadmio.

La lixiviación directa también resuelve uno de los problemas de la producción de zinc, que es la eliminación de dióxido de azufre y otros contaminantes gaseosos generados por la tostación de los concentrados en los métodos de producción convencionales y en el de fusión directa en el horno Ausmelt. Según los estimados de producción para la planta de refinación que se instalaría en Vinto, la producción de 72 mil toneladas de zinc produciría 130 mil toneladas de ácido sulfúrico, equivalentes a aproximadamente 85 mil toneladas de dióxido de azufre.



Capítulo 2

TEORÍA DE LA LIXIVIACIÓN DIRECTA A PRESIÓN ATMOSFÉRICA DE CONCENTRADOS DE ZINC

En este capítulo se presenta una revisión acerca de la teoría de la lixiviación directa a presión atmosférica de concentrados de zinc. En la primera parte se presenta la composición general de los concentrados de zinc para la producción de zinc y también las composiciones de los concentrados que se producen en algunos yacimientos del país. En la segunda parte, se revisan de forma resumida los procesos industriales de producción de zinc. Entre estos procesos están los procesos pirometalúrgicos, el proceso de fusión directa de zinc en el horno Ausmelt, el proceso de tostación-lixiviación-electrólisis y los procesos de lixiviación directa. Finalmente, se revisa el proceso de lixiviación directa a presión atmosférica, sus reacciones químicas, termodinámica y cinética.

2.1 COMPOSICIÓN DE LOS CONCENTRADOS DE ZINC

Los concentrados de sulfuro de zinc son actualmente la principal materia prima para la producción de zinc. La composición de los concentrados se determina por la mineralogía del depósito, por lo que la concentración de los elementos varía significativamente de yacimiento a yacimiento. El mineral principal del concentrado de zinc es la esfalerita, que normalmente contiene hierro en solución sólida. En casos extremos, el contenido de hierro llega a 20% como sulfuro de hierro (II). En general, cuando el contenido de hierro está por encima de 10% el mineral se denomina marmatita. La esfalerita también contiene cadmio y manganeso sustituyendo al zinc, así como pequeñas cantidades de galio, germanio, indio y mercurio, entre otros elementos (Deng y otros, 2019). Los minerales en menor proporción son la pirita, galena, calcopirita, calcita y la mezcla de silicatos de aluminio magnesio, calcio y sodio (Lahtinen y otros, 2005). Un concentrado de zinc típicamente contiene de 50 a 55% de zinc y

de 30 a 33% de azufre, mientras que el resto comprende una variedad de elementos, con el hierro en mayor proporción, 5 a 10%. Los concentrados de zinc también contienen cantidades variables de los elementos minoritarios, con potencial valor económico: cobre, cadmio, plomo, plata, oro, cobalto, níquel y selenio (Fugleberg, 2014).

Los concentrados producidos en el país presentan menores contenidos de zinc y mayores contenidos de hierro (en la Tabla 2-1 se presenta la composición de algunos concentrados producidos en Bolivia). Los contenidos varían de 40 a 53% de zinc, 6 a 17% de hierro, 45 a 600 g/t de plata, etcétera. Es de notar que los concentrados provenientes de Huari-Huari, Porco y Bolivar tienen contenidos apreciables de indio (Murukami y Shunso, 2013). Incluso se han reportado contenidos relativamente altos de este elemento (0.2% – 0.3%) en el yacimiento de Huari-Huari (Felix, 1997).

Tabla 2-1 Composición de Concentrados de Zinc de Empresas que Benefician el Mineral en el País.

No	Empresa	Composición, %						
		Zn	Fe	Ag (g/t)	S	SiO ₂	Pb	Cd
1	San Vicente	42.00	9.00	450	30.00	8.00	3.00	0.36
2	Tatasi	43.00	14.00	85				0.24
3	Santa Ana	40.00	12.00	45				0.3
4	Colquiri	46.00	17.00	9	31.90		0.40	0.18
5	Poopo	48.00	10.00	600	33.00	2.30	1.40	0.40
6	Porco	50.50	9.69	350	32.77	2.34	1.00	0.17
7	Huari-Huari	50.50	11.44	640	33.01	1.46	2.20	0.24
8	Bolivar	53.51	6.20	360	30.70	3.50	0.52	0.40

Fuente: Informe de Reservas de Comibol (Flores, 2014)

2.2 PROCESOS INDUSTRIALES DE PRODUCCIÓN DE ZINC EMPLEANDO MINERALES CONCENTRADOS

Los procesos industriales para la producción de zinc empleando minerales concentrados se pueden clasificar en tres: los procesos pirometalúrgicos, el proceso de tostación-lixivación-electrólisis y los procesos de lixiviación directa (Fuls y Petersen, 2013; Leon, 2018). Los procesos pirometalúrgicos fueron los primeros en implementarse, pero fueron sustituidos por

el desarrollo del proceso de tostación-lixivación-electrólisis. En tanto que los procesos de lixivación directa se desarrollaron para evitar la operación de tostación y la producción de ácido sulfúrico (Fuls y Petersen, 2013, Svens, 2012). Hay también otros procesos que todavía son importantes en la metalurgia extractiva del zinc, pero para tratar materiales de baja concentración y materiales secundarios (Sinclair, 2005). En estos procesos el zinc es recuperado en forma de óxido en polvo, como en el caso del proceso de fusión directa de zinc en el horno Ausmelt.

2.2.1 Procesos Pirometalúrgicos

Los procesos pirometalúrgicos de producción de zinc en su mayoría involucran la reducción carbotérmica del óxido de zinc. El óxido de zinc contenido en fase sólida es reducido con monóxido de carbono para producir zinc en forma de vapor, que es removido de la zona de reacción en la corriente de salida de los gases. En otros procesos, el óxido de zinc se disuelve en una escoria fundida y es reducida directamente de la escoria (Sinclair, 2005).

Los concentrados de sulfuro de zinc son tostados para eliminar el sulfuro. El método usual de tostación es el sinterizado porque produce un material resistente y grueso, con una estructura razonablemente porosa. Este tipo de material es requerido por las altas temperaturas de los gases de reducción, donde es importante mantener una masa porosa y abierta en el horno, y así minimizar obstrucciones al flujo de gas y evitar el arrastre de polvo en el producto gaseoso que contienen el vapor de zinc. Se han usado diferentes tipos de hornos para llevar a cabo el proceso de reducción, retortas selladas, hornos de cuba, hornos eléctricos y reactores de baños de escoria.

Termodinámicamente no es posible producir zinc líquido bajo las condiciones prácticas de reducción. En todos los casos el zinc es producido en forma de vapor por las reacciones de reducción. El vapor de zinc es removido en el flujo de los gases de salida, del que condensa a metal líquido. Se necesitan altas temperaturas para mantener estable el vapor de zinc en presencia de dióxido de carbono y vapor de agua. A medida que la mezcla de gases enfría, el equilibrio retornará hacia la formación de óxido de zinc y monóxido de carbono.

El zinc simplemente puede ser condensado por el enfriamiento de los gases que contienen el vapor de zinc, donde solo el monóxido de carbono está presente, como en las retortas, donde el calor de reacción es suministrado externamente a través de las paredes de la retorta. En este caso la reoxidación no es posible.

Para los procesos que usan la combustión del carbón *in situ* para proveer el calor de reacción, como en el horno de cuba, el contenido de gas es más diluido y los gases tienden a contener altos contenidos de dióxido de carbono y agua. Si el gas es simplemente enfriado, el zinc se reoxida. Para superar este problema, se usan métodos de enfriamiento rápido del flujo de gas y la absorción o condensación del zinc antes que ocurra una reoxidación significativa. Este método se basa en el hecho de que la reacción entre el dióxido de carbono y el vapor de zinc es relativamente lenta.

El zinc producido por reducción carbotérmica se contamina con plomo y cadmio y tiene que refinarse. Los principales métodos de refinación usados son la licuación y la destilación. En la licuación el zinc se enfría cerca a su punto de solidificación, permitiendo que los metales disueltos como el plomo o el hierro sean removidos en fases diferentes. Sin embargo, el zinc producido retiene algunos componentes disueltos, particularmente donde se forman eutécticos. La destilación separa el zinc de los demás metales por su relativo bajo punto de ebullición y el cadmio se separa por su menor punto de ebullición.

Muchos de los procesos de reducción carbotérmica son obsoletos, como los métodos de retorta. El principal método pirometalúrgico para la producción de zinc es en el horno de cuba. Sin embargo, hay más interés en el uso de estos procesos para el tratamiento de residuos y materiales secundarios, particularmente los procesos que involucran la producción de óxido de zinc en polvo.

2.2.2 Proceso de Fusión Directa en el Horno Ausmelt

El proceso de fusión directa en el horno Ausmelt se emplea como una alternativa para la producción de óxido de zinc en polvo. El proceso involucra la reducción carbotérmica de óxido de zinc a vapor de zinc, que es reoxidado a óxido en polvo. El horno Ausmelt está especialmente adecuado para el proceso de concentrados de baja ley que contienen

cantidades significativas de hierro y otras impurezas, como sílice y óxidos de manganeso y magnesio. El proceso es aplicado a la separación de zinc de los residuos de lixiviación que contienen ferritas de zinc (Sinclair, 2005; Woods y otros, 2015). Por ejemplo, el proceso es utilizado en escala comercial en la fundición de Onsan en Corea del Sur (Sinclair, 2005).

En este proceso carbón pulverizado es inyectado con aire enriquecido con oxígeno a través de una lanza vertical sumergida en un baño de escoria fundida, contenido en un recipiente cilíndrico vertical recubierto con material refractario. El alto grado de turbulencia generado por la inyección del gas promueve la reacción y la transferencia de calor. El zinc es vaporizado de la escoria fundida y es oxidado a óxido en polvo por aire secundario por encima del baño (Sinclair, 2005). El óxido de zinc en polvo puede ser después reciclado al circuito de lixiviación para la recuperación de zinc y los elementos valiosos en menor proporción, como el indio y el germanio.

El proceso de reducción directa de zinc en el horno Ausmelt también fue probado en escala comercial para tratar concentrados (Wood y otros, 2015). El proceso produce polvo de óxido de zinc de alta pureza y una escoria con bajos contenidos de zinc. El óxido producido está disponible luego para el tratamiento convencional de lixiviación y la solución obtenida para la electrólisis. El proceso incorpora una etapa de fusión y otra de reducción. Ambas etapas pueden ser efectuadas en forma discontinua en un horno o alternativamente de forma continua en dos hornos separados. El proceso también incluye el lavado de gases y la fijación de azufre en una planta de ácido. Sin embargo, todavía no hay ninguna planta que utilice este proceso para tratar concentrados (Velasco, 2018).

2.2.3 Proceso de Tostación-Lixiviación-Electrólisis

El proceso de tostación-lixiviación-electrólisis es un proceso electrolítico basado en el sistema sulfato. En el proceso se usa una solución de sulfato de zinc para la electrólisis. Otros sistemas son posibles pero no son utilizados comercialmente (Sinclair, 2005). El diagrama básico del proceso de tostación lixiviación-electrólisis se muestra en la Figura 2-1.

La solución de sulfato de zinc se prepara usando ácido sulfúrico que recircula de la etapa de electrólisis del proceso. El proceso inicia con la tostación del concentrado para eliminar el

azufre como dióxido de azufre gaseoso y convertir el sulfuro a óxido. Los gases de tostación son lavados y luego convertidos en ácido sulfúrico, un subproducto del proceso. En la tostación los sulfuros de hierro también se convierten a óxidos y se combinan con el zinc para formar las ferritas de zinc. Estas ferritas son insolubles en ácido sulfúrico diluido y requieren temperaturas elevadas y condiciones razonablemente extremas para ser atacadas. El hierro se disuelve como resultado del ataque y tiene que ser removido de la solución antes que esté aplicable para la electrólisis. La preparación de la solución generalmente requiere un número progresivamente más agresivo de etapas de lixiviación y una etapa de separación de hierro.

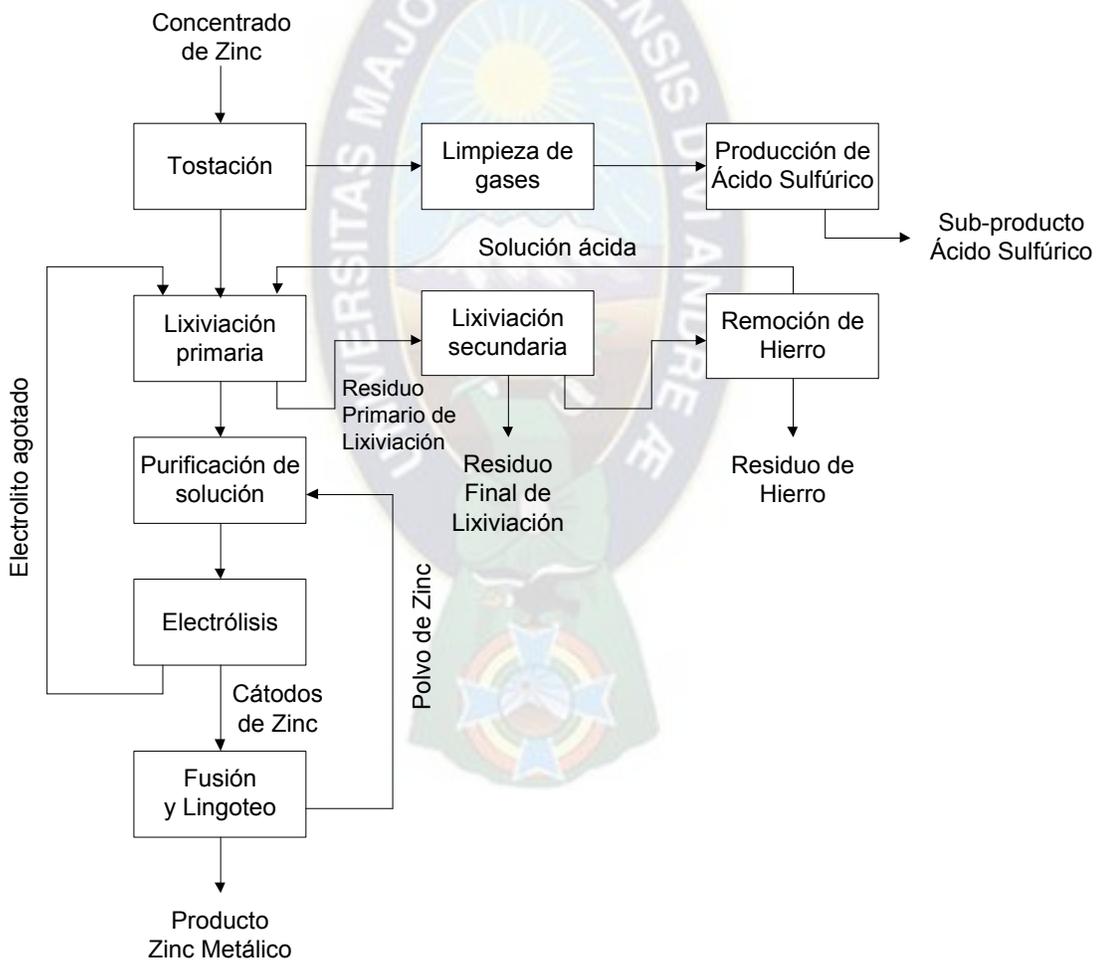


Figura 2-1 Esquema General de Producción de Zinc por el Proceso de Tostación-Lixiviación-Electrólisis de Concentrados de Zinc.

La clave para la deposición electrolítica eficiente y satisfactoria del zinc es la purificación del electrolito y la remoción de las impurezas que son más electropositivas que el zinc y que se depositarían en el cátodo en preferencia al zinc. Aparte de la contaminación del depósito de zinc, muchas de las impurezas tienen bajos sobrevoltajes de hidrógeno y permiten la deposición preferencial del hidrógeno en vez del zinc. Esto conduce a una baja eficiencia del proceso. En consecuencia, estas impurezas se remueven por cementación con polvo de zinc. La purificación habitualmente emplea tres etapas con condiciones variadas y con el uso de activadores para remover todas las impurezas perjudiciales.

La electrolisis es llevada a cabo en tanques abiertos usando ánodos de plomo y cátodos de aluminio. Los cátodos son removidos de las celdas periódicamente (usualmente cada 48 horas). El zinc es removido y la placa limpia devuelta a la celda. Finalmente, el zinc es fundido en hornos eléctricos de inducción y luego es lingoteado.

2.2.4 Procesos de Lixiviación Directa

El proceso de lixiviación directa de sulfuros en solución de ácido sulfúrico bajo condiciones oxidantes es otro método para preparar la solución de sulfato de zinc para el proceso electrolítico de recuperación de zinc. Este proceso se hace en autoclaves o a presión atmosférica y utiliza como oxidante el hierro (III) en solución. El objetivo de la lixiviación directa es convertir el grueso de los sulfuros a azufre elemental. Este proceso ofrece una alternativa a la tostación de los concentrados en la expansión de plantas en operación o la implementación de nuevos emprendimientos (Fuls y Petersen, 2013; Lahtinen, 2005, Sinclair, 2005). La lixiviación a presión a alta temperatura requiere de costosas autoclaves por lo que su aplicación es limitada. En cambio, la lixiviación a presión atmosférica emplea condiciones menos críticas por lo que prosigue a cinética mucho más lenta, requiriendo de 20 a 30 horas para alcanzar una extracción de zinc mayor al 96% (Svens, 2012).

El diagrama del proceso de lixiviación directa en autoclaves y a presión atmosférica es similar (Figura 2-2). El concentrado de zinc es alimentado a un circuito en contracorriente. Los sólidos de la primera etapa se transfieren a la segunda etapa, donde es sometido a lixiviación con ácido sulfúrico de alta concentración. En ambas etapas de lixiviación se introduce oxígeno en los trenes de lixiviación para oxidar el hierro (II) a hierro (III). Los

sólidos de la etapa de lixiviación de alta acidez contienen azufre elemental, algunos sulfuros que no reaccionan (pirita y calcopirita) y sulfatos insolubles (sulfato de plomo). La solución enriquecida, con contenidos adecuados para la electrólisis se envía a las etapas de purificación. El hierro es removido inicialmente en una etapa de precipitación de hierro. La solución proveniente del proceso de remoción de hierro es luego purificada por cementación con zinc para remover cobre, cadmio, níquel, etcétera. La solución purificada pasa a la planta de electrólisis, donde el zinc metálico es recuperado. Finalmente el zinc es fundido en lingotes (Fuls y Petersen, 2013).



Figura 2-2 Esquema General de Producción de Zinc por el Proceso de Lixiviación Directa de Concentrados de Zinc.

La química del proceso de lixiviación directa en autoclaves y a presión atmosférica es similar. Los procesos se diferencian en la cinética de reacción. A elevadas temperaturas la cinética de reacción es significativamente más rápida. En autoclaves a 150°C un tiempo de residencia total de aproximadamente 2 horas (1 hora por etapa) es suficiente para alcanzar una disolución del 98% del sulfuro de zinc. En comparación el proceso a presión atmosférica requiere de 20 a 30 horas (Svens, 2012).

2.3 PROCESO DE LIXIVIACIÓN DIRECTA A PRESIÓN ATMOSFÉRICA DE CONCENTRADOS DE ZINC

El proceso de lixiviación directa a presión atmosférica de concentrados de zinc tiene varias aplicaciones industriales para la producción de zinc. Este proceso se utiliza en Finlandia, Noruega, Corea del Sur y China (Svens, 2012). Además de estos procesos industriales de lixiviación directa, varios productores de zinc han patentado el proceso y han reportado resultados satisfactorios en pruebas a nivel piloto (Lahtinen y otros, 2005). Cuando el concentrado de zinc contiene elementos valiosos como el indio, el proceso de lixiviación en contracorriente en dos etapas es el aconsejable para la instalación de nuevas plantas (Lahtinen y otros, 2005). El circuito en contracorriente permite una baja concentración del hierro (III) en la solución, lo que es favorable para minimizar la precipitación de hierro en la etapa recuperación de indio (Hakana y otros, 2008; Svens, 2012).

En el circuito de lixiviación en contracorriente los flujos del ácido y del concentrado se transportan en direcciones opuestas, Figura 2-3 (Haakana y otros, 2008). El circuito está compuesto de reactores sucesivos en los que se alimenta oxígeno por la base y al final de la línea de estos reactores está instalado un espesador para separar las fases. El concentrado ingresa a la etapa de lixiviación de acidez baja y el residuo de esta etapa ingresa a la etapa de lixiviación de acidez alta. Esta configuración permite mantener el contenido del hierro (III) en la solución a bajos niveles para la producción de indio con contenidos lo más bajos posibles de hierro como impureza. La pulpa de la etapa de lixiviación a acidez alta es flotada, teniendo como productos el azufre y los sulfuros remanentes en la espuma y, en las colas, el sulfato de plomo, yeso y sílice. El ácido sulfúrico ingresa en forma de solución agotada de la etapa de electrólisis. En el proceso existe la posibilidad de obtener un residuo puro de

lixiviación y precipitar el hierro después de la lixiviación del concentrado en otra etapa separada del proceso. Esto permite la recuperación de los residuos ricos en plomo y plata para tratamiento posterior (Lahtinen y otros, 2005).

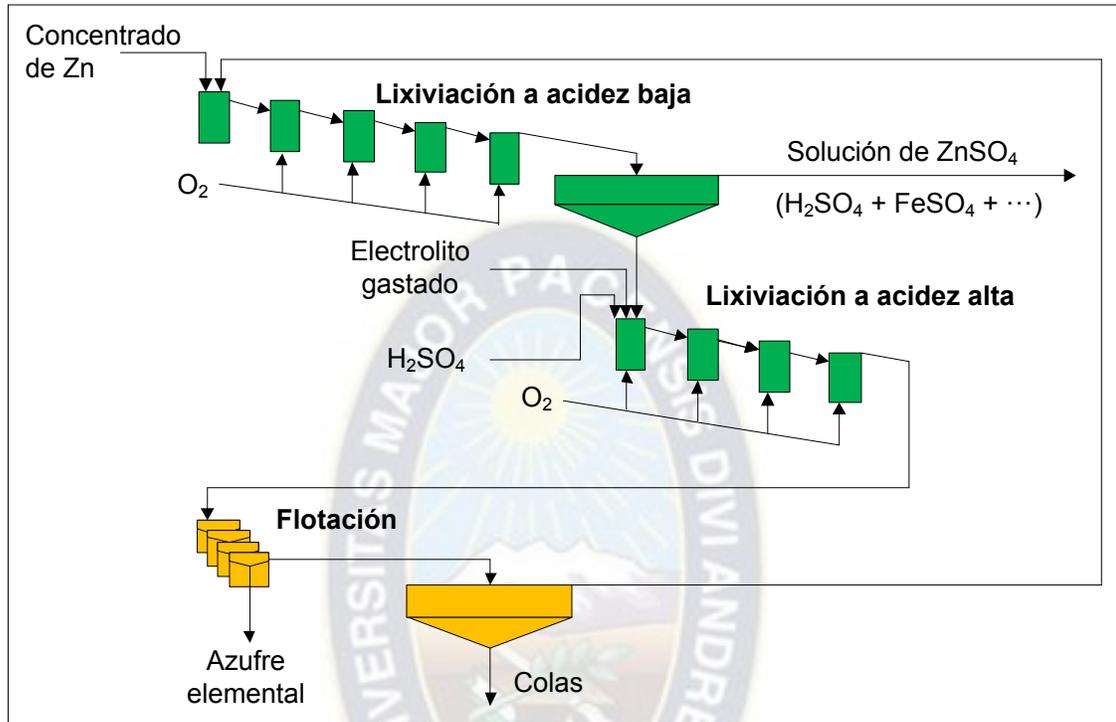


Figura 2-3 Esquema del Proceso de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica de Concentrados de Zinc en Contracorriente.

Los parámetros para el proceso de lixiviación directa a presión atmosférica de “Outotec”, por ejemplo, son los siguientes (Svens, 2012):

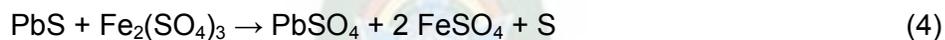
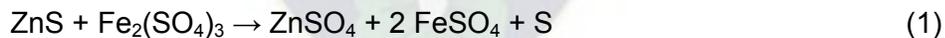
- Tamaño de partícula de 15 – 25 μm
- Premezcla de aditivos para limitar la formación de espuma del concentrado durante el contacto con la solución lixivante.
- Temperatura de lixiviación de 100°C mantenida por las reacciones exotérmicas
- Adición de oxígeno
- Presencia de pequeñas cantidades de cobre que tiene un efecto catalítico en la oxidación del hierro (II)
- 10 – 15 g/L de ácido sulfúrico; 5 – 15 g/L de hierro en solución
- Una o dos etapas en contra corriente

- 20 a 30 horas de tiempo de retención en base a pruebas
- Extracción de zinc de 96 – 99 % para composiciones variadas del concentrado

Las reacciones químicas, la termodinámica y la cinética de reacción para el proceso de lixiviación directa involucran la oxidación del sulfuro a azufre elemental. El medio oxidante lo proporciona la misma carga de concentrados ya que el concentrado contiene hierro. El oxidante se regenera por la adición de oxígeno.

2.3.1 Reacciones Químicas en el Proceso de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica de Concentrados de Zinc

Las reacciones químicas en el proceso de lixiviación directa a presión atmosférica de concentrados de zinc son de naturaleza compleja y no están completamente entendidas. La lixiviación involucra la oxidación de los sulfuros por el ion hierro (III) en medio ácido, justo por debajo de la temperatura de ebullición del agua. La elección natural del medio lixivante es el hierro (III) ya que el mismo concentrado lo provee. La lixiviación directa de los sulfuros puede representarse por las siguientes reacciones químicas simplificadas (Reacciones 1, 2, 3 ,4) (Fugleberg, 2014; Fuls y Petersen, 2013; Haakana y otros, 2008; Lampinen, 2016; Svens, 2012):

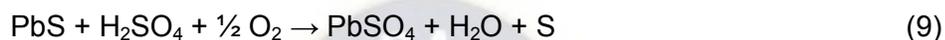
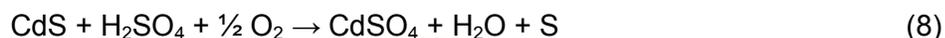
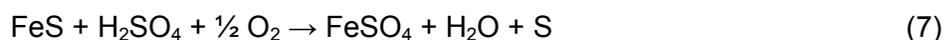
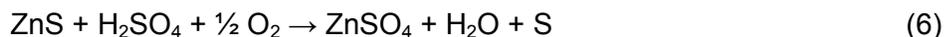


El hierro y cadmio sustituyen al zinc en la estructura de la esfalerita, por lo que reaccionarían según las Ecuaciones (2) y (3). Una reacción similar se esperaría para el indio. Por otro lado, la pirita y la calcopirita reaccionan muy lentamente, pero en otros casos reaccionan a velocidad moderada, si están en tamaños de partículas muy finos.

El hierro (III) es regenerado por la inyección de oxígeno y al mismo tiempo el ácido sulfúrico es neutralizado y se forma agua (Reacción 5). Una concentración adecuada de cobre en la solución es conveniente ya que el cobre actúa como catalizador en la oxidación de hierro (II)



Las reacciones globales se pueden representar de manera simplificada, Ecuaciones (6), (7), (8) y (9). Estas ecuaciones son convenientes para los cálculos de los balances de materia, pero al mismo tiempo omiten el rol importante del hierro (III) en medio acuoso.



2.3.2 Termodinámica del Proceso de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica de Concentrados de Zinc

La termodinámica del proceso de lixiviación directa a presión atmosférica de concentrados de zinc puede explicarse a partir de los diagramas de Pourbaix. Estos diagramas establecen la fuerza que conduce a la oxidación de los minerales desde una perspectiva termodinámica. En estos diagramas, la región de estabilidad del agua es de interés particular para los sistemas hidrometalúrgicos. Para el caso de la lixiviación directa de concentrados de zinc, el diagrama a 25°C muestra que la reacción del sulfuro de zinc en solución de sulfato de hierro (III) en ambiente ácido genera principalmente sulfato de zinc (Figura 2-4 (a)) y sulfato de hierro (II) (Figura 2-4 (b)). De la misma forma, el diagrama a 95°C muestra que la reacción del sulfuro de zinc en solución de sulfato de hierro (III) genera principalmente sulfato de zinc (Figura 2-5 (c)), sulfato de hierro (II) (Figura 2-5.(d)) y azufre elemental (Figuras 2-5 (a) y 2- 5 (b)). El diagrama muestra una estabilidad marcada del azufre elemental al incrementar la concentración del ácido (Figura 2-5 (a)). Otra observación importante es la estabilidad de la pirita (Figuras 2-5-(b) y 2-5 (d)) y la decreciente estabilidad de la esfalerita a altas concentraciones de ácido (Figura 2-5 (c)). Esto apoya la noción de la disolución preferencial de la esfalerita en comparación al de la pirita (Henning, 2018)

Las entalpías de reacción que involucran la lixiviación de concentrados son exotérmicas. La entalpía de reacción teórica de la lixiviación del sulfuro de zinc es de -31.7 kJ/mol y la entalpía para la oxidación del ion hierro (II) es de -203 kJ/mol. En la práctica, la entalpia de

reacción es suficiente para mantener la temperatura cerca del punto de ebullición de la solución del proceso. Adicionalmente, un gran volumen de agua tiene que evaporarse para mantener el balance del flujo de energía del reactor. Por lo que no se requiere la adición de vapor de agua para calentar el reactor para la lixiviación a presión atmosférica (Lahtinen, 2005).

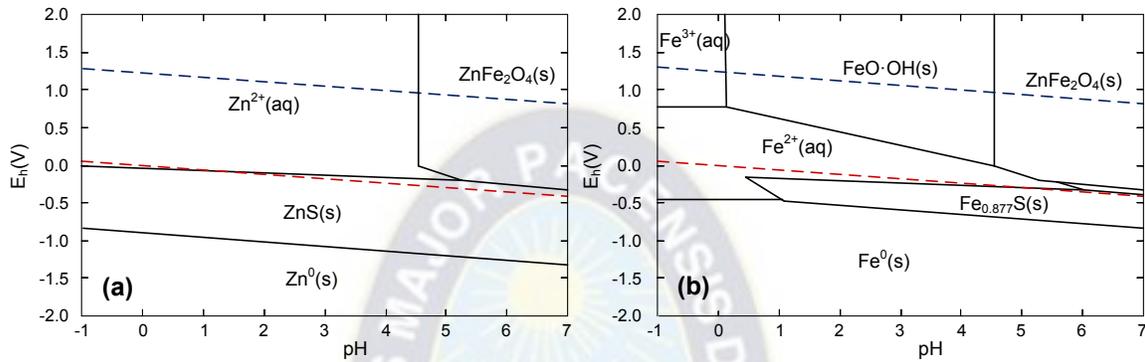


Figura 2-4 Diagramas de Pourbaix en Ambiente Acuoso a 25°C de los Sistemas: (a) Zn-Fe-S-H₂O y (b) Fe-S-Zn-H₂O (Generado por HSC (2006)).

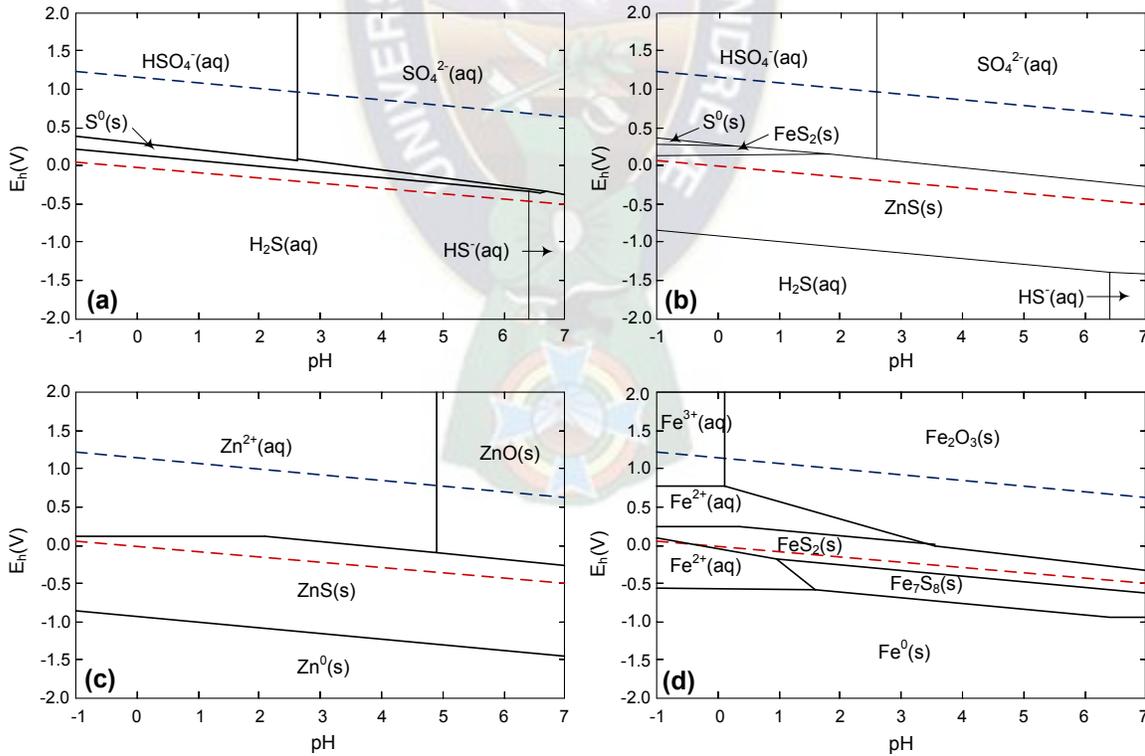


Figura 2-5 Diagramas de Pourbaix en Ambiente Acuoso a 95°C y 1 mol/kg de los Sistemas: (a) S-H₂O a 0.5 mol/kg S, (b) S-Zn-Fe-H₂O, (c) Zn-Fe-S-H₂O y (d) Fe-Zn-S-H₂O, a 0.5 mol/kg S, 0.1 mol/kg Zn y 0.1 mol/kg Fe (Generado por HSC(2006), Henning, 2018).

2.3.3 Cinética del Proceso de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica de Concentrados de Zinc

La cinética de la lixiviación directa a presión atmosférica de concentrados de zinc se describe usualmente por el modelo del núcleo sin reaccionar. Al principio la disolución se da en la superficie de la partícula, pero gradualmente la superficie de reacción se mueve hacia el centro de la partícula y el producto de reacción, en este caso el azufre elemental, permanece en su lugar. Entonces la reacción es rápida al inicio y luego se vuelve lenta, por los reactivos y los productos solubles de la reacción que tienen que atravesar las capas crecientes de azufre (Aaltonen, 2005; Crundwell, 1987; Lorenzo-Tallafigo y otros, 2018; Karimi y otros, 2017; Santos y otros, 2010). Lorenzo-Tallafigo y otros (2018) encontraron que el cambio de etapa controlante está cerca del 30% de extracción de zinc.

La velocidad de reacción depende fuertemente de la temperatura, especialmente cuando el proceso opera cerca de la temperatura de ebullición del agua. La constante de la velocidad de lixiviación a 100°C es el doble comparada con su valor a 90°C (Svens, 2010). Según Lampinen, Laari y Turunen (2015) el proceso de lixiviación directa a presión atmosférica se efectúa con cinética lenta. Por tal motivo requiere cerca de 24 horas y de reactores de grandes volúmenes para la lixiviación.

La mineralogía de los diferentes concentrados de zinc tiene gran efecto en la cinética de lixiviación. La velocidad de lixiviación del sulfuro de zinc depende de su contenido de hierro u otras impurezas contenidas en su red cristalina. A mayores impurezas, más débil será su estructura cristalina por lo que se disolverá con mayor facilidad (Aaltonen, 2005, Crundwell, 1987; Crundwell, 2013; Dutrizac, 2006; Li y otros, 2010). Así por ejemplo, la pirita en el concentrado mejoraría la oxidación de la esfalerita (Estrada-de los Santos y otros, 2016). Esto se explica por los potenciales de la serie galvánica de sulfuros que tienen el siguiente orden: $ZnS < PbS < Cu_2S < CuS < CuFeS_2 < FeS_2$. De acuerdo a esta serie, los sulfuros con altos potenciales oxidan anódicamente a los sulfuros con bajos potenciales. Por este motivo la esfalerita sería oxidada, aumentando su velocidad de lixiviación, mientras que la pirita quedaría protegida, reduciendo su velocidad de lixiviación.

MATERIALES Y MÉTODOS DE INVESTIGACIÓN

En este capítulo se presenta la descripción de los métodos, materiales, equipos y del procedimiento empleado para la obtención de los datos sobre los que se fundamenta el proyecto. En la primera parte se presenta la metodología para la caracterización del concentrado de zinc empleado para las pruebas de lixiviación. A continuación se presentan los materiales y equipos empleados para las pruebas. En esta sección está la descripción del reactor y los materiales empleados para la preparación del concentrado, la preparación de las soluciones de lixiviación y, la separación de fases y el lavado del sólido residual. Luego se describe el diseño experimental para realizar las pruebas. En esta sección se señalan las variables independientes y dependientes del experimento y el análisis estadístico del diseño factorial 2^4 sin réplicas, que fue el diseño seleccionado para realizar las pruebas experimentales. Finalmente se presenta el procedimiento experimental para las pruebas.

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL CONCENTRADO DE ZINC

El mineral concentrado de zinc empleado para las pruebas de lixiviación directa provino de la localidad de Milluni del departamento de La Paz. Este concentrado fue caracterizado por los análisis por difracción y fluorescencia de Rayos X (DRX y FRX, respectivamente). También se realizó el análisis químico elemental por zinc y hierro y el análisis granulométrico en seco. Los análisis por DRX y FRX y la determinación del contenido de zinc y hierro se hicieron en el Instituto de Investigaciones Geológicas y del Medio Ambiente de la UMSA. En tanto que el análisis granulométrico se hizo en los laboratorios del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas y de Materiales.

El análisis por DRX se hizo en un difractómetro “X-Pert Pro Powder” y las fases presentes se identificaron con el programa “X Pert Highscore versión 2.2e”, ambas de

“PANalytical”; el registro para la muestra fue hecha de 10° hasta 75° en 2 θ . Por otra parte, el análisis por FRX fue realizado en un equipo marca “Rigaku Riferflex”; se hizo la lectura con un registro automático en 2 θ de 10° a 65° dirigido a elementos pesados. Por otro lado, la determinación del contenido de zinc y hierro fue realizado por absorción atómica en un equipo marca “Hitachi”. Finalmente, el análisis granulométrico se hizo con la serie de tamices “ASTM” en la que se emplearon las siguientes aperturas nominales: 300, 212, 150, 106, 75, 53 y 38 μm .

3.2 REACTIVOS EMPLEADOS PARA LAS PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN DIRECTA A PRESIÓN ATMOSFÉRICA DE CONCENTRADOS DE ZINC

Los reactivos empleados para las pruebas de lixiviación directa a presión atmosférica de concentrados de zinc fueron: sulfato de zinc, sulfato de hierro (II), ácido sulfúrico, oxígeno y agua; las características de estos reactivos se muestran en la Tabla 3-1.

Tabla 3-1 Reactivos Empleados para las Pruebas de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica de Concentrados de Zinc

No	Reactivo	Fórmula	Pureza (%)	Características
1	Sulfato de Hierro (II) Heptahidratado	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	99.2	Grado Analítico
2	Sulfato de Zinc Heptahidratado	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	99.0	Grado Industrial
3	Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	95 – 97	Grado Analítico
4	Oxígeno	O_2		Grado Industrial
5	Agua	H_2O		Potable

3.3 MATERIALES Y EQUIPOS EMPLEADOS PARA LAS PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN DIRECTA A PRESIÓN ATMOSFÉRICA DE CONCENTRADOS DE ZINC

Los materiales y equipos empleados para las pruebas de lixiviación directa a presión atmosférica de concentrados de zinc se dividieron entre los requeridos para ensamblar el reactor, preparar el concentrado, preparar la solución de lixiviación y, separar las fases y lavar el residuo sólido producto de la lixiviación.

3.3.1 Reactor para las Pruebas de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica de Concentrados de Zinc

El reactor para las pruebas de lixiviación directa a presión atmosférica de concentrados de zinc fue asemejado a los reactores descritos en la referencia bibliográfica. En general, los reactores descritos en las referencias estaban compuestos por: un recipiente de reacción, un sistema de calentamiento, un sistema de agitación, un sistema de inyección de oxígeno, un sistema de condensación y un sistema de toma de muestras (Aaltonen, 2005; Ghassa y otros, 2017; Lampinen, Laari y Turinen, 2016; Lorenzo-Tallafigo y otros, 2018; Santos y otros, 2010; Souza y otros, 2007; Xu, Jiang y Wang, 2013). Los recipientes de reacción eran de vidrio o acero inoxidable, de 1 a 2 L de capacidad. Algunos reactores eran calentados por un baño de aceite, otros por una manta eléctrica y otros por un intercambiador de calor. En general los reactores eran agitados mecánicamente. Algunos de los reactores contaban con un tubo de inyección de oxígeno en el recipiente de reacción. También contaban con un condensador de reflujo de agua para evitar pérdidas por evaporación. Algunos de los reactores contaban con un sistema de toma de muestras.

El reactor para las pruebas de lixiviación, Figura 3-1, fue montado tomando en cuenta que esté bajo presión atmosférica (abierto a la atmósfera) y fue equipado con:

- Un recipiente de reacción,
- Un sistema de calentamiento,
- Un sistema de agitación,
- Un sistema de inyección de oxígeno y
- Un sistema de condensación de agua.

El recipiente de reacción fue un vaso de precipitados de 1000 ml de capacidad con graduaciones a 200 ml. El vaso fue cubierto con una tapa de polietileno con tres aberturas: una al centro para el eje del agitador, otra a un costado para el tubo de inyección de oxígeno y la otra en otro costado para ubicar un termómetro de mercurio. El vaso fue fijado dentro de un recipiente de aluminio de 4 litros de capacidad, que sirvió como sistema de calentamiento. La tapa también fue fijada al recipiente de aluminio.

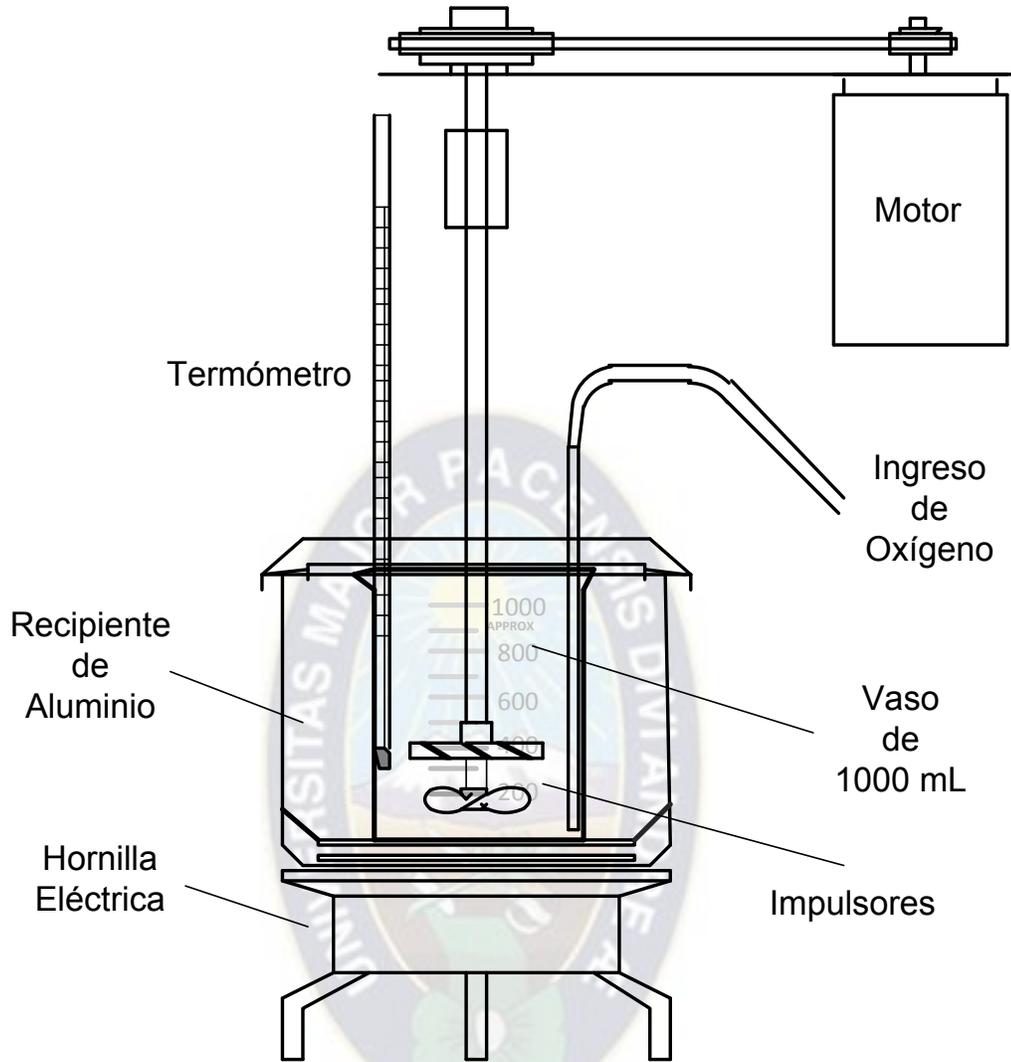


Figura 3-1 Esquema del Reactor para las Pruebas de Lixiviación Directa.

El sistema de calentamiento lo formó el recipiente de aluminio con agua en ebullición constante. El recipiente tenía una tapa de aluminio con una apertura de un diámetro equivalente al diámetro del vaso. La apertura permitía el ingreso del eje del agitador, el tubo para el oxígeno y el termómetro de mercurio. El agua en el recipiente fue calentada por una hornilla de resistencia eléctrica de tipo espiral y era monitoreada con el termómetro de mercurio dentro del vaso de reacción. Debido a las pérdidas por evaporación, se utilizó una caldera eléctrica para ingresar agua hirviendo al recipiente de aluminio en intervalos de 1.0 a 1.5 horas. También se emplearon perlas de ebullición para aquietar la ebullición del agua dentro del recipiente de aluminio. La selección del baño de agua en ebullición fue

conveniente pues la lixiviación a presión atmosférica es efectuada a una temperatura cercana a la de ebullición del agua.

El sistema de agitación estaba formado por un motor unido a un eje por un sistema de transmisión de tipo polea. El motor de 1/12 hp de potencia y 2500 rpm, de la marca “Bodine Electric Company”, era controlado por un controlador analógico. El controlador registraba una velocidad de hasta 1000 rpm y era de la marca “Parr Instrument Company,” modelo “4841”. El eje de agitación era de acero inoxidable, de 30 cm de largo y 0.8 cm de diámetro, y tenía instalados dos impulsores también de acero inoxidable. Uno de los impulsores era de tipo hélice con tres aspas de 6 cm de diámetro y estaba situado a 0.5 cm de la base del vaso. Este impulsor tenía el objetivo de mantener los sólidos en suspensión y dispersar el oxígeno en la pulpa. El otro impulsor era de tipo turbina con 6 aspas inclinadas de 7 cm de diámetro y estaba situado a 0.5 cm de la superficie de la solución, en reposo. Este impulsor tenía el objetivo de reingresar los sólidos que formaban una espuma en la superficie de la solución durante la reacción. Los impulsores y el eje fueron cubiertos con pintura tipo “DUCO” de la marca “Monopol” para evitar su corrosión.

El sistema de inyección de oxígeno estaba formado por un tanque de oxígeno conectado a un flujómetro, que a su vez estaba conectado a un tubo de vidrio instalado dentro del vaso de reacción. El tanque de oxígeno era de 40 L de capacidad, de la marca “Coboxi”, y contaba con un regulador con manómetros de presión interna (0 a 28000 kPa) y presión de salida (0 a 1400 kPa), de la marca “Masker”. El flujómetro era del tipo rotámetro y fue instalado en un soporte universal. El flujómetro y sus accesorios eran de la marca “Manostat”. Se utilizó el tubo “44818”, un flotador de “safiro” de 1/8 de pulgada de diámetro y la cartilla correspondiente para el control del flujo de oxígeno. El tubo de vidrio para el ingreso de oxígeno era de 19.0 cm de largo, 5 mm de diámetro externo y 1 mm de diámetro interno. En las diversas conexiones se usaron mangueras para oxígeno, acoples, abrazaderas, etcétera.

El sistema de condensación de agua fue reemplazado por el ingreso de agua para mantener el volumen de la pulpa. Esto debido a que la tapa de polietileno no cerraba herméticamente (el vaso y los ingresos del eje, el tubo de oxígeno y el termómetro) y permitían el escape de agua evaporada. En varios experimentos los investigadores utilizaron un condensador de reflujo de agua para minimizar las pérdidas por evaporación (Aaltonen,

2005; Crundwell, 1987; Ghassa y otros, 2017). Para compensar las pérdidas se usó una jeringa de 20 ml para introducir agua en intervalos de 30 minutos.

3.3.2 Material Empleado para la Preparación del Concentrado de Zinc

El concentrado de zinc fue preparado a partir de una muestra húmeda de aproximadamente 20 kg. En primer lugar, el concentrado se secó al ambiente, luego se hizo el muestreo y finalmente se pulverizó de forma manual. Para estas operaciones se usó los siguientes materiales y equipo:

- Mortero de porcelana de 15 cm de diámetro.
- Serie de tamices de la serie ASTM con aperturas nominales de: 300, 212, 150, 106, 75, 53, 45 y 38 μm .
- Recipientes de plástico
- Balanza analítica marca “AND” modelo “EK 610i” de 600 g de capacidad y precisión de 0.01 g.

3.3.3 Material Empleado para la Preparación de las Soluciones de Lixiviación

Las soluciones para las pruebas de lixiviación se prepararon mediante pesaje de los reactivos y del agua. Para estas operaciones se usaron el siguiente equipo y los siguientes materiales:

- Balanza analítica marca “AND” modelo “EK 610i” de 600 g de capacidad y precisión de 0.01 g.
- Vaso de precipitados de 600 y 100 mL.
- Probeta graduada de 250 mL.
- Espátula recta

3.3.4 Material Empleado para la Separación Sólido-Líquido y el Lavado del Sólido Residual

Una vez transcurrido el tiempo determinado para la reacción en cada prueba, se efectuó la separación sólido-líquido y el lavado del sólido residual empleando los siguientes equipos y materiales:

- Bomba de vacío con trampa para líquidos marca “HUMM-VAC™”.
- Balanza analítica marca “AND” modelo “EK 610i” de 600 g de capacidad y precisión de 0.01 g.
- Embudo “Buchner” de plástico de 13 cm de diámetro
- Matraz kitasato de 600 mL
- Papel filtro
- Recipientes de plástico de 500 ml para muestras líquidas
- Bolsas de nylon para muestras sólidas
- Probeta graduada de 250 ml
- Varilla de vidrio de 20 cm

3.4 DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LAS PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN DIRECTA A PRESIÓN ATMOSFÉRICA DE CONCENTRADOS DE ZINC

El diseño experimental seleccionado para las pruebas de lixiviación directa a presión atmosférica de concentrados de zinc fue el diseño factorial 2^4 sin réplicas. El experimento de lixiviación se dividió en dos partes. En la primera parte se determinaron las mejores condiciones de lixiviación empleando el análisis del diseño factorial 2^4 . Mientras que en la segunda parte se determinó el grado de extracción en las condiciones experimentales donde se registró la mayor lixiviación de zinc en la primera parte. Para las pruebas de lixiviación se empleó una solución con una composición similar a la de los procesos industriales. Esta solución fue compuesta de sulfato de zinc, sulfato de hierro (II) y ácido sulfúrico. Además, se inyectó oxígeno a la solución para regenerar el agente oxidante, hierro (III). El experimento se realizó a una temperatura cercana a la temperatura de ebullición del agua en la ciudad de La Paz.

3.4.1 Variables Independientes y Dependientes del Experimento de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica de Concentrados de Zinc

Las variables independientes y dependientes se seleccionaron según las características del proceso industrial de lixiviación directa a presión atmosférica. Las variables independientes se seleccionaron de acuerdo al diseño factorial 2^4 , es decir, un diseño con cuatro factores que tienen dos niveles cada uno, Tabla 3-2. Los factores seleccionados fueron las concentraciones iniciales de zinc, hierro (II), ácido sulfúrico y el tamaño de partícula, Tabla 3-3. En tanto que la variable dependiente seleccionada fue el porcentaje de extracción de zinc. En cada prueba experimental se mantuvieron constantes la temperatura de reacción (85°C), la velocidad de agitación (800 rpm) y el flujo de oxígeno (480 mL/min).

Tabla 3-2 Matriz del Diseño Factorial 2^4 para las Pruebas de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica de Concentrados de Zinc.

Número de corrida	Factor				Etiqueta de la corrida
	A	B	C	D	
1	-	-	-	-	(1)
2	+	-	-	-	<i>a</i>
3	-	+	-	-	<i>b</i>
4	+	+	-	-	<i>ab</i>
5	-	-	+	-	<i>c</i>
6	+	-	+	-	<i>ac</i>
7	-	+	+	-	<i>bc</i>
8	+	+	+	-	<i>abc</i>
9	-	-	-	+	<i>d</i>
10	+	-	-	+	<i>ad</i>
11	-	+	-	+	<i>bd</i>
12	+	+	-	+	<i>abd</i>
13	-	-	+	+	<i>cd</i>
14	+	-	+	+	<i>acd</i>
15	-	+	+	+	<i>bcd</i>
16	+	+	+	+	<i>abcd</i>

Tabla 3-3 Niveles de los Factores del Diseño Experimental 2⁴ de las Pruebas de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica.

Factores	Bajo (-)	Alto (+)
A = Concentración inicial de Zn (g/L)	50	70
B = Concentración inicial de Fe (II) (g/L)	7	14
D = Concentración inicial de ácido sulfúrico (g/L)	180	198
E = Tamaño de partícula (µm)	- 45	- 74

La selección de las variables independientes se hizo tomando en cuenta que estos factores intervienen en el proceso industrial de lixiviación directa a presión atmosférica. El zinc proviene del electrolito agotado de la etapa de electrólisis que recircula a la etapa de lixiviación. El electrolito agotado a nivel general tiene una concentración de zinc que varía de 47 a 70 g/L; en las plantas modernas tiene un valor de 50 g/L (Sinclair, 2005). En el diseño se seleccionaron los niveles en el rango de operación del proceso de electrólisis del zinc (50 y 70 g/L).

El hierro (II) proviene del mismo concentrado, pues el sulfuro de zinc contiene hierro disuelto en su estructura cristalina (Murukami e Ishihara, 2013). Fuls y Petersen (2013) estiman las concentraciones de hierro total en un circuito en contracorriente en el proceso de lixiviación directa a presión atmosférica. En su propuesta, el hierro tiene una concentración de 8 g/L en la solución que sale de la etapa de lixiviación de acidez baja, mientras que sale con 13 a 14 g/L de la etapa de lixiviación de acidez alta. En el diseño experimental se seleccionaron los niveles que están en relación con los valores estimados por Fuls y Petersen (2013) (7 y 14 g/L).

El ácido sulfúrico también proviene del electrolito agotado de la etapa de electrólisis que recircula a la etapa de lixiviación directa a presión atmosférica. El electrolito a nivel general tiene una concentración de ácido sulfúrico que varía de 135 a 200 g/L; en las plantas modernas el valor es de 165 g/L (Sinclair, 2005). Además, el proceso de lixiviación a nivel industrial también requiere la adición de ácido sulfúrico (Fuls y Petersen, 2013). En el diseño se seleccionaron los niveles que están dentro del rango de operación del proceso de

electrólisis del zinc (180 y 198 g/L). Además, estas concentraciones equivaldrían a operar con el valor de las plantas modernas (165 g/L) y la adición de ácido sulfúrico.

El tamaño de partícula recomendado por Fuls y Petersen (2013) es del 90% que pase 45 μm . Por su parte, Lahtinen y otros (2005) mencionan que los concentrados que estén disponibles por debajo de 40 μm no tendrían necesidad de ser molidos. Por otro lado, Svens (2012) lista en las condiciones para la lixiviación de concentrados tamaños de partícula entre 15 a 25 μm . En el experimento se optó por un tamaño menor a 45 μm coincidiendo con la recomendación de Fuls y Petersen (2013) y un tamaño menor a 74 μm para estudiar el efecto de incrementar el tamaño recomendado.

3.4.2 Análisis Estadístico del Diseño Factorial 2^4 sin Réplicas

El enfoque para el análisis estadístico del diseño Factorial 2^4 sin réplicas consiste de cuatro pasos (Montgomery, 2004)

- Estimar los efectos de los factores,
- Formar el modelo del experimento,
- Analizar los residuales e
- Interpretar los resultados.

El modelo estadístico para este diseño incluye quince efectos factoriales: cuatro efectos principales (A, B, C y D), seis interacciones de dos factores (AB, AC, AD, BC, BD y CD), cuatro interacciones de tres factores (ABC, ABD, ACD y BCD) y una interacción de cuatro factores (ABCD).

El primer paso para el análisis del diseño 2^4 es estimar los efectos de los factores y examinar sus signos y magnitudes. De este modo se obtiene información preliminar respecto de los factores y las interacciones que pueden ser importantes, y en qué dirección deberán ajustarse estos factores para mejorar la respuesta. Luego se forma el modelo del experimento mediante el análisis de una gráfica de puntuación normal de las estimaciones de los efectos. Los efectos que son insignificantes siguen una distribución normal y tenderán a localizarse sobre una línea recta sobre esta gráfica. En cambio los efectos significativos no se localizaran

sobre la línea recta. Por lo tanto el modelo preliminar se especificará de tal modo que contenga aquellos efectos con base en la gráfica de puntuación normal. Después se hace el análisis residual para verificar la adecuación del modelo y los supuestos. Finalmente se hace el análisis gráfico mediante gráficas de los efectos principales o las interacciones, o superficies de respuesta y gráficas de contorno.

3.5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DE LAS PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN DIRECTA A PRESIÓN ATMOSFÉRICA DE CONCENTRADOS DE ZINC

El experimento de lixiviación directa a presión atmosférica de concentrados de zinc fue ejecutado en dos partes. En la primera parte se determinaron las condiciones donde se registra la mayor extracción de zinc según el diseño factorial 2^4 sin réplicas en tiempos de lixiviación de 7 horas. Estas pruebas se corrieron en orden aleatorio. En la segunda parte se hicieron dos pruebas en las mejores condiciones de extracción de zinc determinadas en la primera parte, pero con tiempos similares a los que se emplean a nivel industrial (28 horas). Previamente a las pruebas experimentales se efectuaron pruebas iniciales y pruebas preliminares. En las pruebas iniciales se probó y ajustó el reactor para las pruebas experimentales, Figura 3-2. Luego en las pruebas preliminares se probó el reactor con el concentrado y los reactivos en uno de los niveles experimentales. Las muestras de mineral para las pruebas preliminares y las pruebas experimentales fueron obtenidas manualmente con un mortero de porcelana y los tamices de la serie ASTM: 300, 212, 74 y 45 μm . Todas las pruebas se corrieron con muestras de 100 g de mineral concentrado y 540 mL de solución. Las pruebas se hicieron a una temperatura de 85°C, una agitación de 800 rpm y la inyección de oxígeno de 480 mL/min.

Las pruebas de lixiviación se hicieron de acuerdo al procedimiento indicado en la Figura 3-3. Tanto las pruebas preliminares como las de la primera y segunda parte experimental siguieron este procedimiento. El tiempo de lixiviación para las pruebas de la primera parte fue de 7 horas cada una, mientras que para las de la segunda parte fue de 28 horas.

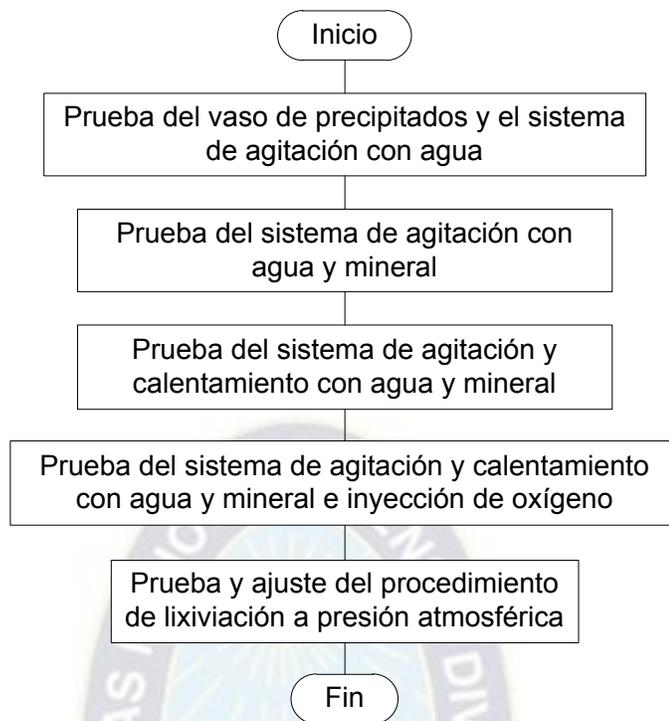


Figura 3-2 Procedimiento Experimental de las Pruebas de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica Iniciales.

La solución se preparó en un vaso de precipitados de 1000 ml al que se añadió agua y los reactivos (sulfato de zinc, sulfato de hierro (II) y ácido sulfúrico) y luego se midió su densidad. Después se llevó el vaso al sistema de calentamiento y luego al de agitación. A continuación se encendió el motor y se ajustó la velocidad de agitación (300 rpm) para alimentar el concentrado. Una vez que el mineral concentrado fue alimentado, se agregó un poco de agua (~100 mL) al recipiente de aluminio, se encendió la hornilla eléctrica para calentar el agua y se puso a hervir agua (1 L) en la caldera eléctrica para añadirla luego al recipiente de aluminio. A continuación se ajustó la tapa de plástico y se colocaron el termómetro y el tubo de ingreso de oxígeno. Una vez que el agua de la caldera hirvió, se la añadió al recipiente de aluminio. Luego se fue monitoreando la temperatura y se incrementó gradualmente la velocidad de agitación. Cuando la temperatura alcanzó cerca de 70°C se puso a hervir más agua (1 L) y se puso la velocidad de agitación en 800 rpm. Una vez que el agua de la caldera hirvió se la añadió al recipiente de aluminio.

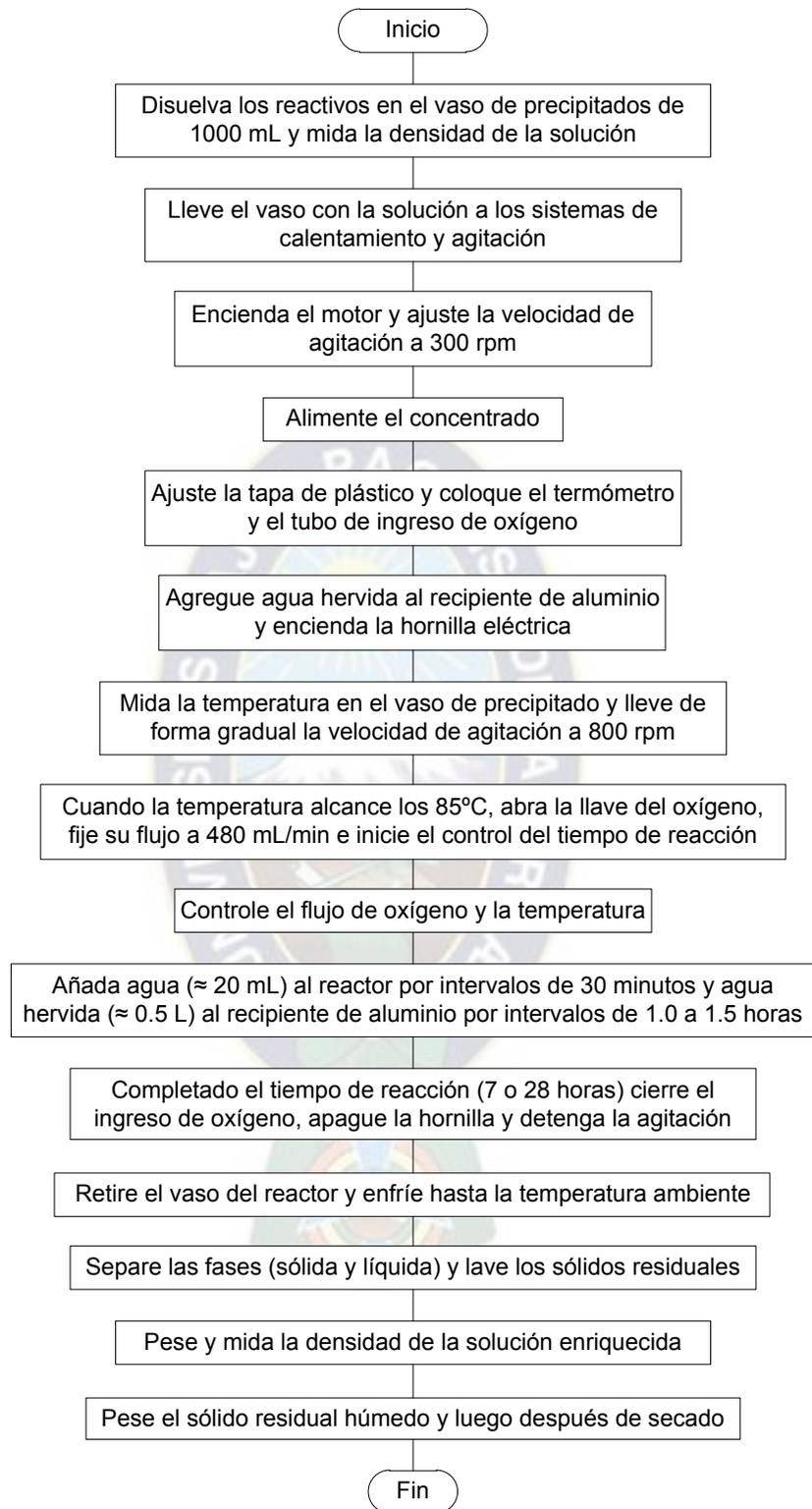


Figura 3-3 Procedimiento Experimental de las Pruebas de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica de Mineral Concentrado de Zinc.

Seguidamente se procedió a la lixiviación. Una vez que la temperatura en el vaso alcanzó los 85°C, se abrió la llave del tanque de oxígeno y se reguló su flujo a un valor cercano a 480 mL/min. Entonces se inició el control del tiempo de lixiviación. Durante el transcurso de la reacción se controló el flujo de oxígeno y la temperatura. También se fue añadiendo agua al reactor por intervalos de 30 minutos y agua hervida al recipiente de aluminio en intervalos de 1.0 a 1.5 horas, para compensar las pérdidas por evaporación. Una vez completado el tiempo de reacción se cerró el ingreso de oxígeno, se apagó la hornilla y se detuvo la agitación. Luego se retiró del vaso el tubo de inyección de oxígeno y el termómetro. A continuación, se retiró el sistema de calentamiento del sistema de agitación, se retiró el vaso del sistema de calentamiento y se enfrió hasta la temperatura ambiente.

Finalmente se procedió a la separación de las fases y al lavado y secado del sólido residual. Una vez enfriada la pulpa se procedió a la separación sólido-líquido usando el embudo Buchner y la bomba de vacío. Luego se pesaron la solución enriquecida y el residuo sólido húmedo. Además, se midió la densidad de la solución enriquecida. Por último, el sólido húmedo se lavó, se secó y luego se pesó.

La determinación de zinc de la solución enriquecida de todas las pruebas se hizo empleando el método complexométrico con AEDT (ácido etilendiaminotetracético), descrito en el Anexo A. También se empleó el mismo método para la determinación de zinc del sólido residual de las pruebas de la segunda parte experimental, Anexo B. Asimismo se determinó el contenido de hierro total de la solución enriquecida de las pruebas de la segunda parte experimental por Espectroscopia de Absorción Atómica.

ANÁLISIS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

El experimento de lixiviación directa a presión atmosférica de concentrados de zinc fue realizado en la ciudad de La Paz a una temperatura próxima (85°C) a la temperatura de ebullición del agua. Para el experimento se empleó mineral concentrado proveniente de la localidad de Milluni del departamento de La Paz que fue caracterizado en su composición química, mineralógica y distribución granulométrica. El experimento fue efectuado en dos partes. En la primera parte se determinaron las mejores condiciones para la lixiviación directa a partir del análisis del diseño factorial 2^4 sin réplicas. Luego en la segunda parte, se determinó el grado de extracción de zinc que se puede alcanzar con las mejores condiciones encontradas.

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL CONCENTRADO DE ZINC

El concentrado de zinc para las pruebas de lixiviación directa a presión atmosférica provino de la localidad de Milluni del departamento de La Paz. La caracterización del concentrado consistió en la determinación del contenido químico, el análisis por Fluorescencia de Rayos X, el análisis por Difracción de Rayos X, la determinación de la composición mineralógica aproximada y el análisis granulométrico.

4.1.1 Contenido Químico del Concentrado de Zinc de la Localidad de Milluni

El contenido químico del concentrado de zinc de la localidad de Milluni dio como resultado leyes de zinc de 47.54% y 11.45% de hierro. Estas leyes están dentro de los rangos de composición de los concentrados que se producen en el país (40 a 53% de zinc y 6 a 17 % de Fe). La muestra no fue analizada para otros elementos, como plomo, cadmio, azufre, etcétera.

Esto debido a que se planificó como variable dependiente el grado de extracción de zinc. Por su parte, la ley de hierro fue determinada debido a su importancia para calcular la composición mineral del concentrado y por aportar hierro al proceso.

4.1.2 Análisis por Fluorescencia de Rayos X del Concentrado de Zinc de la Localidad de Milluni

El análisis por Fluorescencia de Rayos X (FRX) es una técnica analítica para determinar la composición elemental de materiales como los concentrados de zinc. Esta técnica se basa en la interacción de los Rayos X con la materia. Cuando los Rayos X interactúan con un material, generan Rayos X de diferentes “colores” (Fluorescencia de Rayos x). Debido a que los niveles energéticos de cada elemento son diferentes, la energía de los picos de FRX se correlaciona con los elementos específicos. El espectro de FRX se representa en una gráfica de la intensidad de los picos de los elementos presentes en la muestra versus del ángulo de barrido (2θ).

Así el espectro de FRX para el concentrado de zinc de la localidad de Milluni (Figura 4-1) muestra la presencia mayoritaria de zinc y hierro, seguidas por cobre y cromo. En menor proporción se observan cadmio, indio, estaño, plomo, plata y manganeso. Los picos del zinc y hierro están por encima de los 3000 cps (conteos por segundo). Para ambos se observan dos de sus líneas características, Zn-KA (Zn $K\alpha$ a 41.8°) y Zn-KB1 (Zn $K\beta_1$ a 37.5°) y, Fe-KA (Fe $K\alpha$ a 57.5°) y Fe-KB1 (Fe $K\beta_1$ a 51.7°). El pico principal del cobre está por los 2500 cps y se observan dos de sus líneas características, Cu-KA (Cu $K\alpha$ a 45.0°) y Cu-KB1 (Cu $K\beta_1$ a 40.4°). La intensidad del pico del cromo, Cr-KB1 (Cr $K\beta_1$ a 62.4°), está por los 2000 cps, pero su presencia podría ser por causa del instrumento de medición. Los elementos en menor proporción están por debajo de los 1000 cps. Se observan dos líneas características del cadmio, Cd-KA (Cd $K\alpha$ a 15.3°) y Cd-KB (Cd $K\beta_1$ a 13.6°), una línea del indio, In-KA (In $K\alpha$ a 14.6°), dos líneas del estaño, Sn-KA (Sn $K\alpha$ a 14.0°) y Sn-KB1 (Sn $K\beta_1$ a 13.6°), dos líneas del plomo, Pb-LA1 (Pb $L\alpha_1$ a 33.9°) y Pb-LB1 (Pb $L\beta_1$ a 28.3°), una línea de la plata, Ag-KA (Ag $K\alpha$ a 16.0°) y una línea del manganeso, Mn-KA (Mn $K\alpha$ a 63.0°).

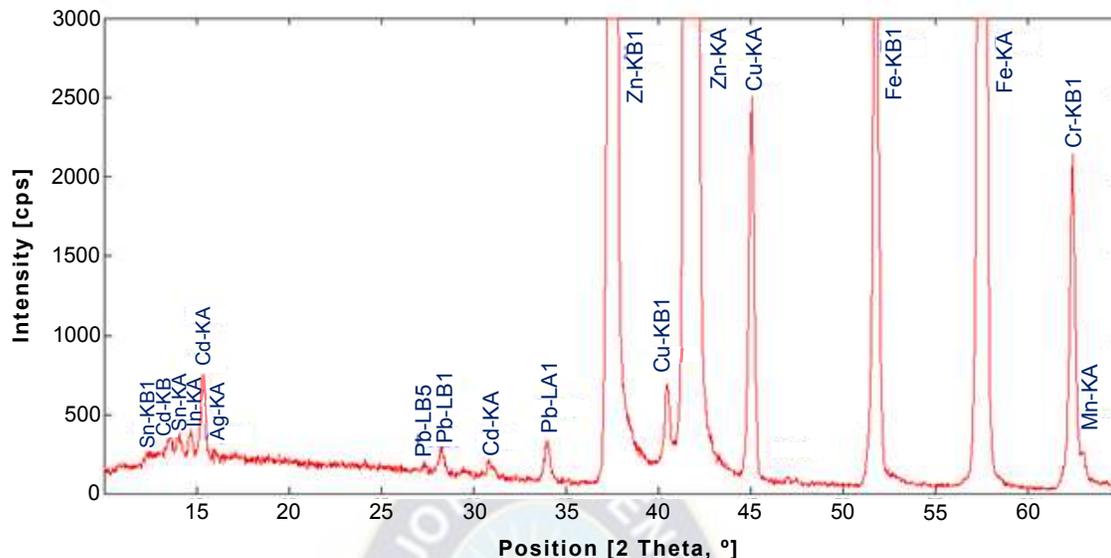


Figura 4-1 Espectro de Fluorescencia de Rayos X del Concentrado de Zinc de la Localidad de Milluni.

Los elementos detectados en el espectro de FRX están dentro de lo que cabría esperarse encontrar en un concentrado de zinc. La presencia mayoritaria de zinc y hierro coincide con el análisis químico (47.54% de zinc y 11.54% de hierro) y con los contenidos de estos elementos en los concentrados que produce el país (40 a 53% de zinc y 6 a 17% de hierro). El cobre, por su parte aunque no se reporta en la composición de concentrados que produce el país, estaría presente en la calcopirita. La presencia de cadmio, plomo y plata también coinciden con los reportes de los concentrados que produce el país (0.17 a 0.40% de cadmio, 0.40 a 3.00% de plomo y 9 a 640 ppm de plata). De igual forma, la presencia de indio se reporta en diversos yacimientos del país (Murukami e Ishihara, 2013; Felix, 1997) al igual que la presencia de estaño (Murukami e Ishihara, 2013). El contenido de indio podría ser cuantificado para estudiar su extracción a partir de estos concentrados.

4.1.3 Análisis por Difracción de Rayos X del Concentrado de Zinc de la Localidad de Milluni

El análisis por Difracción de Rayos X es una técnica analítica para estudiar la estructura cristalina de materiales como los concentrados de zinc. Esta técnica se basa en la interacción de los Rayos X con la materia. Cuando los Rayos X inciden en un material, estos se difractan o dispersan sobre una estructura cristalina. El patrón de difracción de una especie mineral

permanece sin cambios sin relación a la forma cristalina, hábito, color, u otra propiedad variable. Esto ha conducido a un gran cantidad de datos que sirven para identificar y caracterizar minerales. El patrón de difracción se representa en una gráfica de la intensidad de los picos de las fases cristalinas presentes versus el ángulo de barrido (2θ).

Así el difractograma de la muestra del concentrado de zinc de la localidad de Milluni (Figura 4-2) muestra a la esfalerita como fase principal y a la pirita como fase secundaria. Los picos principales de la esfalerita están claramente identificados (28.6 , 48.7 y 56.3° en 2θ). De igual forma el pico principal de la pirita aparece claramente (33.0°), en tanto que el secundario (56.2°) está solapado con el terciario de la esfalerita (56.3°) y el terciario de la pirita solo se distingue levemente (37.0°). También se observa un pico que podría ser el pico principal del yeso (11.6°), que habría sido introducido en el proceso de flotación. Además de la pirita, el concentrado podría contener pirrotita o calcopirita, por el alto contenido de hierro (11.45%). Sin embargo, no se observan los picos de la pirrotina (44.1° , 30.0° , ...) ni los de la calcopirita (29.3 , 49.3° , ...).

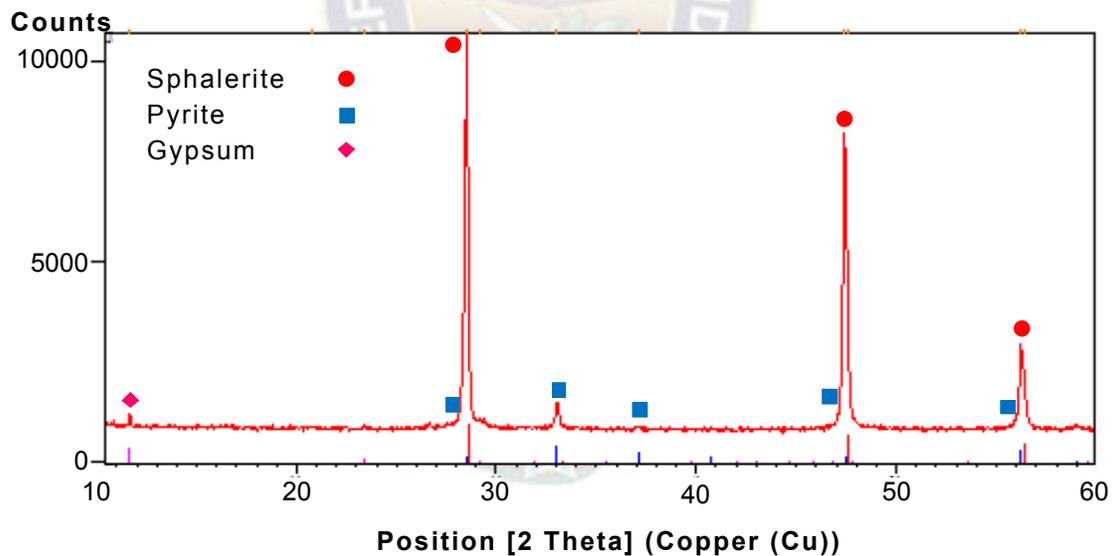


Figura 4-2 Difractograma de Rayos X del Concentrado de Zinc de la Localidad de Milluni

Entonces, el concentrado de zinc de la región de Milluni resulta estar compuesto principalmente de marmatita y pirita. Una comparación de las posiciones de los picos de la esfalerita del concentrado coincide con el de una muestra de marmatita de la mina Trinacria del departamento de Oruro (Ruff Project, 2019). La muestra de marmatita de esta mina tiene

la fórmula molecular: $Zn_{0.82}Fe_{0.18}S$. Las posiciones de los picos de la esfalerita en el difractograma del concentrado resultarían ser muy similares a los de la marmatita debido a que la estructura cristalina es de la esfalerita y el hierro sustituye al zinc en esta estructura. Los otros minerales comunes que acompañarían a la marmatita y a la pirita en el concentrado no se aprecian por su bajo contenido. El cobre estaría presente en la calcopirita y el plomo en la galena, en tanto que el cadmio, indio, estaño y plata, estarían sustituyendo al zinc en la estructura de la esfalerita (Murakami e Ishihara, 2013).

4.1.4 Composición Mineralógica del Concentrado de Zinc de la Localidad de Milluni

La composición mineralógica del concentrado de zinc de la localidad de Milluni se determinó por el análisis químico y un aproximado del contenido de los elementos presentes. La composición aproximada del concentrado es 81.1% de marmatita y 10.6% de pirita, donde la marmatita tiene la siguiente fórmula molecular aproximada: $Zn_{0.86}Fe_{0.14}S$. Esta fórmula equivale a un contenido aproximado de 67% de sulfuro de zinc y 33% de sulfuro de hierro (II). La composición se determinó a partir de las leyes de zinc (47.54%) y hierro (11.54%), determinadas en el análisis químico, y una aproximado de las leyes de cadmio (0.4%), plomo (1.0%) y azufre (33.0%), según las leyes de los concentrados que produce el país. Con estas leyes, además de la marmatita y la pirita, el concentrado tendría 1.2% de galena y 0.5% de sulfuro de cadmio, que estaría en la estructura cristalina de la esfalerita (Deng y otros, 2019). Los cálculos para determinar la composición mineralógica están detallados en el Anexo C.

La composición mineralógica calculada concuerda con las fases encontradas en el difractograma. Los porcentajes de marmatita y pirita están en mayor proporción, mientras que otras fases como la galena no se aprecian por su bajo contenido. Tanto el contenido de hierro en la esfalerita, como el hierro de la pirita favorecerían la lixiviación del concentrado. Las impurezas en la estructura cristalina de la esfalerita tienen gran efecto sobre la velocidad de disolución (Aaltonen, 2005; Crundwell, 1987; Crundwell, 2013; Dutrizac), mientras que la pirita tiene un efecto galvánico sobre la esfalerita (Estrada-de los Santos, 2016)

4.1.5 Análisis Granulométrico del Concentrado de Zinc de la Localidad de Milluni

Los resultados del análisis granulométrico del concentrado de zinc de la región de Milluni se muestran en la Figura 4-3. En esta figura se observa que el tamaño de partícula del concentrado está por debajo de 300 μm , 80% por debajo de 150 μm , 40% por debajo de 75 μm y 25% por debajo de 45 μm . Según este análisis, el concentrado tendría que ser molido para alcanzar el tamaño de partícula recomendado para el proceso industrial (40 ó 45 μm) (Fuls y Petersen, 2013). Más aún para alcanzar de 10 a 25 μm que lista Svens (2012) en los parámetros de lixiviación, el concentrado tendría que ser reducido en su totalidad.

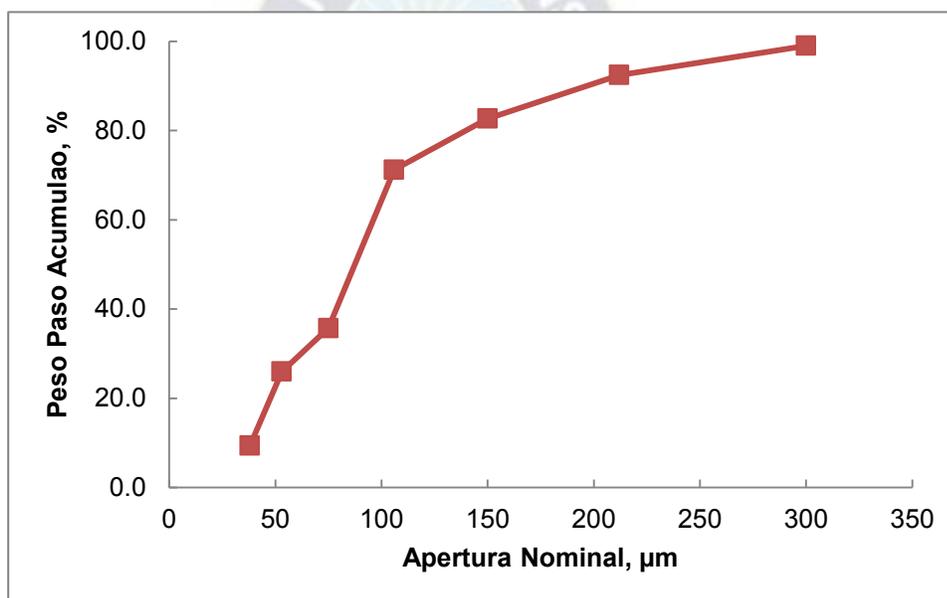


Figura 4-3 Distribución Granulométrica del Concentrado de Zinc de la Localidad de Milluni.

4.2 LIXIVIACIÓN DIRECTA A PRESIÓN ATMOSFÉRICA DE CONCENTRADOS DE ZINC

Las pruebas experimentales de lixiviación directa a presión atmosférica del concentrado de zinc de la localidad de Milluni se hicieron en dos partes. En la primera parte se empleó el diseño factorial 2^4 sin réplicas para determinar las mejores condiciones de lixiviación en 7 horas de reacción. Los factores seleccionados fueron las concentraciones iniciales de zinc, hierro (II), ácido sulfúrico y el tamaño de partícula. En la segunda parte se lixivió el

concentrado en las mejores condiciones encontradas según el diseño factorial, en tiempos similares a los empleados en los procesos industriales (28 horas).

4.2.1 Lixiviación Directa a Presión Atmosférica del Concentrado de Zinc de la Localidad de Milluni según el Diseño Factorial 2^4 sin Réplicas

Los resultados experimentales de las pruebas de lixiviación directa a presión atmosférica del concentrado de zinc de la localidad de Milluni según el diseño factorial 2^4 sin réplicas se muestran en la Tabla 4-1 y en la Figura 4-4. La figura muestra la extracción de zinc en la representación geométrica del diseño factorial 2^4 , en la que se observa que existe una similitud de extracción de zinc para los dos niveles del tamaño de partícula (D). Los valores máximos de extracción para ambos niveles (31.5% y 31.5%) están en los niveles bajos de concentración inicial de zinc (A) y de hierro (II) (B) y en el nivel alto de concentración inicial de ácido sulfúrico (C). Mientras que los valores mínimos de extracción (28.1 y 28.3%) se halla también en los niveles bajos de concentraciones iniciales de zinc (A) y de hierro (II) (B), pero en el nivel bajo de concentración inicial de ácido sulfúrico (C). Los balances aproximados para las 16 pruebas se detallan en el Anexo D y los análisis por zinc de las soluciones enriquecidas en el Anexo E. El análisis estadístico para interpretar los resultados de forma práctica se detalla a continuación.

Tabla 4-1 Extracción de Zinc en las Pruebas de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica.

Número de Corrida	Etiqueta de la Corrida	Orden de Ejecución	Extracción de Zinc, %	Número de Corrida	Etiqueta de la Corrida	Orden de Ejecución	Extracción de Zinc, %
1	(1)	10	28.1	9	d	16	28.3
2	a	5	29.3	10	ad	1	29.0
3	b	14	29.0	11	bd	11	29.2
4	ab	2	29.7	12	abd	8	30.0
5	c	9	31.5	13	cd	15	31.5
6	ac	6	29.6	14	acd	3	29.3
7	bc	12	30.3	15	bcd	13	30.3
8	abc	7	29.2	16	abcd	4	29.2

Factores	Bajo (-)	Alto (+)
A = Concentración inicial de Zn (g/L)	50	70
B = Concentración inicial de Fe(II) (g/L)	7	14
C = Concentración inicial de ácido sulfúrico (g/L)	180	198
D = Tamaño de partícula (μm)	< 45	< 74

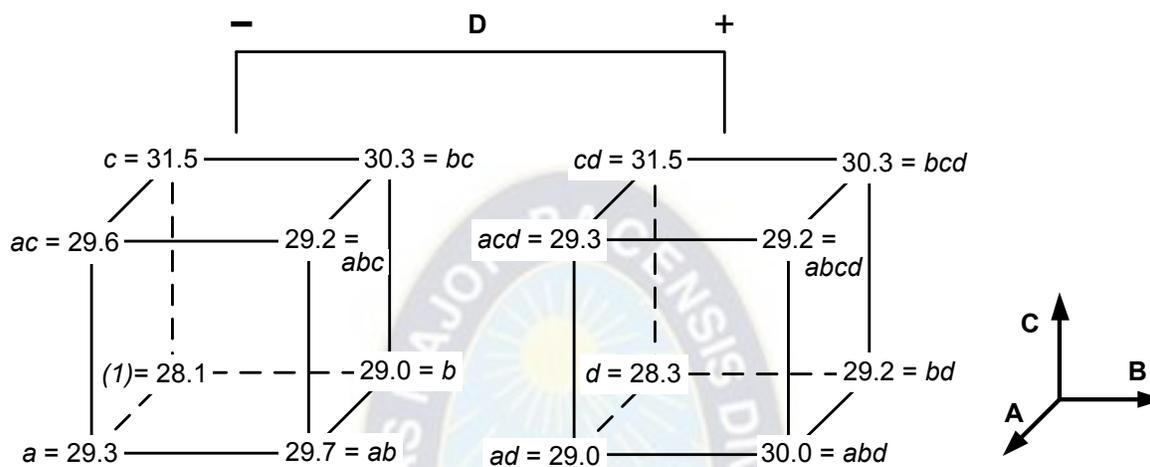


Figura 4-4 Extracción de Zinc del Experimento Factorial 2^4 de las Pruebas de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica del Concentrado de Zinc de la Localidad de Milluni.

El análisis del diseño factorial 2^4 sin réplicas consta de cuatro pasos, estimar los efectos de los factores, formar el modelo del experimento, analizar los residuales e interpretar los resultados. Los 15 efectos factoriales y las sumas de cuadrados del diseño 2^4 se muestran en la Tabla 4-2. La columna etiquetada “contribución porcentual” mide la contribución porcentual de cada uno de los términos del modelo a la suma de cuadrados total. El cálculo de los valores de esta tabla (Tabla 4-2) se detalla en el Anexo F. Se observa que el efecto del factor C (33%) y las interacciones AC (42%) y BC (17%) dominan este proceso, explicando el 92% de la variabilidad total. Mientras que el efecto del factor A (4%) y la interacción ABC (2%) explican menos de 7%.

El modelo del experimento se obtiene mediante el análisis de la gráfica de puntuación normal de las estimaciones de los efectos, Figura 4-5. Todos los efectos que caen sobre la recta son insignificantes, mientras que los efectos grandes están apartados de ella. Los efectos importantes que surgen de este análisis son los efectos principales A (-0.38) y C (1.06) y las interacciones AC (-1.21), BC (-0.76) y ABC (0.29). La gráfica (Figura 4-5)

confirma los efectos significativos determinados por la contribución porcentual de los términos del modelo a la suma de cuadrados total. La técnica para construir la gráfica de puntuación normal se detalla en el Anexo G.

Tabla 4.2 Estimaciones de los Efectos y Suma de Cuadrados del Diseño Factorial 2⁴ de las Pruebas de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica de Concentrados de Zinc de la Localidad de Milluni.

Término del modelo	Estimación del efecto	Suma de cuadrados	Contribución porcentual
A	-0.38	0.58	4.18
B	0.04	0.01	0.04
C	1.06	4.52	32.58
D	0.04	0.00	0.04
AB	0.18	0.13	0.91
AC	-1.21	5.83	42.03
AD	-0.09	0.03	0.21
BC	-0.76	2.30	16.56
BD	0.10	0.04	0.27
CD	-0.10	0.04	0.28
ABC	0.29	0.34	2.46
ABD	0.12	0.05	0.39
ACD	0.01	0.00	0.01
BCD	-0.01	0.00	0.00
ABCD	-0.04	0.01	0.04

Para formar el modelo del experimento se eligen todos los efectos principales e interacciones significativas. A partir del análisis realizado los únicos factores significativos son $A = -0.38$, $C = 1.06$, $AC = -1.21$, $BC = -0.76$ y $ABC = 0.29$. Si esto es correcto, la extracción de zinc estimada (\hat{y}) está dada por el modelo de regresión ajustado:

$$\hat{y} = 29.6 - (0.38/2) \cdot x_1 + (1.06/2) \cdot x_3 - (1.21/2) \cdot x_1 \cdot x_3 - (0.76/2) \cdot x_2 \cdot x_3 + (0.29/2) \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$$

Donde la ordenada al origen (29.6) es la respuesta promedio de las 16 observaciones, los coeficientes de regresión son la mitad de las estimaciones de los efectos correspondientes, y x_1 , x_2 , x_3 son las variables codificadas que representan a las concentraciones iniciales de zinc, hierro (II) y ácido sulfúrico.

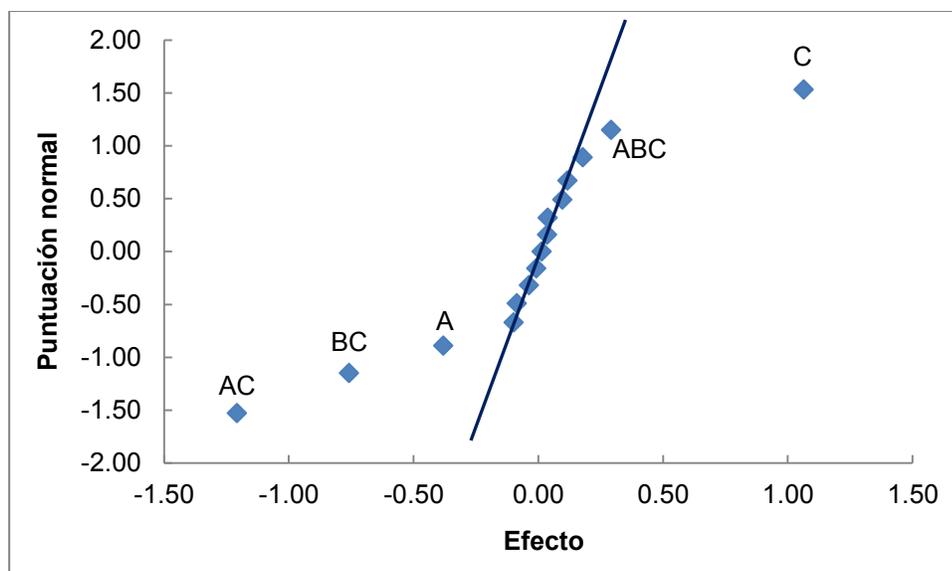


Figura 4-5 Gráfica de Puntuación Normal de los Efectos de los Factores para el Experimento de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica de Concentrados de Zinc de la Localidad de Milluni.

El análisis residual para verificar el modelo consiste en analizar la gráfica de puntuaciones normales de los residuales. Los residuales son la diferencia entre el valor de extracción de zinc observado y el valor ajustado. El modelo de regresión se usa para obtener el valor ajustado de extracción de zinc en los 16 puntos del diseño. La gráfica de puntuación normal de los residuales de la Figura 4-6 muestra que los puntos se localizan razonablemente próximos a una línea recta. Este hecho brinda apoyo a la afirmación de que A, C, AC, BC y ABC son los únicos efectos significativos y que se satisfacen los supuestos fundamentales del análisis. La técnica para construir la gráfica de puntuación normal de los residuales se detalla en el Anexo H.

Es posible hacer otra interpretación de los efectos de la Figura 4-5. Puesto que el efecto de D (tamaño de partícula) no es significativo y todas las interacciones en la que interviene D son insignificantes, D puede descartarse del experimento, de tal modo que el diseño se convierte en un factorial 2^3 en A, B y C con dos réplicas. El análisis de varianza de la Tabla 4-3 puede usarse para confirmar la magnitud de los efectos. Por la Tabla 4-3 se observa que el efecto principal C y las interacciones AC y BC son altamente significativos (todos tienen valores P muy pequeños). Por otro lado, el factor A y la interacción ABC son significativos en menor grado. Las conclusiones que se obtienen de este análisis se mantienen en esencia

sin cambios respecto del análisis del diseño 2^4 . En el Anexo I se detallan los cálculos para el análisis de varianza del diseño factorial 2^3 .

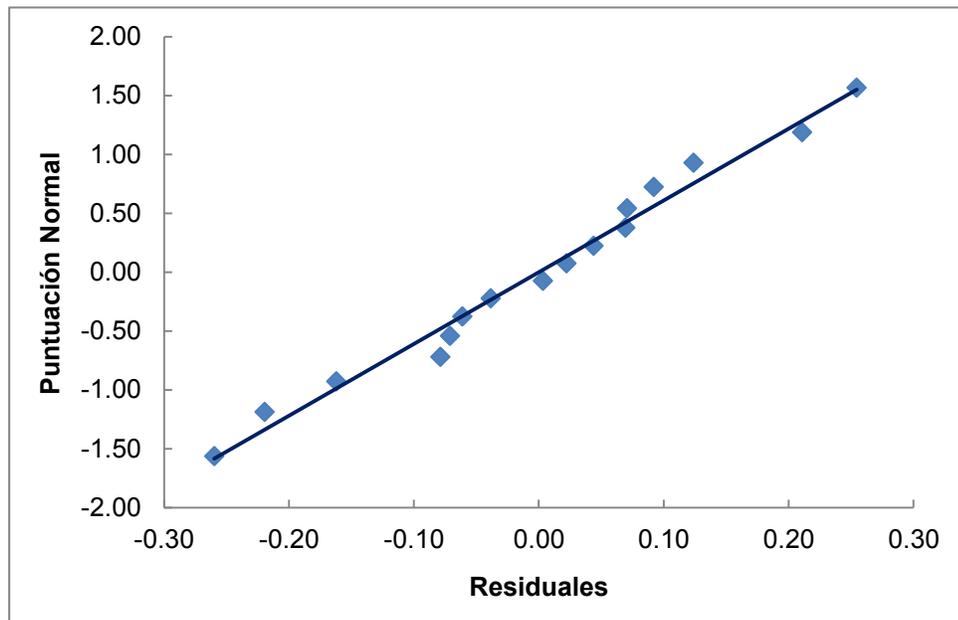


Figura 4-6 Gráfica de Puntuación Normal de los Residuales de los Resultados de las Pruebas de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica de Concentrados de Zinc de la Localidad de Milluni.

Tabla 4.3 Análisis de Varianza del Experimento de Lixiviación Directa en A, B y C.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado Medio	F_0	Valor P
A	0.58	1	0.580	27.9	0.0007
B	0.01	1	0.006	0.3	0.6116
C	4.52	1	4.522	217.5	0.0000
AB	0.13	1	0.127	6.1	0.0388
AC	5.83	1	5.833	280.6	0.0000
BC	2.30	1	2.299	110.6	0.0000
ABC	0.34	1	0.341	16.4	0.0037
Error	0.17	8	0.021		
Total	13.87	15			

El modelo del experimento también se puede representar en función a las variables naturales. El modelo se obtiene sustituyendo las relaciones entre las variables naturales y las codificadas en el modelo de regresión, de donde se obtiene

$$\hat{y} = -135.6 + 2.17 \cdot C_{Zn} + 7.53 \cdot C_{Fe} + 0.880 \cdot C_{H_2SO_4} - 0.0877 C_{Zn} \cdot C_{Fe} - 0.0116 \cdot C_{Zn} \cdot C_{H_2SO_4} - 0.0399 C_{Fe} \cdot C_{H_2SO_4} + 0.000464 \cdot C_{Zn} \cdot C_{Fe} \cdot C_{H_2SO_4}$$

La relación entre las variables naturales y las variables codificadas es:

$$x_1 = [C_{Zn} - (C_{Zn\ baja} + C_{Zn\ alta})/2]/[(C_{Zn\ alta} - C_{Zn\ baja})/2]$$

$$x_2 = [C_{Fe} - (C_{Fe\ baja} + C_{Fe\ alta})/2]/[(C_{Fe\ alta} - C_{Fe\ baja})/2]$$

$$x_3 = [C_{H_2SO_4} - (C_{H_2SO_4\ baja} + C_{H_2SO_4\ alta})/2]/[(C_{H_2SO_4\ alta} - C_{H_2SO_4\ baja})/2]$$

Donde:

C_{Zn} : concentración inicial de zinc (g/L)

C_{Fe} : concentración inicial de hierro (II) (g/L)

$C_{H_2SO_4}$: concentración inicial de ácido sulfúrico (g/L)

Finalmente se analizan los efectos principales y las interacciones significativas. El análisis se efectúa a partir de las gráficas de los efectos principales y las interacciones significativas. También se analizan las gráficas de contorno para las interacciones significativas.

4.2.1.1 Efecto de la Concentración Inicial de Zinc

El efecto de la concentración inicial de zinc (A) en la lixiviación directa a presión atmosférica del concentrado de zinc es negativo (-0.38). Esto sugiere que el incremento de la concentración de zinc del nivel bajo (50 g/L) al alto (70 g/L) reducirá el grado de extracción de zinc. La gráfica del efecto de la concentración inicial de zinc se muestra en la Figura 4-7 (Ver el Anexo J). En la gráfica se observa la tendencia decreciente de la extracción con el incremento de nivel. La contribución porcentual de este efecto es solo del 4%, no muy significativo. Sin embargo, es el más significativo (42%) en la interacción con la concentración inicial de ácido sulfúrico (AC).

Entonces, la concentración inicial de zinc afecta en la lixiviación directa a presión atmosférica de concentrados de zinc cuando interactúa con la concentración inicial de ácido sulfúrico. La lixiviación se ve favorecida por el menor contenido inicial de zinc. Esto coincide con los resultados de otras investigaciones que toman en cuenta esta variable

(Lampinen, Laari y Turunen, 2015; Sadeghi, 2016). Esto se explicaría siguiendo el principio de Le Chatelier. Es decir, que a mayor concentración inicial de zinc en la solución, el equilibrio tiende hacia el sentido opuesto de la reacción de disolución del sulfuro de zinc (Sadeghi, 2016).

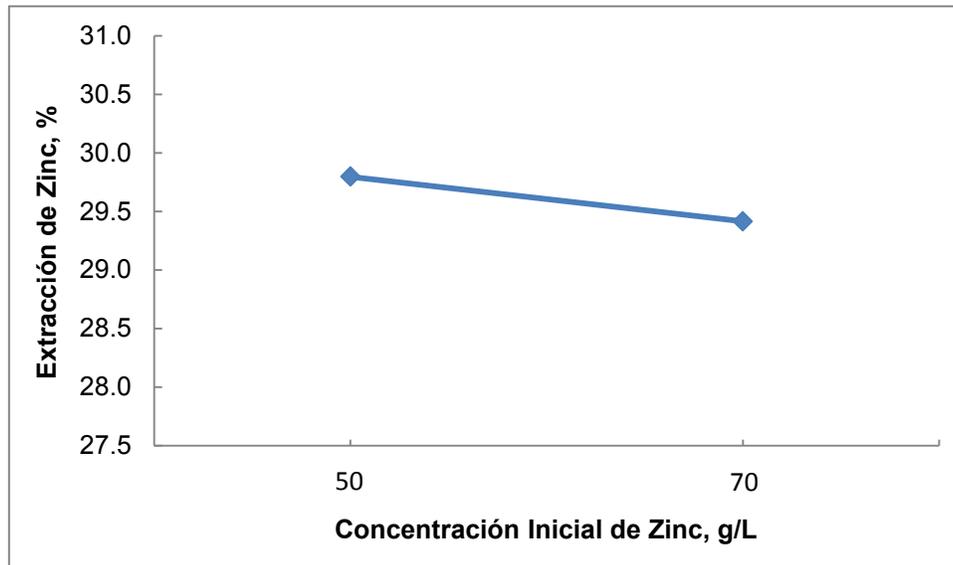


Figura 4-7 Gráfica del Efecto de la Concentración Inicial de Zinc.

4.2.1.2 Efecto de la Concentración Inicial del Hierro (II)

El efecto de la concentración inicial del hierro (II) (B) en la lixiviación directa a presión atmosférica del concentrado de zinc es insignificante (0.04). Esto sugiere que el incremento de la concentración inicial de hierro (II) del nivel bajo (7 g/L) al alto (14 g/L) no tendrá efecto sobre la extracción de zinc. La contribución porcentual de este efecto también es insignificante (0.04%). Sin embargo, la interacción de la concentración inicial de hierro (II) con la concentración inicial de ácido sulfúrico es significativa (17%).

Entonces, la concentración inicial de hierro (II) tiene efecto sobre la extracción de zinc cuando interactúa con la concentración inicial de ácido sulfúrico. Existen diferentes opiniones con respecto al efecto de la concentración de hierro (II). Algunos investigadores indican que la concentración inicial de hierro (II) no tiene influencia en la disolución de la esfalerita (Lorenzo-Tallafigo y otros, 2018). Otros indican que la concentración de hierro (II) incrementa la disolución (Aaltonen, 2005; Sadeghi, 2016). Mientras que otros señalan que las

mejores condiciones de lixiviación se dan a bajos contenidos de hierro (II) (Crundwel, 1987; Crundwell, 2013; Lampinen, Laari y Turunen, 2015). Crundwell (1987) señala que el efecto de la reducción de la velocidad de reacción por adición de hierro (II) se atribuye a la disminución de las especies oxidantes en la solución.

4.2.1.3 Efecto de la Concentración Inicial de Ácido Sulfúrico

El efecto de la concentración inicial de ácido sulfúrico (C) en la lixiviación directa a presión atmosférica del concentrado de zinc es positivo (1.06). Esto sugiere que el incremento de la concentración inicial de ácido sulfúrico del nivel bajo (180 g/L) al alto (198 g/L) incrementará la extracción de zinc. La gráfica del efecto de la concentración inicial de ácido sulfúrico se muestra en la Figura 4-8 (Ver el Anexo J). En la gráfica se observa la tendencia creciente de la extracción de zinc con el incremento de nivel. La contribución porcentual de este efecto es del 33% lo que explica 1/3 de la variabilidad. Esto sugiere que se corran las pruebas en el nivel alto de este factor.

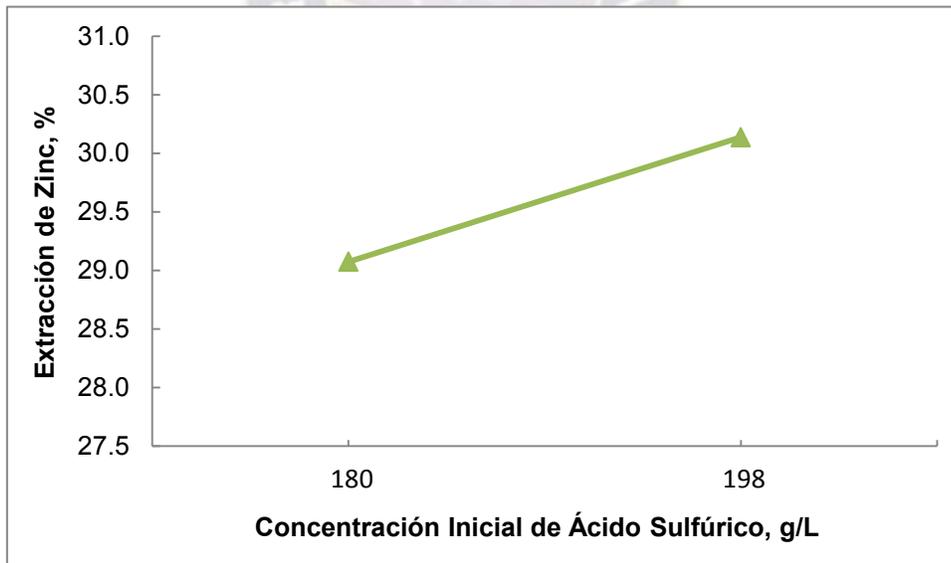


Figura 4-8 Gráfica del Efecto de la Concentración Inicial de Ácido Sulfúrico.

Entonces, la concentración inicial de ácido sulfúrico afecta en la lixiviación directa a presión atmosférica de concentrados de zinc. La lixiviación se ve favorecida por el mayor contenido inicial de ácido sulfúrico. Esto coincide con investigaciones que señalan que el incremento de la concentración de ácido sulfúrico da lugar al incremento en la extracción de

zinc (Dutrizac, 2006; Karimi, 2017; Sadeghi, Moghaddam y Ojaghi, 2017; Souza y otros, 2007). El incremento de la concentración de ácido sulfúrico daría lugar al incremento de la velocidad de regeneración del hierro (III) (Sadeghi, Moghaddam y Ojaghi, 2017). Aunque otras investigaciones señalan que la concentración de ácido sulfúrico no influye en la reacción (Crundwell, 2013; Lampinen, Laari y Turunen, 2015; Lorenzo-Tallafigo y otros, 2018). Crundwell (2013) menciona en un estudio acerca del mecanismo de lixiviación de los sulfuros que el mecanismo no depende de la concentración del ácido.

4.2.1.4 Efecto del Tamaño de Partícula

El efecto del tamaño de partícula (D) en la lixiviación directa a presión atmosférica del concentrado de zinc es insignificante (0.04). Esto sugiere que el incremento del tamaño de partícula del nivel bajo ($-45 \mu\text{m}$) al alto ($-74 \mu\text{m}$) no tendrá efecto sobre la extracción de zinc. La contribución porcentual de este efecto también es insignificante (0.04%). De la misma forma las interacciones con los otros factores son insignificantes.

Entonces, el tamaño de partícula no tiene efecto en la lixiviación directa a presión atmosférica del concentrado de zinc. La mayoría de las investigaciones señalan que la disminución del tamaño de partícula favorece la extracción de zinc (Aaltonen, 2005; Dutrizac, 2006; Lampinen, Laari y Turunen, 2015; Lorenzo-Tallafigo y otros, 2018; Sadeghi, M y M, 2016; Santos y otros, 2016; Souza y otros, 2007). La extracción se favorecería debido a que el área superficial activa incrementa cuando el tamaño de partícula disminuye. Por otro lado, Sadeghi, Moghaddam y Ojaghi (2017) indican que el efecto galvánico y catalítico de la pirita sobre la esfalerita disminuye el efecto del tamaño de partícula en la extracción de zinc de la esfalerita.

4.2.1.5 Interacción de las Concentraciones Iniciales de Zinc y Ácido Sulfúrico

La interacción de las concentraciones iniciales de zinc y ácido sulfúrico (AC) se gráfica en la Figura 4-9 (Ver Anexo J). Esta interacción es negativa (-1.21). El efecto de la concentración inicial de ácido sulfúrico es pequeña cuando la concentración inicial de zinc está en el nivel alto y grande cuando la concentración inicial de zinc está en el nivel bajo. Se obtienen los

mejores resultados con la concentración de zinc baja y la concentración inicial de ácido sulfúrico alta. La contribución porcentual de esta interacción es la más significativa (42%). Entonces, las mejores extracciones de zinc parecerían obtenerse cuando la concentración inicial de zinc está en el nivel bajo y la del ácido en el nivel alto.

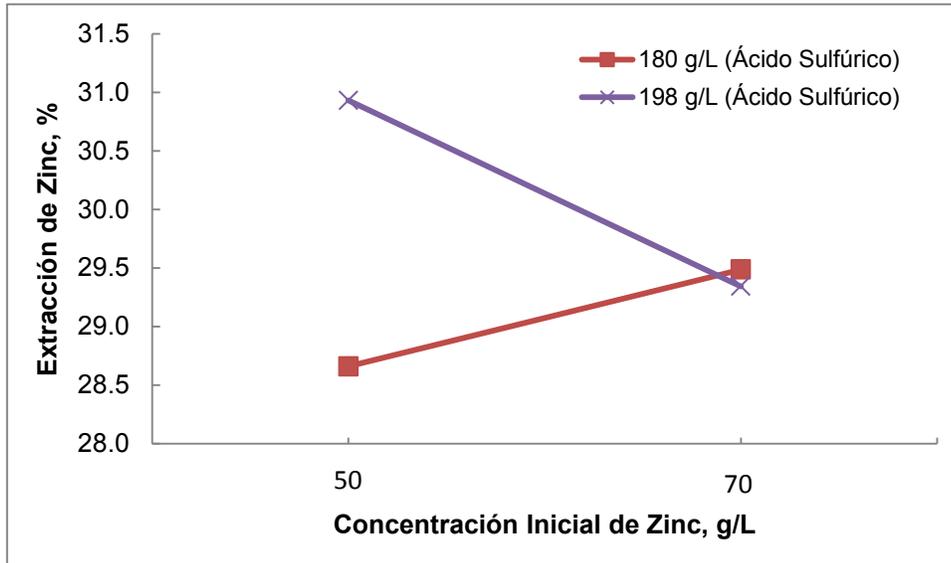


Figura 4-9 Gráfica del Efecto de la Interacción de las Concentraciones Iniciales de Zinc y Ácido Sulfúrico.

En la Figura 4-10 se muestra la gráfica de contorno de la superficie de respuesta cuando la concentración inicial de hierro (II) está en el nivel bajo (7 g/L). Los contornos se generan a partir del modelo de regresión en función de las variables naturales con $C_{Fe} = 7$, o

$$\hat{y} = -82.86 + 1.56 \cdot C_{Zn} + 0.601 \cdot C_{H_2SO_4} - 0.00833 \cdot C_{Zn} \cdot C_{H_2SO_4}$$

Los contornos son líneas curvas porque el modelo contiene un término de interacción. También se observa que las mejores extracciones se obtienen en el nivel bajo de zinc y en el nivel alto de ácido sulfúrico.

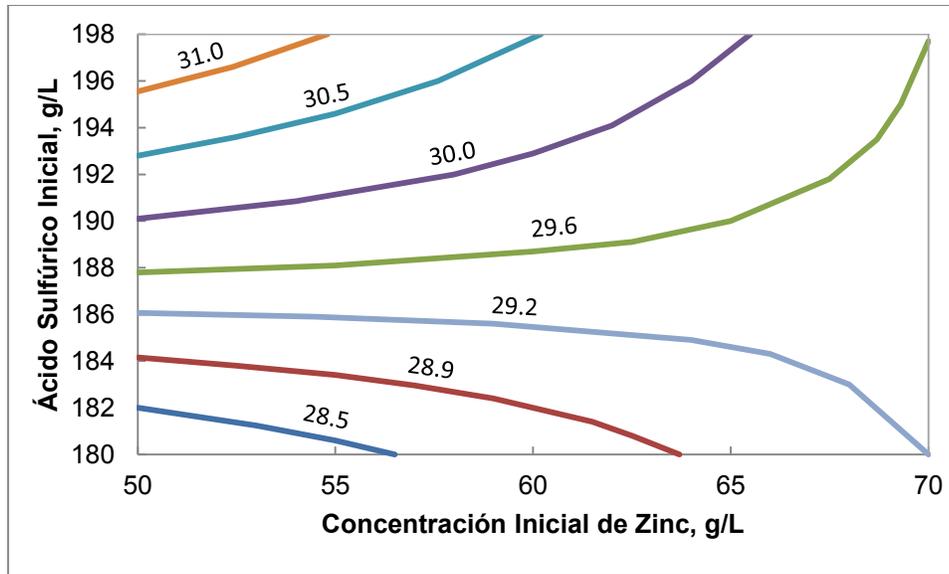


Figura 4-10 Gráfica de Contorno de la Extracción de Zinc con la Concentración Inicial de Hierro (II) en el Nivel Bajo (7 g/L).

4.2.1.6 Interacción de las Concentraciones Iniciales de Hierro (II) y Ácido Sulfúrico

La interacción de las concentraciones iniciales de hierro (II) y ácido sulfúrico (BC) se gráfica en la Figura 4-11 (Ver Anexo J). Esta interacción es negativa (-0.76). El efecto de la concentración inicial de ácido sulfúrico es pequeña cuando la concentración inicial de hierro (II) está en el nivel alto y grande cuando la concentración inicial de hierro (II) está en el nivel bajo. Los mejores resultados se obtienen con la concentraciones iniciales de hierro (II) baja y la de ácido sulfúrico alta. La contribución porcentual de esta interacción contribuye con el 17%.

Entonces, las mejores extracciones de zinc parecerían obtenerse cuando la concentración inicial de hierro (II) está en el nivel bajo y la del ácido en el nivel alto.

La Figura 4-12 es la gráfica de contorno de la superficie de respuesta cuando la concentración inicial de zinc está en el nivel bajo (50 g/L). Cuando se hace $C_{Zn} = 50$ en el modelo de regresión en función de las variables naturales se obtiene

$$\hat{y} = -27.13 + 3.15 \cdot C_{Fe} + 0.301 C_{H_2SO_4} - 0.0167 \cdot C_{Fe} \cdot C_{H_2SO_4}$$

Los contornos son líneas curvas porque el modelo contiene un término de interacción. También se observa que las mejores extracciones de zinc se obtienen en el nivel bajo de hierro (II) y en el nivel alto de ácido sulfúrico.

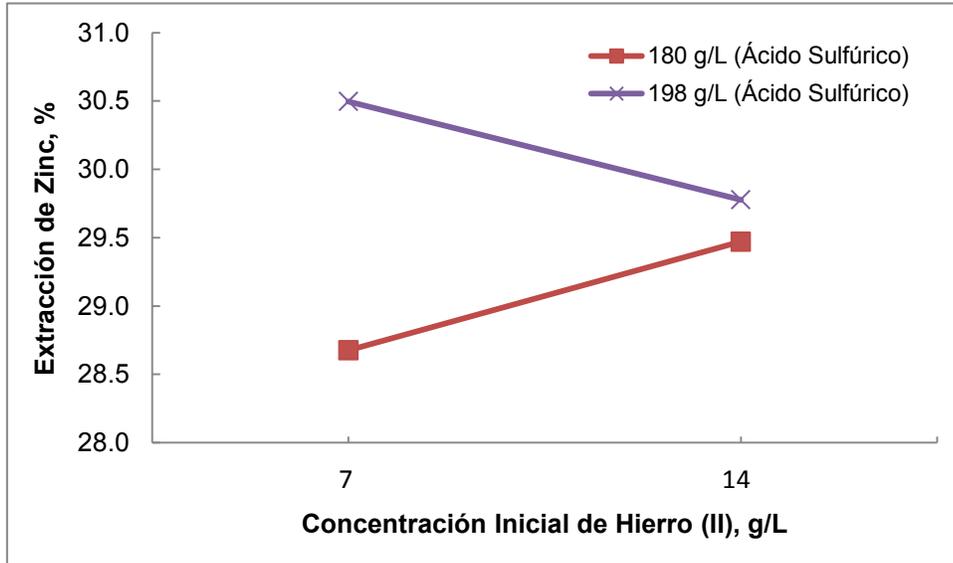


Figura 4-11 Gráfica del Efecto de la Interacción de las Concentraciones Iniciales de Hierro (II) y Ácido Sulfúrico.

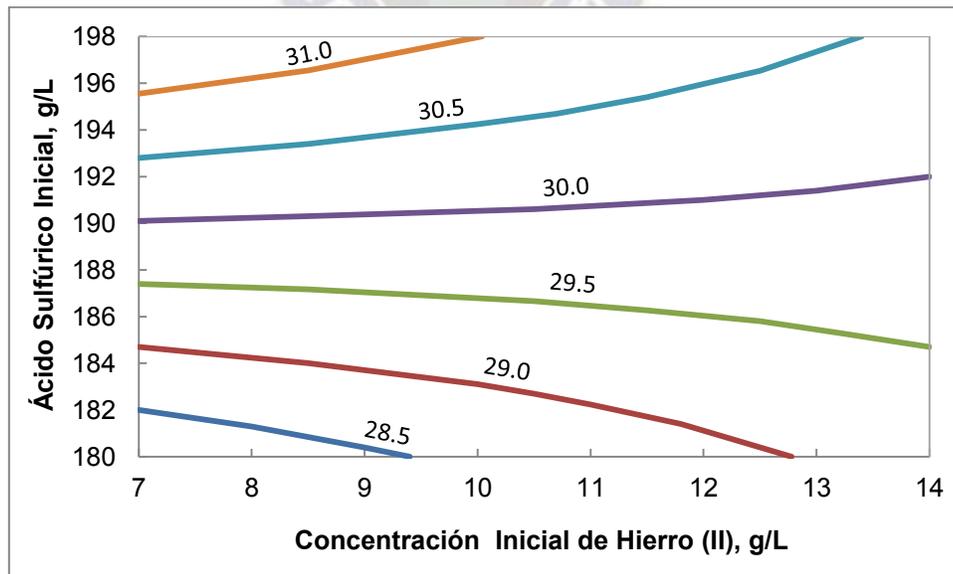


Figura 4-12 Gráfica de Contorno de la Extracción de Zinc con la Concentración Inicial de Zinc en el Nivel Bajo (50 g/L).

4.2.1.7 Interacción de las Concentraciones Iniciales de Zinc, Hierro (II) y Ácido Sulfúrico

La interacción de las concentraciones iniciales de zinc, hierro (II) y ácido sulfúrico (ABC) se gráfica en la Figura 4-13 (Ver el Anexo J). Esta interacción es positiva (0.29). El efecto de la concentraciones iniciales de hierro (II) y ácido sulfúrico es pequeña cuando la concentración inicial de zinc está en el nivel alto y grande cuando la concentración inicial de zinc está en el nivel bajo. El mejor resultado se obtiene con las concentraciones iniciales de zinc y hierro (II) bajas y la concentración inicial de ácido sulfúrico alta. Aunque la contribución porcentual de esta interacción es baja (2%) las mejores extracciones parecerían obtenerse cuando las concentraciones iniciales de zinc y hierro (II) están en el nivel bajo y la del ácido sulfúrico en el nivel alto.

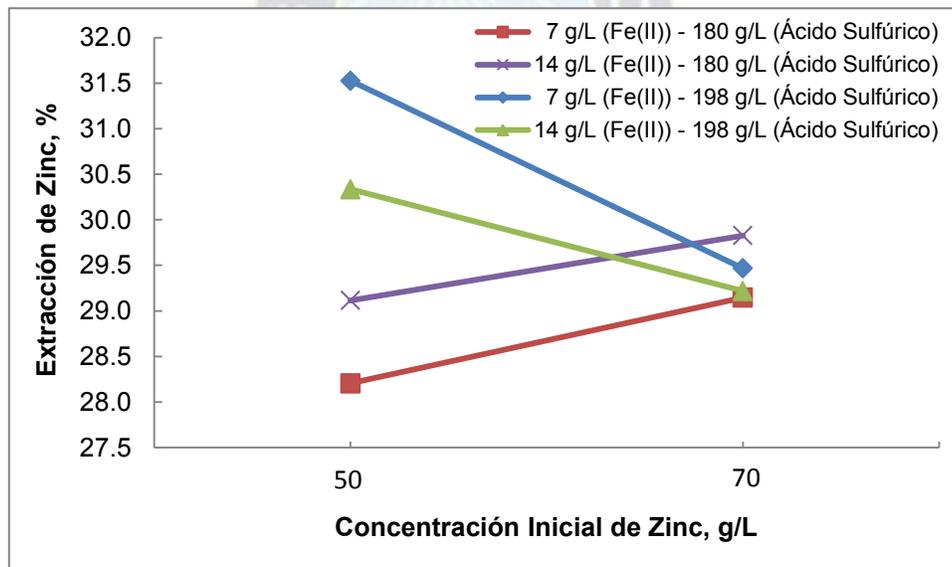


Figura 4-13 Gráfica del Efecto de la Interacción de las Concentraciones Iniciales de Zinc, Hierro (II) y Ácido Sulfúrico.

En la Figura 4-14 se muestra la gráfica de contorno de la superficie de respuesta cuando la concentración inicial de ácido sulfúrico está en el nivel alto (198 g/L). Los contornos se generan a partir del modelo de regresión en función de las variables naturales con $C_{H_2SO_4} = 198$, o

$$\hat{y} = 38.67 - 0.123 \cdot C_{Zn} - 0.359 \cdot C_{Fe} - 0.00417 \cdot C_{Zn} \cdot C_{Fe}$$

Los contornos son líneas curvas porque el modelo contiene un término de interacción. También se observa que las mejores extracciones se obtienen en los niveles bajos de concentraciones de zinc y hierro (II).

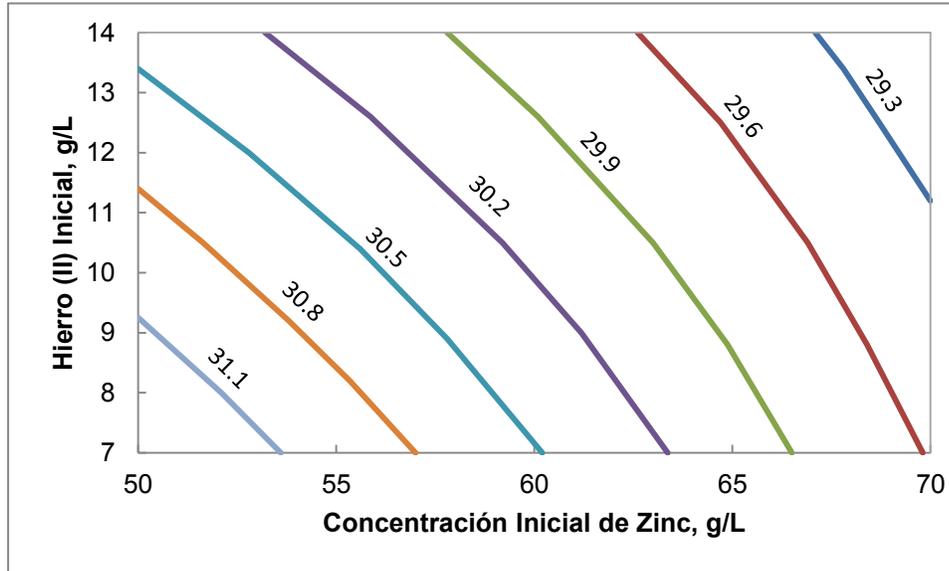


Figura 4-14 Gráfica de Contorno de la Extracción de Zinc con la Concentración Inicial de Ácido Sulfúrico en el Nivel Alto (198 g/L).

4.2.2 Lixiviación Directa a Presión Atmosférica del Concentrado de Zinc de la Localidad de Milluni en Tiempos del Proceso Industrial

Los resultados de las pruebas de lixiviación directa a presión atmosférica de concentrados de zinc en tiempos del proceso industrial fueron obtenidos para tiempos de 28 horas. Se efectuaron las pruebas de acuerdo a los resultados encontrados en el diseño factorial 2^4 , es decir, en los niveles bajos de concentraciones iniciales de zinc (50 g/L) y de hierro (II) (7 g/L) y en el nivel alto de ácido sulfúrico (198 g/L). Las pruebas se hicieron para los dos niveles de tamaño de partícula ($-45 \mu\text{m}$ y $-74 \mu\text{m}$) empleando 100 g de concentrado de zinc y 540 mL de solución lixivante. Las pruebas fueron efectuadas a una temperatura de 85°C , la agitación de 800 rpm e inyección de oxígeno a razón de 480 mL/min. A partir de los resultados de las pruebas se elaboraron los balances metalúrgicos y se caracterizaron los residuos por difracción de rayos x.

Los grados de extracción de zinc y de disolución del hierro para los dos tamaños de partícula se muestran en la Tabla 4-4 (Anexo K). Los valores de extracción de zinc (71.9% y 73.4%) resultan inferiores a los obtenidos en los procesos industriales, las que alcanzan recuperaciones de zinc entre 97 y 98% (Lahtinen y otros, 2005; Svens, 2012). En tanto que los grados de disolución de hierro (53.9 y 54.5%) resultan inferiores a las de zinc debido a que la pirita no reaccionaría. Existen varias causas que explicarían las bajas extracciones obtenidas de zinc. Causas como la temperatura de lixiviación, la formación de una zona de espuma, la disolución de oxígeno y la formación de los productos de reacción, que habrían afectado el grado de extracción de zinc. Los balances metalúrgicos para las dos pruebas de lixiviación para los dos tamaños de partícula se muestran en las Tablas 4-5 y 4-6, en tanto que las determinaciones de las leyes para los balances se muestran en el Anexo L.

Tabla 4-4 Grados de Extracción de Zinc y de Disolución de Hierro en las Pruebas de Lixiviación Directa en Tiempos del Proceso Industrial (28 Horas).

Tamaño de Partícula	Extracción de Zinc, %	Disolución de Hierro, %
< 45 µm	71.9	53.9
< 74 µm	73.4	54.5

Tabla 4.5 Balance Metalúrgico para las Pruebas de Lixiviación Directa para el Tamaño de Partícula Menor a 45 µm en Tiempos del Proceso Industrial (28 Horas).

Productos	Peso		Ley, %		Distribución, %	
	g	%	Zn	Fe	Zn	Fe
Solución Enriquecida	736.5	93.5	8.22	1.35	81.9	68.1
Sólido Residual	51.3	6.5	26.00	9.10	18.1	31.9
Pulpa Final	787.9	100.0	9.38	19.8	100.0	100.0
Solución Lixivante	678.2	87.1	3.98	0.56	36.2	24.8
Mineral Concentrado	100.0	12.9	47.54	11.45	63.8	75.2
Pulpa Inicial	778.2	100.0	9.58	20.44	100.0	100.0
Diferencia	1.2		-2.1	-3.3		

Tabla 4.6 Balance Metalúrgico para la Prueba de Lixiviación Directa para el Tamaño de Partícula Menor a 74 μm en Tiempos del Proceso Industria (28 Horas).

Productos	Peso		Ley, %		Distribución, %	
	g	%	Zn	Fe	Zn	Fe
Solución Enriquecida	735.0	93.6	8.33	1.36	82.9	67.0
Sólido Residual	50.4	6.4	25.15	9.80	17.1	33.0
Pulpa Final	785.3	100.0	9.41	1.90	100.0	100.0
Solución Lixivante	676.3	87.1	3.99	0.56	36.2	24.8
Mineral Concentrado	100.0	12.9	47.54	11.45	63.8	75.2
Pulpa Inicial	776.3	100.0	9.60	1.96	100.0	100.0
Diferencia	1.1		-2.0	-3.0		

La temperatura tiene un rol importante en el proceso de disolución del sulfuro de zinc (Aaltonen, 2005; Lahtinen y otros, 2005; Souza y otros, 2017). La constante de velocidad de lixiviación del sulfuro de zinc a 100°C es el doble comparada con su valor a 90°C (Svens, 2010). Svens (2012) recomienda en los parámetros de lixiviación directa a presión atmosférica una temperatura de reacción de 100°C. En las condiciones del altiplano boliviano (3600 metros sobre el nivel del mar) la temperatura de ebullición del agua alcanza los 89°C. En las pruebas se alcanzó 85°C en el baño de agua en ebullición. A pesar de que la temperatura tendría un efecto significativo en la lixiviación, Santos y otros (2016) experimentaron a 80°C y consiguen extracciones de zinc de 95%. Aunque ellos usaron una relación sólido a líquido menor (5%, peso/volumen) a la de las condiciones experimentales (18.5 % peso/volumen).

Otra causa importante para la menor extracción de zinc en relación al proceso industrial fue la formación de una zona de espuma en la superficie de la solución. Al formarse esta zona el concentrado fue arrastrado evitando que tenga contacto con la solución lixivante. Lahtinen y otros (2005) atribuyen la formación de esta zona por la reacción de los carbonatos presentes en el concentrado. Por tal motivo recomiendan que el burbujeo sea efectuado en la formación de la pulpa porque es fácil de controlarla cuando no hay inyección de oxígeno. Por su parte, Svens (2012) recomienda una premezcla de ciertos aditivos para limitar la formación de esta zona durante la lixiviación. En los experimentos este efecto se subsanó parcialmente con el impulsor colocado cerca de la superficie de la solución.

Otra causa del menor grado de extracción de zinc con relación al proceso industrial fue la disolución de oxígeno en la solución. La mayor cantidad de oxígeno disuelto en la solución favorece la oxidación de los iones hierro (II). En el proceso industrial el reactor de lixiviación tiene una altura de 20 m (Svens, 2010). Esto produce una presión hidrostática apreciable que favorece la disolución del oxígeno y le da mayor tiempo de residencia al oxígeno disuelto. En pequeños reactores que no tienen una presión hidrostática apreciable, la disolución del oxígeno y por consecuencia la oxidación de los iones hierro (II) se ve disminuida (Aaltonen, 2005).

Otra causa del menor grado de extracción de zinc con relación al proceso industrial podría ser la formación de los productos de reacción. El mecanismo de disolución del sulfuro de zinc es usualmente descrito por el modelo del núcleo sin reaccionar (Lahtinen y otros, 2005). Al principio la disolución ocurre en la superficie de la partícula, pero la superficie de reacción gradualmente se mueve al centro. El producto de la reacción, en este caso el azufre elemental, queda en su lugar. Entonces la reacción es rápida al principio y luego disminuye. Esto debido a que el oxidante y los productos solubles de la reacción tienen que atravesar la capa de azufre. Para vencer el efecto de los productos formados, el proceso de lixiviación está diseñado en más de una etapa (Sadeghi, Moghaddam y Ojaghi, 2017; Hakana y otros, 2007). El mecanismo descrito se observó en las pruebas de lixiviación. En los tiempos de lixiviación de 7 horas se obtuvo 30% de extracción de zinc, pero luego al cabo de 28 horas se alcanzó 71.9 y 73.4% para los dos tamaños. También cabe mencionar que las pruebas de 28 horas se hicieron en una sola etapa.

Finalmente, en la Figura 14-5 se muestran los difractogramas de los residuos de lixiviación para los dos tamaños de partícula. Las fases presentes son la esfalerita, el azufre y la pirita. La esfalerita es la fase principal pues no fue lixiviada completamente. Luego está el azufre como producto de la reacción de lixiviación. Por último, la pirita también está presente, pues no habría sido atacada en las condiciones de la lixiviación. Aparte de las líneas principales del azufre elemental, no aparecen nuevas líneas en el espectro de los residuos (Li y otros, 2010; Sadeghi, Moghaddam y Ojaghi Ikhchi, 2017; Santos y otros, 2010; Souza y otros, 2007; Xu, Jiang y Wang, 2013).

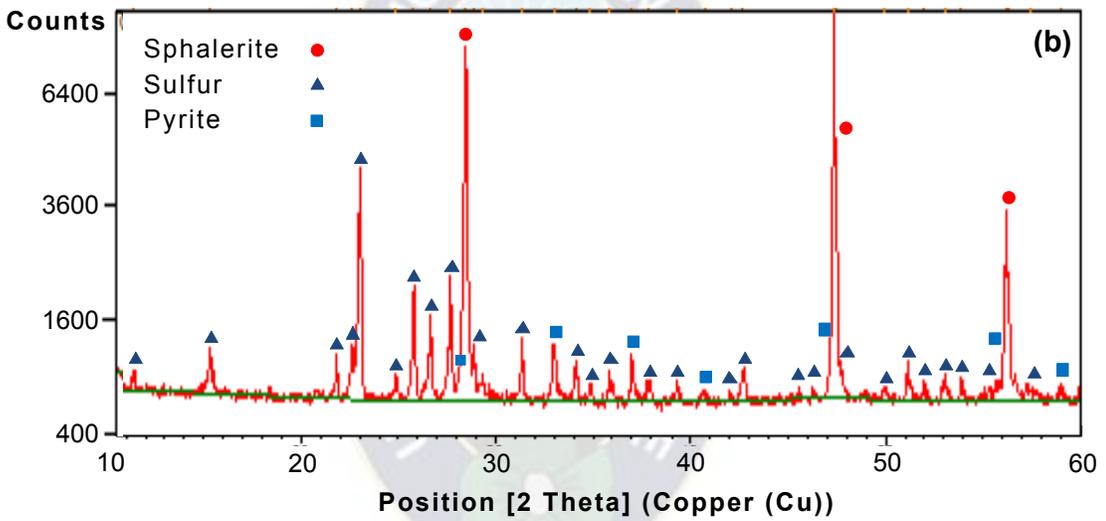
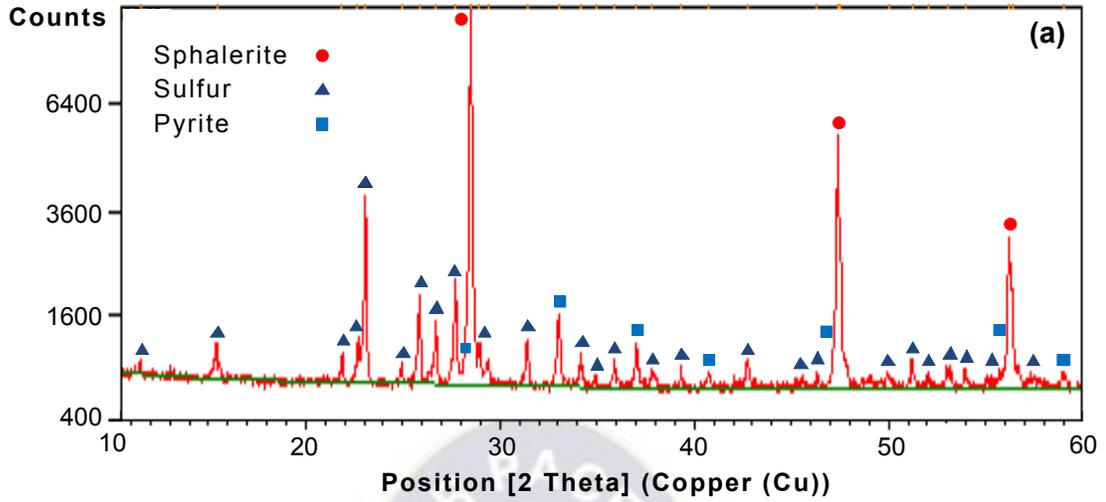


Figura 4-15 Difractogramas de los Sólidos Residuales de las Pruebas de Lixiviación de los Dos Tamaños de Partícula: (a) – 45 µm y (b) – 74 µm, en Tiempos del Proceso Industrial (28 Horas).

CONCLUSIONES

Se comprobó el proceso de lixiviación directa a presión atmosférica de concentrados de zinc en las condiciones atmosféricas del altiplano boliviano. Para tal fin se obtuvo una muestra de concentrado de zinc de la localidad de Milluni del departamento de La Paz. El concentrado se caracterizó y se lixivió a presión atmosférica de la ciudad de La Paz a una temperatura (85°C) cercana a la temperatura de ebullición del agua con una solución de composición similar a la del proceso industrial de lixiviación directa a presión atmosférica. Las variables que se consideraron para la lixiviación fueron: las concentraciones iniciales de zinc, hierro (II), ácido sulfúrico y el tamaño de partícula. Además, se empleó la inyección de oxígeno para regenerar el agente oxidante. En primer lugar, se empleó el diseño factorial 2^4 sin réplicas para determinar las mejores condiciones de lixiviación en 7 horas de reacción. Luego, a partir de las mejores condiciones de lixiviación encontradas, se efectuaron pruebas con un tiempo de 28 horas, similar al tiempo empleado en el proceso industrial. A partir de las pruebas se encontró que:

1. El concentrado de zinc está constituido principalmente de marmatita y pirita, y tiene además contenidos de cadmio, indio, estaño, plomo y plata. La composición aproximada del concentrado es de 81% de marmatita y 11% de pirita. La marmatita tiene un contenido aproximado de 87% de sulfuro de zinc y 13% de sulfuro de hierro (II) y tiene la fórmula molecular aproximada: $Zn_{0,86}Fe_{0,14}S$.
2. El concentrado de zinc tiene que ser molido para alcanzar el tamaño de partícula recomendado (45 μm) para el proceso de lixiviación directa a presión atmosférica. El análisis granulométrico del concentrado mostró que el tamaño de partícula está por debajo de 300 μm , cerca del 80% está por debajo de 150 μm , 40% está por debajo de 75 μm y 25% está por debajo de 45 μm .

3. La concentración inicial de ácido sulfúrico fue el factor más influyente e interactuó de forma significativa con las concentraciones iniciales de zinc y hierro (II). Esta variable tuvo un efecto directo sobre la lixiviación directa a presión atmosférica.
4. La concentración inicial de zinc influyó en bajo grado y su interacción con la concentración inicial de ácido sulfúrico fue la más significativa. Esta variable actuó de manera inversa en la lixiviación directa a presión atmosférica.
5. La concentración inicial de hierro (II) no influyó directamente, pero interactuó de forma significativa con la concentración inicial de ácido sulfúrico. Esta variable tuvo un efecto inverso en la lixiviación directa a presión atmosférica.
6. El tamaño de partícula no influyó de forma directa ni tampoco interactuó significativamente con el resto de los factores. Esta variable no tuvo efecto sobre la lixiviación directa a presión atmosférica.
7. Las mejores condiciones de lixiviación directa de concentrados de zinc a presión atmosférica se alcanzaron en los niveles bajos de concentración inicial de zinc (50 g/L) y hierro (II) (7 g/L) y en el nivel alto de concentración inicial de ácido sulfúrico (198 g/L).
8. La lixiviación directa a presión atmosférica del concentrado de zinc de la localidad de Milluni, en las condiciones atmosféricas de la ciudad de La Paz, se verifica con extracciones de 71.9% y 73.4% para los tamaños de partícula menores a 45 μm y 74 μm , respectivamente. Sin embargo, los valores de extracción alcanzados son inferiores a los de los procesos industriales.
9. El producto de la reacción de lixiviación en la lixiviación directa a presión atmosférica del concentrado de zinc de la localidad de Milluni es el azufre.
10. En las pruebas de lixiviación directa a presión atmosférica no se alcanzaron temperaturas mayores a los 89 °C por las condiciones atmosféricas, lo que limitó la reacción de disolución del sulfuro de zinc.

11. En las pruebas de lixiviación directa a presión atmosférica se formó una zona de espuma del mineral en la superficie de la pulpa, lo que resultó en la falta de contacto de parte del mineral con la solución lixivante, lo que redujo el grado de extracción de zinc.
12. Es necesario realizar pruebas de optimización considerando minimizar la zona de espuma que se forma.
13. El proceso de lixiviación directa a presión atmosférica es favorable en relación a que no da la formación de dióxido de azufre y también brinda la posibilidad de obtener subproductos como el indio, la plata y el cadmio.

De acuerdo a los resultados obtenidos y a las investigaciones revisadas en relación a la lixiviación directa a presión atmosférica de concentrados de zinc, se recomienda lo siguiente:

1. Optimizar el proceso de lixiviación directa a presión atmosférica de concentrados de zinc considerando lo siguiente: el uso de surfactantes, efectuar las pruebas en etapas, emplear catalizadores y simular el efecto de la presión hidrostática. En primer lugar, el uso de surfactantes como el sulfonato de sodio y otros similares mejora la dispersión de los sólidos en la solución (Aaltonen, 2005). Por otra parte, la lixiviación en contracorriente en dos o más etapas es efectiva para vencer el efecto de los productos formados. Santos y otros (2010) hicieron pruebas en contracorriente a nivel de laboratorio en dos y tres etapas y mejoraron la extracción de zinc en relación a la obtenida en una etapa. Por otro lado, el uso del ion cobre (II) como catalizador de la reacción de oxidación del ion hierro (II) a ion hierro (III) incrementa el grado de extracción del zinc (Aaltonen, 2005; Lahtinen y otros, 2005). Finalmente, el efectuar pruebas en un autoclave a una temperatura próxima a la de ebullición del agua, tomando en cuenta la presión hidrostática que se generaría, mejoraría la disolución de oxígeno, lo que incrementaría la regeneración del oxidante.
2. Estudiar la lixiviación y recuperación de indio del concentrado de zinc, ya que los concentrados están asociados con este metal (Murukami e Ishihara, 2013). Santos y

otros (2010) encontraron que la extracción del indio de concentrados de esfalerita es similar a la del zinc.

3. Diseñar un reactor para la lixiviación directa a presión atmosférica que es la parte principal del proceso (Hakana, 2005). En el diseño se considerarían la dispersión del sólido en la solución, la dispersión del oxígeno, el tiempo de residencia del oxígeno, la condensación del agua evaporada, el sistema de calentamiento, etcétera.
4. Probar la lixiviación directa a presión atmosférica de concentrados de zinc en una ciudad como Santa Cruz de la Sierra, donde la presión atmosférica permite alcanzar temperaturas cercanas a los 100°C.
5. Plantear un circuito de refinación de zinc que incluya la recuperación de indio, plata, etcétera, utilizando el proceso de lixiviación directa a presión atmosférica.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS Y ANEXOS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1. AALTONEN, M. (2005)** “The Dissolution Kinetics of Sphalerite Concentrates” Thesis for the degree of Licenciante of Science in Technology, Helsinki University of Technology, Espoo, Finland.
- 2. BALDERRAMA, F. y AJHUACHO, J. (2018)** “Lixiviación de Polvos de Óxido de Zinc Producidos en Horno Ausmelt a partir de Concentrados Sulfurosos de Zinc, en Soluciones de Ácido Sulfúrico” Trabajo presentado al XIV Congreso Internacional de Metalurgia y Ciencia de Materiales, Oruro, Bolivia.
- 3. BARRIENTOS, V. (1995)** “Análisis Industrial para un Proyecto de Refinación de Zinc”, Proyecto de grado inédito, Carrera de Ingeniería Industrial, Facultad de Ingeniería, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia.
- 4. CRUNDWELL, F. (1987)** “Kinetics and Mechanism of the Oxidative Dissolution of a Zinc Sulphide Concentrate in Ferric Sulphate Solutions” *Hydrometallurgy*, 19 (1987), pp. 227–242.
- 5. CRUNDWELL, F. (2013)** “The Dissolution and Leaching of Minerals Mechanisms, Myths and Misunderstandings”, *Hydrometallurgy* 139 (2013), pp. 132–148.
- 6. DENG, J., et al. (2019)** “Effect of Iron Concentration on the Crystallization and Electronic Structure of Sphalerite/Marmatite: A DFT Study” *Minerals Engineering* 136 (2019), pp. 168–174.
- 7. DUTRIZAC, J. (2006)** “The Dissolution of Sphalerite in Ferric Sulfate Media”, *Metallurgical and Materials Transactions B*, Volume 37B, April 2006, pp. 161–171.

8. El DIARIO de La Paz, Bolivia “Fundidoras del Exterior Procesan 80% de Minerales que se Produce en Bolivia”, Economía, Junio 8 de 2017, Disponible en el URL [Online] <http://www.eldiario.net/noticias/2017/2017_06/nt170608/economía.php?n=17&fundidoras-del-externo-procesan-80-de-minerales-que-se-produce-en-bo> Acceso en Mayo 30, 2018

9. ESTRADA-DE LOS SANTOS, *et al* (2016) “Catalytic and Galvanic Effects of Pyrite on Ferric Leaching of Sphalerite”, *Hydrometallurgy* 163 (2016), pp. 167–175.

10. LEMA, J. (2010) ¿Y la Refinería de Zinc?, Reporte Metalúrgico y de Materiales No. 7 – Abril 2010, pp. 40–41.

11. FELIX, N. (1997) “Indium”, Chapter 36, “Handbook of Extractive Metallurgy”, Vol III, F. Habashi, Ed., WILEY-VCH, Weinheim, Federal Republic of Germany, pp. 641–682.

12. FLORES, P. (2014) “Lixiviación Directa del Mineral de Zinc a Elevada Presión y Temperatura”, Proyecto de grado inédito, Carrera de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Mayor de San Andrés.

13. FUGLEBERG, S. (2014) “Improving the Competitiveness of the Electrolytic Zinc Process by Chemical Reaction Engineering Approach”, Doctoral Thesis, Laboratory of Industrial Chemistry and Reaction Engineering, Process Chemistry Centre, Department of Chemical Engineering, Abo Akademi University 2013, Turku, Finland.

14. FULS, H. and PETERSEN, J. (2013) “Evaluation of Processing Options for the Treatment of Zinc Sulphide Concentrates at Skorpion Zinc”, *The Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, Volume 113, pp. 423–434.

15. HAAKANA T., *et al.* (2008) “Outotec Direct Leaching Application in China”, *The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Lead and Zinc* 2008, pp. 69–84.

16. HENNING, A. (2018) “Mechanism and Kinetics of Atmospheric Sphalerite Oxidative and Non-Oxidative Leaching”, Master of Engineering Thesis, Faculty of Engineering at Stellenbosch University, South Africa.

17. HOYBOLIVIA.COM “Vinto Proyecta una Planta de Ácido Sulfúrico como Parte de la Fundición de Zinc en Oruro”, El primer periódico virtual, Julio 28 de 2017, Disponible en el URL [Online] <<http://hoybolivia.com/Noticia-php?IdNoticia=240444>> Acceso en Septiembre 10 de 2018.

18. INSTITUTO BOLIVIANO DE COMERCIO EXTERIOR (2019) “Cifras del Comercio Exterior Boliviano 2018” Año 27, No 272, Publicación del Instituto Boliviano de Comercio Exterior, Santa Cruz, Bolivia.

19. KARIMI, S., RASHCHI, F. and MOGHADDAM, J. (2017) “Parameters Optimization and Kinetics of Direct Atmospheric Leaching of Auguran Sphalerite” International Journal of Processing Mineral.

20. LA PATRIA de Oruro, Bolivia “Fundición de Vinto con Otro Horno Ausmelt para Fundir y Refinar Zinc”, Retrospectiva Minera, Mayo 19 de 2017, Disponible en el URL [Online]: <<http://lapatriaenlinea.com/?t=...>> Acceso en Mayo 30 de 2018.

21. LAHTINEN, M., *et al.* (2005) “Atmospheric Zinc Concentrate Leaching Technology of Outokumpu”, Lead & Zinc '05, Fujisawa T., Ed. C., Dutrizac J.E., Kuwa A, Piret N.L., Siegmund A. –J., Eds., The Mining and Materials Processing Institute of Japan, Kyoto, Japan 2005, pp. 803 – 816.

22. LAMPINEN, M. (2016) “Development of Hydrometallurgical Reactor Leaching of Zinc and Gold”, Thesis for the degree of Doctor of Science (Technology), Lapperanta University of Technology, Lapperanta, Finland.

23. LAMPINEN, M., LAARI, A. and TURUNEN, I. (2015) Kinetic Model for Direct Leaching of Zinc Sulfide Concentrates at High Slurry and Solute Concentration, Hydrometallurgy, Vol. 153, pp. 160–169.

24. LEMA, J. y CHAMBI, L. (2015) “Posibilidades de Recuperación de Zinc Electrolítico por Procesos Actuales”, Revista Metalúrgica, Universidad Técnica de Oruro, Oruro, Bolivia, pp. 11–18.

25. LEON, J., et al. (2018) “Análisis de Procesos para la Producción de Zinc en Bolivia”, Trabajo presentado al XIV Congreso Nacional de Metalurgia y Ciencia de Materiales, Universidad Técnica de Oruro, Oruro, Bolivia.

26. LI, C., et al. (2010) Oxidative Pressure Leaching of Sphalerite Concentrate with High Indium and Iron Content in Sulfuric Acid Medium Hydrometallurgy (102), pp. 91–94.

27. LORENZO-TALLAFIGO, J., et al. (2018) “Ferric Leaching of the Sphalerite Contained in a Bulk Concentrate: Kinetic Study”, Minerals Engineering 125 (2018), pp. 50–59.

28. MONTGOMERY, D. (2004) “Diseño Factorial 2^k” Capítulo 6, “Diseño y Análisis de Experimentos” Editorial Limusa, México, D.F., México, pp. 218-286.

29. MURUKAMI, H. and ISHIHARA, S. (2013) “Trace elements of Indium-Bearing Sphalerite from Tin-Polymetallic Deposits in Bolivia, China and Japan: A Femto-Second LA-ICPMS Study” Ore Geology Reviews 53 (2013), pp. 223-243.

30. PLAN DE DESARROLLO ECONÓMICO Y SOCIAL 2016-2020 EN EL MARCO DEL DESARROLLO INTEGRAL PARA VIVIR BIEN (2015) Estado Plurinacional de Bolivia

31. RUFF PROJECT (2019) “Project Website Containing an Integrated Database of Raman Spectra, X-Ray Diffraction and Chemistry Data for Minerals”, Disponible en el URL [Online] <<https://ruff.info/sphalerite/display=default/R060005>>, Acceso en Diciembre 10 de 2019.

32. SADEGHI, N., MOGHADDAM, J. and OJAGHI ILKHCHI, M. (2017) “Determination of Effective Parameters in Pilot Plant Scale Direct Leaching of Zinc Sulfide Concentrate”, Transactions of Nonferrous Metals Society of China 27(2017), pp. 2272-2281.

33. SANABRIA, H. (2000) “Propuesta de Alternativas para la Industrialización de Concentrados de Zinc en Bolivia”, Trabajo Dirigido, Facultad de Ingeniería, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia.

34. SANTOS, S., *et al.* (2010) “Ferric Sulphate/Chloride Leaching of Zinc and Minor Elements from a Sphalerite Concentrate”, *Minerals Engineering* 23 (2010), Elsevier, pp. 606–615

35. SANTOY, D. (2006) Dame Este Monte (Feat. Jesús Adrián Romero) [Canción]. En *En Otras Palabras*, Vástago Publishing L.L.C., BMI-Broadcast Music Inc.

36. SINCLAIR, J. (2005) “The Extractive Metallurgy of Zinc”, The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Spectrum Series Volume Number 13, 2005, Victoria, Australia.

37. SOUZA, *et al.* (2007) “The Leaching Kinetics of a Zinc Sulphide Concentrate in Acid Ferric Sulphate”, *Hydrometallurgy* 89(2007), pp. 72 – 81.

38. SVENS, K. (2010) “Outotec Atmospheric Zinc Concentrate Direct Leaching Process – Past, Present and Future”, *World of Metallurgy – ERZMETALL* 63 (2010) No. 3, pp. 136–141.

39. SVENS, K. (2012) “Direct Leaching Alternatives for Zinc Concentrates”, T.T. Chen Honorary Symposium on Hydrometallurgy, Electrometallurgy and Materials Characterization, Edited by Wang S., Dutrizac J. E., Free M. L., Hwang J. Y., and Kim D. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2012, pp. 191–206.

40. VELASCO, C. (2018) “Reducción Directa de Concentrados Sulfurosos de Zinc”, Trabajo presentado al XIV Congreso Nacional de Metalurgia y Ciencia de Materiales, Universidad Técnica de Oruro, Oruro, Bolivia.

41. WOOD, J., *et al.* (2015) “The Outotec® Direct Zinc Smelting Process”, Conference Paper, Proceedings of EMC 2015.

42. XU, Z., JIANG, Q. and WANG, CH. (2013) “Athmospheric Oxygen-Rich Direct Leaching Behavior of Zinc Sulphide Concentrate”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 23 (2013), pp. 3780–3787.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS Y ANEXOS

ANEXOS

A. Determinación de Zinc en Soluciones Producto de la Lixiviación Directa a Presión Atmosférica de Concentrados de Sulfuro de Zinc por Valoración Complexométrica con AEDT.

B. Determinación de Zinc en Concentrados de Sulfuro de Zinc por Valoración Complexométrica con AEDT

C. Composición Mineralógica Aproximada del Concentrado de Zinc de la Localidad de Milluni

D. Balances Metalúrgicos Aproximados de las Pruebas de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica de Concentrados de Zinc de la Localidad de Milluni

E. Resultados del Análisis Químico por el Método Complexométrico con AEDT para Determinar Zinc en las Pruebas de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica

F. Efectos Factoriales y Suma de Cuadrados del Diseño Factorial 2^4 sin Réplicas

G. Datos para Elaborar la Gráfica de Puntuaciones Normales de la Estimación de los Efectos del Diseño Factorial 2^4 sin Réplicas

H. Datos para Elaborar la Gráfica de Puntuaciones Normales de los Residuales del Diseño Factorial 2^4 sin Réplicas

I. Cálculos para el Análisis de Varianza del Diseño Factorial 2^3

J. Datos para Elaborar las Gráficas de los Efectos Principales y las Interacciones Significativas en el Diseño Factorial 2^4 sin Réplicas

K. Cálculo del Grado de Extracción de Zinc y del Grado de Disolución de Hierro para las Pruebas de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica en Tiempos del Proceso Industrial

L. Análisis Químico para las Pruebas de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica en Tiempos del Proceso Industrial

ANEXO A

Determinación de Zinc en Soluciones Producto de la Lixiviación Directa a Presión Atmosférica de Concentrados de Sulfuro de Zinc por Valoración Complexométrica con AEDT

Principio

Dilución con agua de la muestra de la solución producto de la lixiviación directa. Separación de aluminio, hierro y manganeso como hidróxido, utilizando precipitación con amoníaco y cloruro de amonio. El cobre es enmascarado. Determinación de zinc y cadmio juntos por valoración complexométrica (pH 5.5 a 5.7) con AEDT (ácido etilendiaminotetracético) en presencia del indicador naranja de xilenol. Determinación de cadmio y sustracción del valor de zinc.

Procedimiento

1. Tome una alícuota de 10 ml de solución producto de la lixiviación y afore con agua a 100 ml.
2. Tome una alícuota de 20 ml de la solución diluida y aumente ácido clorhídrico (2 mL) y peróxido de hidrógeno (2 mL) y caliente por 10 a 15 minutos.
3. Enfríe la solución y aumente 5 g de cloruro de amonio y amoníaco hasta la precipitación completa de hidróxidos de hierro, aluminio y manganeso (pH de 7 a 8)
4. Caliente hasta el punto de ebullición (aparición de la primera burbuja) para floccular los hidróxidos. Filtre recibiendo el filtrado en un vaso y lave el precipitado con solución de lavado.
5. Neutralice el filtrado usando ácido acético (1:1), entonces aumente 20 mL de solución tampón.
6. Aumente 2.5 ml de solución de fluoruro de amonio (5%) y 5 mL de solución de tiosulfato de sodio (10%).

7. Aumente 3 a 4 gotas del indicador naranja de xilenol y valore con la solución de AEDT 0.05 M (La solución tornará de rosado a amarillo).

Notas:

8. Tenga cuidado con la separación de hierro (Punto 6)
9. El pH (Punto 7) es muy importante. Si es necesario aumente más solución tampón. Se puede pasar el pH, use amoníaco para ajustarlo.

Determine Cd por absorción atómica y reste del resultado de zinc.

Reactivos

Acidos: ácido clorhídrico y ácido acético.

Bases: amoníaco

Sales: Cloruro de amonio.

Soluciones: solución de amoníaco y cloruro de amonio (solución de lavado), solución tampón de ácido acético y acetato de sodio (pH: 5.00 – 5-25), solución de fluoruro de amonio (5%), solución de tiosulfato de sodio (10%), solución estándar de AEDT (0.05 mol/L).

Indicador: Naranja de xilenol.

Aparatos

Pipeta volumétrica, vasos de precipitados, placa calefactora, Balanza analítica, vidrio de reloj, espátula recta, embudo de vidrio, papel filtro, pH metro, piseta, bureta graduada de 50 ml.

Referencias

AYRES, G., (1970) “Iones Complejos” Capítulo 7 “Análisis Químico Cuantitativo“, Segunda Edición, Editorial HARLA, México D.F., México, pp. 124-125.

Instituto de Investigaciones Metalúrgicas y de Materiales (2019) Procedimientos de Determinación de Laboratorio.

ISO 13658:2000(E), (2000) “Zinc Sulfide Concentrates – Determination of Zinc Content – Hydroxide Precipitation and EDTA Titrimetric Method”.

ANEXO B

Determinación de Zinc en Concentrados de Sulfuro de Zinc por Valoración Complexométrica con AEDT

Principio

Disolución de una muestra de concentrado de sulfuro de zinc en ácidos clorhídrico, nítrico y sulfúrico. Separación de aluminio, hierro y manganeso como hidróxido, utilizando precipitación con amoníaco y cloruro de amonio. Separación de plomo como sulfato. El cobre es enmascarado. Determinación de zinc y cadmio juntos por valoración complexométrica (pH 5.5 a 5.7) con AEDT (ácido etilendiaminotetracético) en presencia del indicador naranja de xilenol. Determinación de cadmio y sustracción del valor de zinc.

Procedimiento

1. Pese 0.3 g de muestra y transfiera a un vaso de 400 mL y aumente 2 a 3 mL de agua.
2. Aumente 20 mL de ácido clorhídrico y 10 mL de ácido nítrico, y hierva por 10-15 minutos.
3. Enfríe, luego aumente 5 mL de ácido sulfúrico y caliente hasta sequedad.
4. Enfríe, luego aumente 20 ml de ácido clorhídrico y 40 mL de agua, y caliente para disolver las sales (En este punto el zinc queda en la solución y el plomo queda en el precipitado blanco de sulfato de plomo).
5. Aumente peróxido de hidrógeno (5-10 mL) sin enfriar y caliente por 10 a 15 minutos.
6. Enfríe, aumente 5 g de cloruro de amonio y amoníaco hasta obtener un pH de 7 a 8. Hierva para flocular el hidróxido férrico y filtre, recibiendo el filtrado en un vaso. Lave el precipitado con solución de lavado.
7. Neutralice el filtrado usando ácido acético (1:1), entonces aumente 20 mL de solución tampón.
8. Aumente 2.5 ml de solución de fluoruro de amonio (5%) y 5 mL de solución de tiosulfato de sodio (10%).
9. Aumente 3 a 4 gotas del indicador naranja de xilenol y titule con la solución de AEDT 0.05 M (La solución tornará de rosado a amarillo).

Notas:

1. Tenga cuidado con la separación de hierro (Punto 6)
2. El pH (Punto 7) es muy importante. Si es necesario aumente más solución tampón.
Se puede pasar el pH, use amoniacó para ajustarlo.

Determine Cd por absorción atómica y reste del resultado de zinc.

Reactivos

Ácidos: ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido acético.

Bases: amoniacó

Sales: Cloruro de amonio.

Soluciones: solución de amoniacó y cloruro de amonio (solución de lavado), solución tampón de ácido acético y acetato de sodio (pH: 5.00 – 5-25), solución de fluoruro de amonio (5%), solución de tiosulfato de sodio (10%), solución estándar de AEDT (0.05 mol/L).

Indicador: Naranja de xilenol.

Aparatos

Pipeta volumétrica, vasos de precipitados, placa calefactora, balanza analítica, vidrio de reloj, espátula recta, embudo de vidrio, papel filtro, pH metro, piseta, bureta graduada de 50 ml.

Referencias

AYRES, G., (1970) “Iones Complejos” Capítulo 7, ”Análisis Químico Cuantitativo”, Segunda Edición, Editorial HARLA, México D.F., México, pp. 124-125.

Instituto de Investigaciones Metalúrgicas y de Materiales (2019) Procedimientos de Determinación de Laboratorio.

ISO 13658:2000(E), (2000) “Zinc Sulfide Concentrates – Determination of Zinc Content – Hydroxide Precipitation and EDTA Titrimetric Method”.

ANEXO C

Composición Mineralógica Aproximada del Concentrado de Zinc de la Localidad de Milluni

La composición mineralógica aproximada del concentrado de zinc de la localidad de Milluni fue calculada a partir de los análisis efectuados. Se empleó la composición química reportada por el laboratorio del Instituto de Investigaciones Geológicas y de Medio Ambiente y un aproximado de las composiciones de algunas plantas que procesan el concentrado. Por otro lado, la identificación de las fases cristalinas presentes se obtuvo del difractograma de rayos x. Por último se empleó el análisis de Fluorescencia de Rayos X para determinar los elementos presentes en la muestra del concentrado.

Las composiciones de los elementos para el cálculo de la composición mineralógica del concentrado son los siguientes:

Composición, %				
Zn	Fe	Pb	Cd	S
47.54	11.45	1.00	0.40	33.00

Las composiciones de zinc y hierro corresponden a las reportadas al análisis químico. Mientras que el contenido de plomo, cadmio y estaño, se estimaron de las composiciones reportadas por algunas empresas que procesan el concentrado. El plomo y el cadmio fueron identificados en el análisis por fluorescencia de rayos x.

A partir de los valores de las composiciones de zinc y las estimadas del plomo y cadmio, se obtienen los siguientes porcentajes de sus sulfuros:

$$70.9 \% \text{ ZnS} \quad 1.2 \% \text{ PbS} \quad 0.51 \% \text{ CdS}$$

Estos valores fueron determinados por la composición y los pesos atómicos y moleculares. Como ejemplo el cálculo para el sulfuro de zinc se muestra a continuación:

$$\%_{\text{ZnS}} = 47.54 \% \text{ Zn} \times \frac{97.43 \text{ g ZnS}}{65.37 \text{ g Zn}} = 70.9 \% \text{ ZnS}$$

Los porcentajes de pirita y sulfuro de hierro (II) de la marmatita fueron calculados de la composición del hierro y del cierre del balance del azufre. Esta distribución da los siguientes valores:

$$10.6 \% \text{FeS}_2 \quad 10.2 \% \text{FeS}$$

Estos valores fueron determinados a partir del siguiente sistema de ecuaciones:

$$\%(\text{Fe}, \text{FeS}_2) + \%(\text{Fe}, \text{FeS}) = 11.45 \quad (\text{C.1})$$

$$\%(\text{S}, \text{FeS}_2) + \%(\text{S}, \text{FeS}) = 9.4 \quad (\text{C.2})$$

donde:

- $\%(\text{Fe}, \text{FeS}_2)$: Porcentaje de hierro en la pirita
- $\%(\text{Fe}, \text{FeS})$: Porcentaje de hierro en la marmatita
- $\%(\text{S}, \text{FeS}_2)$: Porcentaje de azufre en la pirita
- $\%(\text{S}, \text{FeS})$: Porcentaje de azufre en la marmatita

La composición de la marmatita determinada a partir de los sulfuros de zinc y de hierro (II) calculados da la siguiente fórmula molecular:



Finalmente, la composición aproximada del concentrado del mineral de zinc es la siguiente:

Mineral	Fórmula	Composición, %
Marmatita	$\text{Zn}_{0.86}\text{Fe}_{0.14}\text{S}$	81.1
Pirita	FeS_2	10.6
Galena	PbS	1.2
	CdS	0.5
Otros		6.6

Se observa que el constituyente mayoritario es la marmatita, seguida por la pirita. Los minerales encontrados coinciden con el difractograma de la muestra.

ANEXO D

Balances Metalúrgicos Aproximados de las Pruebas de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica de Concentrados de Zinc de la Localidad de Milluni

Los balances metalúrgicos aproximados para las 16 pruebas de lixiviación directa a presión atmosférica se calcularon a partir de los pesos y los análisis y estimados de los contenidos de zinc en los productos. Los pesos del concentrado y de la solución lixivante se hizo al inicio de las pruebas. Mientras que el peso de la solución enriquecida se determinó por el pesaje de la solución obtenida y la solución retenida en el sólido residual. Esta solución retenida se determinó por diferencia entre el sólido residual húmedo y el sólido lavado y seco. Por último, el sólido residual se pesó luego de lavado y secado al ambiente. En cuanto las composiciones de los productos, la del concentrado se determinó en la caracterización. Mientras que la composición de la solución lixivante fue calculada a partir de la preparación de la solución. La composición de la solución enriquecida se determinó por análisis complexométrico y la composición del sólido residual fue estimada por el cierre del balance.

Los balances para las 16 pruebas de lixiviación directa a presión atmosférica fueron determinados con las siguientes condiciones experimentales: temperatura de reacción de 85°C, velocidad de agitación de 800 rpm, inyección de oxígeno de 540 mL/min y la variación de los factores seleccionados según el diseño factorial 2^4 que se detalla a continuación:

Factor	Número de Corrida							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Zinc, g/L	50	70	50	70	50	70	50	70
Hierro (II), g/L	7	7	14	14	7	7	14	14
Ácido Sulfúrico, g/L	180	180	180	180	198	198	198	198
Tamaño de Partícula, μm	- 45	- 45	- 45	- 45	- 45	- 45	- 45	- 45

Factor	Número de Corrida							
	9	10	11	12	13	14	15	16
Zinc, g/L	50	70	50	70	50	70	50	70
Hierro (II), g/L	7	7	14	14	7	7	14	14
Ácido Sulfúrico, g/L	180	180	180	180	198	198	198	198
Tamaño de Partícula, µm	-74	-74	-74	-74	-74	-74	-74	-74

Los pesos de los productos iniciales (solución lixivante y concentrado) y finales (solución enriquecida y sólido residual) y su suma (pulpa inicial y pulpa final) para las 16 corridas se muestran a continuación:

Pesos de los Productos de Lixiviación para las Pruebas de Lixiviación.

Productos	Peso, g							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Solución Enriquecida	680.3	708.5	696.0	761.1	718.7	727.0	683.6	752.6
Sólido Residual	77.2	78.2	74.6	74.4	75.7	76.2	73.9	74.6
Pulpa Final	757.5	786.6	770.6	835.5	794.4	803.2	757.4	827.2
Solución Lixivante	673.2	696.7	680.6	702.3	676.9	702.3	687.0	705.0
Concentrado	100.0	100.1	100.0	100.1	100.0	100.0	100.0	100.0
Pulpa Inicial	773.2	796.8	780.6	802.3	776.9	802.3	787.0	805.1
Diferencia	-2.1	-1.3	-1.3	4.0	2.2	0.1	-3.9	2.7

Pesos de los Productos de Lixiviación para las Pruebas de Lixiviación.

Productos	Peso, g							
	9	10	11	12	13	14	15	16
Solución Enriquecida	684.6	719.8	731.5	743.8	723.3	745.0	694.7	751.0
Sólido Residual	76.4	75.5	75.3	76.5	75.1	73.9	75.4	74.5
Pulpa Final	760.9	795.2	806.8	820.3	798.4	818.9	770.1	825.5
Solución Lixivante	670.7	696.6	680.6	701.5	678.6	697.2	686.2	707.5
Concentrado	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Pulpa Inicial	770.7	796.6	780.6	801.5	778.6	797.2	786.2	807.5
Diferencia	-1.3	-0.2	3.2	2.3	2.5	2.6	-2.1	2.2

Los porcentajes en peso de los productos para las 16 corridas según los pesos determinados se muestran a continuación:

Porcentaje en Peso de los Productos para las Pruebas de Lixiviación.

Productos	Peso, %							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Solución Enriquecida	90.0	90.5	90.7	90.7	90.6	91.0	90.2	91.0
Sólido Residual	10.0	9.5	9.3	9.3	9.4	9.0	9.8	9.0
Pulpa Final	100.0							
Solución Lixivante	87.0	87.4	87.2	87.5	87.2	87.5	87.3	87.6
Concentrado	13.0	12.6	12.8	12.5	12.8	12.5	12.7	12.4
Pulpa Inicial	100.0							

Porcentaje en Peso de los Productos para las Pruebas de Lixiviación.

Productos	Peso, %							
	9	10	11	12	13	14	15	16
Solución Enriquecida	90.0	90.5	90.7	90.7	90.6	91.0	90.2	91.0
Sólido Residual	10.0	9.5	9.3	9.3	9.4	9.0	9.8	9.0
Pulpa Final	100.0							
Solución Lixivante	87.0	87.4	87.2	87.5	87.2	87.5	87.3	87.6
Mineral Concentrado	13.0	12.6	12.8	12.5	12.8	12.5	12.7	12.4
Pulpa Inicial	100.0							

Las leyes de los productos para las 16 corridas se muestran a continuación:

Composición de Zinc de los Productos en la Lixiviación Directa a Presión Atmosférica.

Productos	Ley de Zinc, %							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Solución Enriquecida	5.89	7.19	5.58	6.81	5.80	6.96	5.96	6.89
Sólido Residual	44.8	44.6	44.8	42.7	43.3	45.3	43.9	45.2
Pulpa Final	9.80	10.74	9.24	10.16	9.33	10.42	9.67	10.34
Solución Lixivante	4.03	5.43	3.97	5.39	3.98	5.42	3.93	5.34
Mineral Concentrado	47.54	47.54	47.54	47.54	47.54	47.54	47.54	47.54
Pulpa Inicial	9.67	10.71	9.55	10.65	9.57	10.71	9.48	10.57
Diferencia	1.3	0.2	-3.4	-4.8	-2.6	-2.7	2.0	-2.2

Composición de Zinc de los Productos en la Lixiviación Directa a Presión Atmosférica.

Productos	Ley de Zinc, %							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Solución Enriquecida	5.89	7.19	5.58	6.81	5.80	6.96	5.96	6.89
Sólido Residual	44.8	44.6	44.8	42.7	43.3	45.3	43.9	45.2
Pulpa Final	9.80	10.74	9.24	10.16	9.33	10.42	9.67	10.34
Solución Lixivante	4.03	5.43	3.97	5.39	3.98	5.42	3.93	5.34
Mineral Concentrado	47.54	47.54	47.54	47.54	47.54	47.54	47.54	47.54
Pulpa Inicial	9.67	10.71	9.55	10.65	9.57	10.71	9.48	10.57
Diferencia	1.3	0.2	-3.4	-4.8	-2.6	-2.7	2.0	-2.2

Finalmente, la distribución de zinc para las 16 corridas entre los productos se muestra a continuación:

Distribución de Zinc en las Pruebas de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica.

Productos	Distribución de Zinc, %							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Solución Enriquecida	54.3	60.5	54.5	61.0	56.3	60.6	55.6	60.6
Sólido Residual	45.7	39.5	45.5	39.0	43.7	39.4	44.4	39.4
Pulpa Final	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Solución Lixivante	36.2	44.3	35.7	44.3	36.2	44.3	36.2	44.3
Mineral Concentrado	63.8	55.7	64.3	55.7	63.8	55.7	63.8	55.7
Pulpa Inicial	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Distribución de Zinc en las Pruebas de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica.

Productos	Distribución de Zinc, %							
	9	10	11	12	13	14	15	16
Solución Enriquecida	54.1	60.6	54.7	60.8	56.3	60.8	55.6	60.6
Sólido Residual	45.9	39.4	45.3	39.2	43.7	39.2	44.4	39.4
Pulpa Final	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Solución Lixivante	36.2	44.3	36.2	44.3	36.2	44.3	36.2	44.3
Mineral Concentrado	63.8	55.7	63.8	55.7	63.8	55.7	63.8	55.7
Pulpa Inicial	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

ANEXO E

Resultados del Análisis Químico por el Método Complexométrico con AEDT para Determinar Zinc en las Pruebas de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica

Los cálculos del análisis químico por el método complexométrico para determinar zinc en las pruebas de lixiviación directa a presión atmosférica fueron realizados de la siguiente forma. Se tomó 10 mL de muestra de la solución enriquecida que se diluyó a 100 mL. De la solución diluida se tomó 10 mL de alícuota que se tituló con solución de AEDT (ácido etilendiamintetracético) 0.05 M en presencia del indicador naranja de xilenol. Los volúmenes de muestra, densidad, dilución, volumen de alícuota, volumen gastado del titulante y el porcentaje de zinc determinado se muestran a continuación.

Número de Corrida	Muestra		Dilución, mL	Alícuota, mL	AEDT, mL	Zinc, %
	mL	g/mL				
1	10	1.293	100	10	23.3	5.89
2	10	1.340	100	10	29.45	7.19
3	10	1.298	100	10	22.15	5.58
4	10	1.308	100	10	27.25	6.81
5	10	1.290	100	10	22.9	5.80
6	10	1.338	100	10	28.5	6.96
7	10	1.324	100	10	24.15	5.96
8	10	1.351	100	10	28.45	6.89
9	10	1.298	100	10	23.6	5.94
10	10	1.328	100	10	28.8	7.09
11	10	1.313	100	10	23.8	5.92
12	10	1.333	100	10	27.9	6.84
13	10	1.285	100	10	22.95	5.84
14	10	1.346	100	10	29.3	7.12
15	10	1.330	100	10	24.65	6.06
16	10	1.348	100	10	28.3	6.86

Los valores de los porcentajes de zinc para la primera corrida se calcularon de la siguiente forma:

$$m_{Zn} = 23.3 \text{ mL} \cdot \frac{0.05 \text{ mmol AEDT}}{1 \text{ mL}} \cdot \frac{1 \text{ mmol Zn}}{1 \text{ mmol AEDT}} \cdot \frac{65.37 \text{ mg Zn}}{\text{mmol Zn}} = 76.07 \text{ mg Zn}$$

$$m_{Sol} = 10 \text{ mL} \cdot \frac{10 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} \cdot \frac{1.293 \text{ g}}{\text{mL}} = 1.293 \text{ g}$$

$$\%_{Zn} = \frac{76.07 \times 10^{-3} \text{ g Zn}}{1.293 \text{ g}} \cdot 100\% = 5.89 \% \text{ Zn}$$

Donde:

m_{Zn} : masa de zinc determinado por titulación con AEDT,

m_{Sol} : masa de la muestra de solución enriquecida,

$\%_{Zn}$: porcentaje de zinc en la muestra.

Referencias

AYRES, G., (1970) "Volumetrías de Precipitación y de Formación de Complejos o Ionógenos Débiles" Capítulo 25, "Análisis Químico Cuantitativo", Segunda Edición, Editorial HARLA, México D.F., México, pp. 350-375.

ANEXO F

Efectos Factoriales y Suma de Cuadrados del Diseño Factorial 2^4 sin Réplicas

Las pruebas de lixiviación directa a presión atmosférica de concentrados de sulfuro de zinc fueron llevadas a cabo en un experimento factorial 2^4 sin réplicas para estudiar los factores que se piensa influyen en la extracción de zinc. Los cuatro factores seleccionados fueron: las concentraciones iniciales de zinc (A), hierro (II) (B), ácido sulfúrico (C) y el tamaño de partícula (D). Cada factor estuvo presente con dos niveles. La matriz del diseño y los datos de la respuesta (porcentaje de extracción de zinc) obtenidos de una sola réplica del experimento 2^4 se muestran en la Tabla F-1. Las 16 corridas se hicieron de manera aleatoria. Se usó la notación “+” y “-“ para representar los niveles alto y bajo de los factores. Las combinaciones de los tratamientos en el orden estándar se escriben como (1), *a*, *b*, *ab*, *c*, *ac*, *bc*, *abc*, *d*, *ad*, *bd*, *abd*, *cd*, *acd*, *bcd* y *abcd*.

Tabla F-1 Experimento de Extracción de Zinc por Lixiviación Directa a Presión Atmosférica de Concentrados de Sulfuro de Zinc.

Número de Corrida	Factor				Etiqueta de la Corrida	Extracción de Zinc (%)
	A	B	C	D		
1	-	-	-	-	(1)	28.1
2	+	-	-	-	<i>a</i>	29.3
3	-	+	-	-	<i>b</i>	29.0
4	+	+	-	-	<i>ab</i>	29.7
5	-	-	+	-	<i>c</i>	31.5
6	+	-	+	-	<i>ac</i>	29.6
7	-	+	+	-	<i>bc</i>	30.3
8	+	+	+	-	<i>abc</i>	29.2
9	-	-	-	+	<i>d</i>	28.3
10	+	-	-	+	<i>ad</i>	29.0
11	-	+	-	+	<i>bd</i>	29.2
12	+	+	-	+	<i>abd</i>	30.0
13	-	-	+	+	<i>cd</i>	31.5
14	+	-	+	+	<i>acd</i>	29.3
15	-	+	+	+	<i>bcd</i>	30.3
16	-	+	+	+	<i>abcd</i>	29.2

Para estimar un efecto o calcular la suma de cuadrados de un efecto, primero se determina el contraste asociado con ese efecto. Esto puede hacerse siempre utilizando una tabla de signos positivos y negativos. La formación de signos positivos y negativos para las constantes de los contrastes del diseño 2^4 se muestra en la Tabla F-2. Los encabezados son los efectos principales (*A*, *B*, *C* y *D*), las interacciones (*AB*, *AC*, *AD*, *BC*, *BD*, *CD*, *ABC*, *ABD*, *ACD*, *BCD* y *ABCD*) e *I* que representa el total o promedio del experimento completo. Las etiquetas de los renglones son las combinaciones de los tratamientos. En las tres últimas filas están tabulados los contrastes, los efectos y la suma de cuadrados de los factores y sus interacciones.

Tabla F-2 Signos Algebraicos para Calcular los Efectos en el Diseño 2^4 .

Combinación de tratamientos	Efecto Factorial															
	I	A	B	AB	C	AC	BC	ABC	D	AD	BD	ABD	CD	ACD	BCD	ABCD
(1)	+	-	-	+	-	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	-
<i>a</i>	+	+	-	-	-	-	+	-	-	-	+	+	+	+	-	+
<i>b</i>	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+	+	-	+	-
<i>ab</i>	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
<i>c</i>	+	-	-	+	+	-	-	-	-	+	-	-	-	+	+	+
<i>ac</i>	+	+	-	-	+	+	-	+	-	-	+	+	-	-	+	-
<i>bc</i>	+	-	+	-	+	-	+	-	-	+	+	+	-	+	-	+
<i>abc</i>	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>d</i>	+	-	-	+	-	+	+	+	+	-	-	+	-	+	+	+
<i>ad</i>	+	+	-	-	-	-	+	-	+	+	-	-	-	-	+	-
<i>bd</i>	+	-	+	-	-	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	+
<i>abd</i>	+	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-
<i>cd</i>	+	-	-	+	+	-	-	-	+	-	-	+	+	-	-	-
<i>acd</i>	+	+	-	-	+	+	-	+	+	+	-	-	+	+	-	+
<i>bcd</i>	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
<i>abcd</i>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Contrastes		-3.0	0.3	1.4	8.5	-9.7	-6.1	2.3	0.3	-0.7	0.8	0.9	-0.8	0.1	-0.1	-0.3
Efectos		-0.38	0.04	0.18	1.06	-1.21	-0.76	0.29	0.04	-0.09	0.10	0.12	-0.10	0.01	-0.01	-0.04
Suma de Cuadrados		0.58	0.01	0.13	4.52	5.83	2.30	0.34	0.00	0.03	0.04	0.05	0.04	0.00	0.00	0.01

Para encontrar el contraste para estimar cualquier efecto, simplemente se multiplican los signos de la columna apropiada de la Tabla F-2 por la combinación de tratamientos correspondiente y se hace la suma. Por ejemplo, para estimar A, el contraste es

$$\text{Contraste}_A = - (1) + a - b + ab - c + ac - bc + abc - d + ad - bd + abd - cd + cd - bcd + abcd$$

$$\begin{aligned} \text{Contraste}_A = & - 28.1 + 29.3 - 29.0 + 29.7 - 31.5 + 29.6 - 30.3 + 29.2 - 28.3 + 29.0 - 29.2 + 30.0 \\ & - 31.5 + 29.3 - 30.3 + - 29.2 = - 3.0 \end{aligned}$$

Una vez que se han calculado los contrastes de los efectos, pueden estimarse los efectos (AB...K) y calcular las sumas de cuadrados ($SS_{AB...K}$) de acuerdo con

$$AB...K = [2/(n \cdot 2^k)] \cdot [\text{Contraste}_{AB...K}]$$

$$SS_{AB...K} = [1/(n \cdot 2^k)] \cdot [\text{Contraste}_{AB...K}]^2$$

Donde n (= 1) denota el número de réplicas y k (= 4) el número de factores. Por ejemplo el efecto y la suma de cuadrados del factor A resulta

$$A = [2/(1 \cdot 2^4)] \cdot [- 3.0] = - 0.38$$

$$SS_A = [1/(1 \cdot 2^4)] \cdot [-3.0]^2 = 0.58$$

Referencias

MONTGOMERY, D. (2004) “Diseño Factorial 2^k ” Capítulo 6, “Diseño y Análisis de Experimentos“, Editorial Limusa, México, D.F., México, pp. 218-286.

ANEXO G

Datos para Elaborar la Gráfica de Puntuaciones Normales de la Estimación de los Efectos del Diseño Factorial 2^4 sin Réplicas

En muchos casos un experimentador necesita comprobar si un conjunto de datos parece generarse a partir de una variable aleatoria con distribución normal. Muchos procedimientos estadísticos utilizados de manera común, como la determinación de los efectos significativos en el diseño factorial 2^4 sin réplicas, requieren que la distribución de probabilidad sea casi normal. La gráfica de puntuaciones normales es efectiva para detectar las desviaciones de la normalidad. Si los datos provienen de una distribución normal, la gráfica de puntuaciones normales parecerá una línea recta. Aunque implican un elemento de juicio subjetivo, los procedimientos gráficos son los más útiles para detectar desviaciones serias de la normalidad.

Puntuaciones Normales

El término puntuación normal se refiere a una muestra idealizada de la distribución normal estándar. Consiste en los valores de z (valor de la variable aleatoria) que dividen los ejes en intervalos de probabilidad iguales. La estimación de los Efectos del Diseño Factorial 2^4 tiene 15 efectos factoriales. Donde el intervalo para dividir los 15 efectos factoriales es de 0.0625 (1/16). Por lo que para el tamaño muestral $n = 15$, las puntuaciones normales son:

i	$F(z_i)$	$m_i = z_i$	i	$F(z_i)$	$m_i = z_i$	i	$F(z_i)$	$m_i = z_i$
1	0.0625	-1.53	6	0.3750	-0.32	11	0.6875	0.49
2	0.1250	-1.15	7	0.4375	-0.16	12	0.7500	0.67
3	0.1875	-0.89	8	0.5000	0.00	13	0.8125	0.89
4	0.2500	-0.67	9	0.5625	0.16	14	0.8750	1.15
5	0.3125	-0.49	10	0.6250	0.32	15	0.9375	1.53

donde:

m_i : Puntuación normal i -ésima

$F(z_i)$: Función de distribución normal estándar acumulada evaluada en z_i

z_i : Valor de la variable aleatoria. Calculado en Excel con la función
DISTR.NORM.ESTAND.INV(probabilidad).

Construcción de la Gráfica de Puntuaciones Normales

Para construir la gráfica de puntuaciones normales:

1. Ordene los datos de menor a mayor;
2. Obtenga las puntuaciones normales
3. Grafique la i -ésima observación, contra la i -ésima puntuación normal m_i , para toda i .

La siguiente tabla muestra los valores ordenados de la estimación de los efectos cotejados con las puntuaciones normales.

i	Estimación del Efecto en Orden	Término del Modelo	Puntuación Normal
1	-1.21	<i>AC</i>	-1.53
2	-0.76	<i>BC</i>	-1.15
3	-0.38	<i>A</i>	-0.89
4	-0.10	<i>CD</i>	-0.67
5	-0.09	<i>AD</i>	-0.49
6	-0.04	<i>ABCD</i>	-0.32
7	-0.01	<i>BCD</i>	-0.16
8	0.01	<i>ACD</i>	0.00
9	0.04	<i>D</i>	0.16
10	0.04	<i>B</i>	0.32
11	0.10	<i>BD</i>	0.49
12	0.12	<i>ABD</i>	0.67
13	0.18	<i>AB</i>	0.89
14	0.29	<i>ABC</i>	1.15
15	1.06	<i>C</i>	1.53

Los tres primeros puntos (AC, BC y A) y los dos últimos puntos (ABC y C) no están contenidos en la línea recta por lo que se constituyen en los efectos significativos para el experimento de lixiviación directa.

Referencias

JOHNSON, R. (2012), “Densidades de Probabilidad” Capítulo 5, “Probabilidad y Estadística para Ingenieros”, Octava Edición, Pearson, México, pp. 119-174.

GUTIERREZ, H. y SALAZAR, R. (2008) “Experimentos de un Solo Factor (Análisis de Varianza)”, Capítulo 3, “Análisis y Diseño de Experimentos”, Segunda Edición, McGraw-Hill Interamericana, México D.F., México, pp. 60-99.

MONTGOMERY, D. (2004) “Diseño Factorial 2^k ” Capítulo 6, “Diseño y Análisis de Experimentos”, Editorial Limusa, México, D.F., México, pp. 218-286.

ANEXO H

Datos para Elaborar la Gráfica de Puntuaciones Normales de los Residuales del Diseño Factorial 2^4 sin Réplicas

En muchos casos un experimentador necesita comprobar si un conjunto de datos parece generarse a partir de una variable aleatoria con distribución normal. Muchos procedimientos estadísticos utilizados de manera común, como la verificación del modelo de regresión mediante los residuales, requieren que la distribución de probabilidad sea casi normal. La gráfica de puntuaciones normales es efectiva para detectar las desviaciones de la normalidad. Si los datos provienen de una distribución normal, la gráfica de puntuaciones normales parecerá una línea recta. Aunque implican un elemento de juicio subjetivo, los procedimientos gráficos son los más útiles para detectar desviaciones serias de la normalidad.

Puntuación Normal

El término puntuación normal se refiere a una muestra idealizada de la distribución normal estándar. Consiste en los valores de z (valor de la variable aleatoria) que dividen los ejes en intervalos de probabilidad iguales. El diseño factorial 2^4 tiene 16 puntos, donde el intervalo para dividir los 16 puntos es de 0.058824... (1/17). Por lo que para el tamaño muestral $n = 16$, las puntuaciones normales son:

i	$F(z_i)$	$m_i = z_i$	i	$F(z_i)$	$m_i = z_i$	i	$F(z_i)$	$m_i = z_i$
1	0.058824	-1.56	6	0.352941	-0.38	11	0.647059	0.38
2	0.117647	-1.19	7	0.411765	-0.22	12	0.705882	0.54
3	0.176471	-0.93	8	0.470588	-0.07	13	0.764706	0.72
4	0.235294	-0.72	9	0.529412	0.07	14	0.823529	0.93
5	0.294118	-0.54	10	0.588235	0.22	15	0.882353	1.19
						16	0.941176	1.56

Donde:

m_i : Puntuación normal i -ésima

$F(z_i)$: Función de distribución normal estándar acumulada evaluada en z_i

z_i : Valor de la variable aleatoria. Calculado en Excel con la función
DISTR.NORM.ESTAND.INV(probabilidad).

Residuales

Los residuales son las diferencias entre el valor observado y el valor ajustado de la respuesta. El modelo de regresión se usa para obtener el valor predicho o ajustado de la respuesta en los 16 puntos del diseño. Por ejemplo, el porcentaje de extracción predicho para la corrida “(1)” (cuando las concentraciones iniciales de zinc, hierro (II) y ácido sulfúrico están en los niveles bajos; $x_1 = -1$, $x_2 = -1$ y $x_3 = -1$), es.

$$\hat{y} = 29.6 - (0.38/2) \cdot (-1) + (1.06/2) \cdot (-1) - (1.21/2) \cdot (-1) \cdot (-1) - (0.76/2) \cdot (-1) \cdot (-1) + (0.29/2) \cdot (-1) \cdot (-1) \cdot (-1) = 28.14$$

Puesto que el valor observado es 28.06, el residual es $e = y - \hat{y} = 28.06 - 28.14 = -0.07$. A continuación se presentan los valores de y , \hat{y} y $e = y - \hat{y}$ para las 16 observaciones.

	\hat{y}	y	$e = y - \hat{y}$
(1)	28.14	28.06	-0.07
<i>a</i>	29.25	29.26	0.00
<i>b</i>	29.19	29.02	-0.16
<i>ab</i>	29.72	29.68	-0.04
<i>c</i>	31.46	31.53	0.07
<i>ac</i>	29.58	29.62	0.04
<i>bc</i>	30.41	30.33	-0.08
<i>abc</i>	29.11	29.20	0.09
<i>d</i>	28.14	28.35	0.21
<i>ad</i>	29.25	29.03	-0.22
<i>bd</i>	29.19	29.21	0.02
<i>abd</i>	29.72	29.97	0.25
<i>cd</i>	31.46	31.53	0.07
<i>acd</i>	29.58	29.32	-0.26
<i>bcd</i>	30.41	30.34	-0.06
<i>abcd</i>	29.11	29.23	0.12

Datos para la Construcción de la Gráfica de Puntuaciones Normales de los Residuales

Para construir la gráfica de puntuaciones normales:

1. Ordene los datos de menor a mayor;
2. Obtenga las puntuaciones normales
3. Grafique la i -ésima observación, contra la i -ésima puntuación normal m_i , para toda i .

La siguiente tabla muestra los valores ordenados para la gráfica de puntuaciones normales de los residuales

I	Residual		Puntuación normal
1	-0.26	<i>acd</i>	-1.56
2	-0.22	<i>ad</i>	-1.19
3	-0.16	<i>b</i>	-0.93
4	-0.08	<i>bc</i>	-0.72
5	-0.07	<i>(1)</i>	-0.54
6	-0.06	<i>bcd</i>	-0.38
7	-0.04	<i>ab</i>	-0.22
8	0.00	<i>a</i>	-0.07
9	0.02	<i>bd</i>	0.07
10	0.04	<i>ac</i>	0.22
11	0.07	<i>cd</i>	0.38
12	0.07	<i>c</i>	0.54
13	0.09	<i>abc</i>	0.72
14	0.12	<i>abcd</i>	0.93
15	0.21	<i>d</i>	1.19
16	0.25	<i>abd</i>	1.56

Referencias

JOHNSON, R. (2012), “Densidades de Probabilidad” Capítulo 5, “Probabilidad y Estadística para Ingenieros”, Octava Edición, Pearson, México, pp. 119-174.

GUTIERREZ, H. y SALAZAR, R. (2008) “Experimentos de un Solo Factor (Análisis de Varianza)”, Capítulo 3, “Análisis y Diseño de Experimentos”, Segunda Edición, McGraw-Hill Interamericana, México D.F., México, pp. 60-99.

MONTGOMERY, D. (2004) “Diseño Factorial 2^k ” Capítulo 6, “Diseño y Análisis de Experimentos”, Editorial Limusa, México, D.F., México, pp. 218-286.

ANEXO I

Cálculos para el Análisis de Varianza del Diseño Factorial 2³

Es posible hacer otra interpretación de los efectos del diseño factorial 2⁴ del experimento de lixiviación directa a presión atmosférica. Puesto que *D* (tamaño de partícula) no es significativa y todas las interacciones en las que interviene *D* son insignificantes, *D* puede descartarse del experimento, de tal modo que el diseño se convierte en un factorial 2³ en *A*, *B* y *C* con dos réplicas. Esto es fácil de ver examinando únicamente las columnas *A*, *B* y *C* en la matriz del diseño 2⁴ y observando que esas columnas forman dos réplicas de un diseño 2³. Los datos se muestran en la Tabla I-1 y en la Figura I-1 se presenta la representación geométrica del diseño.

Tabla I.1 Datos del Experimento de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica.

Corrida	Factores			Etiquetas	Extracción de Zinc (%)		Factor	Niveles del Factor	
	A	B	C		Réplica 1	Réplica 2		Bajo (-)	Alto (+)
1	-	-	-	(1)	28.1	28.3	A (g/L)	50	70
2	+	-	-	<i>a</i>	29.3	29.0	B (g/L)	7	14
3	-	+	-	<i>b</i>	29.0	29.2	C (g/L)	180	198
4	+	+	-	<i>ab</i>	29.7	30.0			
5	-	-	+	<i>c</i>	31.5	31.5			
6	+	-	+	<i>ac</i>	29.6	29.3			
7	-	+	+	<i>bc</i>	30.3	30.3			
8	+	+	+	<i>abc</i>	29.2	29.2			

Al utilizarse los totales bajo las combinaciones de los tratamientos que se muestran en la Tabla I-1, los efectos de los factores y las sumas de cuadrados pueden estimarse por medio de la tabla de signos positivos y negativos, Tabla I-2.

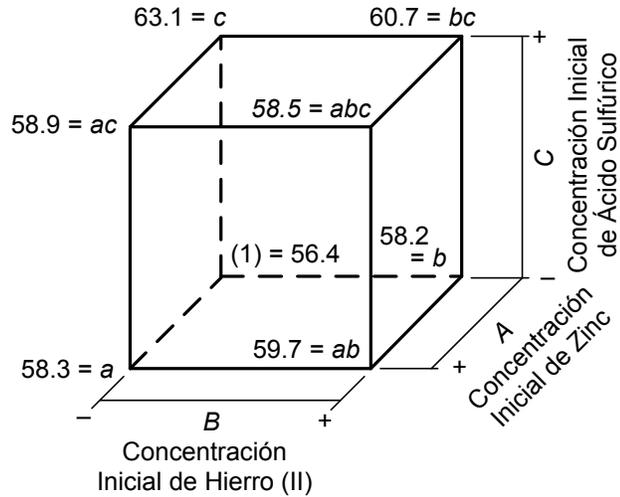


Figura I-1 Datos del Diseño 2^3 para el Experimento de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica.

Tabla I-2 Tabla de Signos Positivos y Negativos.

Combinación de Tratamientos	I	Efecto Factorial						
		A	B	AB	C	AC	BC	ABC
(1)	+	-	-	+	-	+	+	-
a	+	+	-	-	-	-	+	+
b	+	-	+	-	-	+	-	+
ab	+	+	+	+	-	-	-	-
c	+	-	-	+	+	-	-	+
ac	+	+	-	-	+	+	-	-
bc	+	-	+	-	+	-	+	-
abc	+	+	+	+	+	+	+	+
Contrastes		-3.05	0.30	1.42	8.51	-9.66	-6.06	2.34
Efectos		-0.38	0.04	0.18	1.06	-1.21	-0.76	0.29
Suma de Cuadrados		0.58	0.01	0.13	4.52	5.83	2.30	0.34

Para encontrar el contraste para estimar cualquier efecto, simplemente se multiplican los signos de la columna apropiada de la Tabla I-2 por la combinación de tratamientos correspondiente y se hace la suma. Por ejemplo, para estimar A, el contraste es

$$\text{Contraste}_A = - (1) + a - b + ab - c + ac - bc + abc$$

$$\text{Contraste}_A = - 56.41 + 58.29 - 58.23 + 59.66 - 63.05 + 58.94 - 60.67 + 58.44 = - 3.05$$

Una vez que se han calculado los contrastes de los efectos, pueden estimarse los efectos (AB...K) y calcular las sumas de cuadrados ($SS_{AB...K}$) de acuerdo con

$$AB...K = [2/(n \cdot 2^k)] \cdot [\text{Contraste}_{AB...K}]$$

$$SS_{AB...K} = [1/(n \cdot 2^k)] \cdot [\text{Contraste}_{AB...K}]^2$$

Donde n (= 2) denota el número de réplicas y k (= 3) el número de factores. Por ejemplo el efecto y la suma de cuadrados del factor A resulta:

$$A = [2/(2 \cdot 2^3)] \cdot [-3.05] = -0.38$$

$$SS_A = [1/(2 \cdot 2^3)] \cdot [-3.05]^2 = 0.58$$

La suma de cuadrados total es $SS_T = 13.88$, y por sustracción, $SS_E = 0.17$.

Donde:

$$SS_T = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^3 y_{ijk}^2 - \frac{y_{...}^2}{8(2)} = 14037.44 - 14023.56 = 13.88$$

y

$$SS_E = SS_T - SS_A - SS_B - SS_C - SS_{AB} - SS_{AC} - SS_{BC} - SS_{ABC}$$

$$SS_E = 13.88 - 0.58 - 0.01 - 4.52 - 0.13 - 5.83 - 2.30 - 0.34 = 0.17$$

En la Tabla I-3 se resumen las estimaciones de los efectos y las sumas de cuadrados. La columna etiquetada "contribución porcentual" mide la contribución porcentual de cada uno de los términos del modelo a la suma de cuadrados total. La contribución porcentual es con frecuencia una guía aproximada pero efectiva de la importancia relativa de cada término del modelo. El efecto de la concentración inicial de ácido sulfúrico (C, 33%) y las interacciones con las concentraciones iniciales de zinc (AC, 42%) y hierro (II) (BC, 17%) dominan el proceso con 91% de la variabilidad total, mientras que el efecto de la concentración inicial de zinc (A, 4%) y la interacción de las tres concentraciones iniciales (ABC, 2%) explican el 6%.

El análisis de varianza de la Tabla I-4 puede usarse para confirmar la magnitud de estos efectos. Por la Tabla I-4 se observa que el efecto C y las interacciones AC y BC son altamente significativos (todos tienen valores P muy pequeños; los valores P se calculan con

la función en Excel DISTR.F.CD(F_0 ; Grados de libertad de los factores; Grados de libertad del Error)).

Tabla I-3 Resumen de la Estimación de los Efectos del Experimento de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica.

Factor	Estimación del Efecto	Suma de Cuadrados	Contribución Porcentual
A	-0.38	0.58	4.2
B	0.04	0.01	0.0
C	1.06	4.52	32.6
AB	0.18	0.13	0.9
AC	-1.21	5.83	42.0
BC	-0.76	2.30	16.6
ABC	0.29	0.34	2.5
Error puro		0.17	1.2
Total		13.87	

Tabla I-4 Análisis de Varianza del Experimento de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado Medio	F_0	Valor P
A	0.58	1	0.580	27.9	0.00075
B	0.01	1	0.006	0.3	0.61160
C	4.52	1	4.522	217.5	0.00000
AB	0.13	1	0.127	6.1	0.03877
AC	5.83	1	5.833	280.6	0.00000
BC	2.30	1	2.299	110.6	0.00001
ABC	0.34	1	0.341	16.4	0.00367
Error	0.17	8	0.021		
Total	13.87	15			

Referencias

MONTGOMERY, D. (2004) “Diseño Factorial 2^k ” Capítulo 6, “Diseño y Análisis de Experimentos”, Editorial Limusa, México, D.F., México, pp. 218-286.

ANEXO J

Datos para Elaborar las Gráficas de los Efectos Principales y las Interacciones Significativas en el Diseño Factorial 2⁴ sin Réplicas

Las gráficas de los efectos principales y de las interacciones ayudan en el análisis gráfico de los resultados de los experimentos. Los datos para las gráficas de los efectos principales significativos A y C y las interacciones significativas AC, BC y ABC del experimento factorial 2⁴ de las pruebas se muestran en las siguientes tablas.

Tabla J-1 Datos para la Gráfica de los Efectos Principales en el Experimento de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica

Etiquetas	Extracción de zinc (%)	Efectos Principales			
		A		C	
		-	+	-	+
(1)	28.1	28.1		28.1	
<i>a</i>	29.3		29.3	29.3	
<i>b</i>	29.0	29.0			29.0
<i>ab</i>	29.7		29.7		29.7
<i>c</i>	31.5	31.5		31.5	
<i>ac</i>	29.6		29.6	29.6	
<i>bc</i>	30.3	30.3			30.3
<i>abc</i>	29.2		29.2		29.2
<i>d</i>	28.3	28.3		28.3	
<i>ad</i>	29.0		29.0	29.0	
<i>bd</i>	29.2	29.2			29.2
<i>abd</i>	30.0		30.0		30.0
<i>cd</i>	31.5	31.5		31.5	
<i>acd</i>	29.3		29.3	29.3	
<i>bcd</i>	30.3	30.3			30.3
<i>abcd</i>	29.2		29.2		29.2
Promedio		29.80	29.41	29.59	29.62

Tabla J-2 Datos para la Gráfica de las Interacciones Significativas del Experimento de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica.

Etiquetas	Extracción de zinc (%)	Interacciones							
		AC				BC			
		-/-	+/-	-/+	+/+	-/-	+/-	-/+	+/+
(1)	28.1	28.1				28.1			
a	29.3		29.3			29.3			
b	29.0	29.0					29.0		
ab	29.7		29.7				29.7		
c	31.5			31.5				31.5	
ac	29.6				29.6			29.6	
bc	30.3			30.3					30.3
abc	29.2				29.2				29.2
d	28.3	28.3				28.3			
ad	29.0		29.0			29.0			
bd	29.2	29.2					29.2		
abd	30.0		30.0				30.0		
cd	31.5			31.5				31.5	
acd	29.3				29.3			29.3	
bcd	30.3			30.3					30.3
abcd	29.2				29.2				29.2
Promedio		28.66	29.49	30.93	29.34	28.68	29.47	30.50	29.78

Tabla J-3 Datos para la Gráfica de la Interacción de los Tres Efectos Significativos del Experimento de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica

Etiquetas	Extracción de zinc (%)	Interacción							
		ABC							
		-/-/-	+/-/-	-/+/-	+ +/+	-/-/+	+/-/+	-/+/+	+ +/+
(1)	28.1	28.1							
a	29.3		29.3						
b	29.0			29.0					
ab	29.7				29.7				
c	31.5					31.5			
ac	29.6						29.6		
bc	30.3							30.3	
abc	29.2								29.2
d	28.3	28.3							
ad	29.0		29.0						
bd	29.2			29.2					
abd	30.0				30.0				
cd	31.5					31.5			
acd	29.3						29.3		
bcd	30.3							30.3	
abcd	29.2								29.2
Promedio	29.61	28.21	29.15	29.12	29.83	31.53	29.47	30.34	29.22

Referencias

MONTGOMERY, D. (2004) “Diseño Factorial 2^k” Capítulo 6, “Diseño y Análisis de Experimentos”, Editorial Limusa, México, D.F., México, pp. 218-286.

ANEXO K

Cálculo del Grado de Extracción de Zinc y del Grado de Disolución de Hierro para las Pruebas de Lixiviación Directa a Presión Atmosférica en Tiempos del Proceso Industrial

Cálculos del Grado de Extracción de Zinc

Los grados de extracción de zinc se calculan a partir de los contenidos de zinc del concentrado y del residuo

Para el tamaño menor a 45 μm :

$$m_{Zn\ Conc} = 100\ g\ Conc \cdot \frac{47.54\ g\ Zn}{100\ g\ Conc} = 47.54\ g\ Zn$$

$$m_{Zn\ Res} = 51.3\ g\ Res \cdot \frac{26.00\ g\ Zn}{100\ g\ Res} = 13.33\ g\ Zn$$

$$m_{Zn\ Dis} = m_{Zn\ Conc} - m_{Zn\ Res} = 47.54\ g\ Zn - 13.33\ g\ Zn = 34.21\ g\ Zn$$

$$E_{Zn} = \frac{m_{Zn\ Dis}}{m_{Zn\ Conc}} \cdot 100\% = \frac{34.21\ g\ Zn}{47.54\ g\ Zn} \cdot 100\% = 71.9\ \%$$

Donde:

$m_{Zn\ Conc}$: masa de zinc en el concentrado,

Conc: Concentrado,

$m_{Zn\ Res}$: masa de zinc en el residuo sólido,

Res: residuo sólido,

$m_{Zn\ Dis}$: masa de zinc disuelto,

E_{Zn} : porcentaje de extracción de zinc.

De la misma forma para el tamaño menor a 74 μm :

Masa del concentrado = 100.0 g,

Ley de zinc del concentrado = 47.54 %

Masa del residuo = 50.4 g,

Ley de zinc del residuo = 25.15 %

Extracción de zinc = 73.4 %

Grados de Disolución de Hierro

Los grados de disolución de hierro se calcularon a partir de la diferencia entre el contenido de hierro en la solución enriquecida y el contenido de hierro en la solución lixivante.

Para el tamaño menor a 45 μm se obtiene:

$$m_{\text{Fe Conc}} = 100.0 \text{ g Conc} \cdot \frac{11.45 \text{ g Fe}}{100 \text{ g Conc}} = 11.45 \text{ g Fe}$$

$$m_{\text{Fe Sol Lix}} = 678.2 \text{ g Sol Lix} \cdot \frac{0.558 \text{ g Fe}}{100 \text{ g Sol Lix}} = 3.78 \text{ g Fe}$$

$$m_{\text{Fe Sol En}} = 736.5 \text{ g Sol En} \cdot \frac{1.35 \text{ g Fe}}{100 \text{ g Sol En}} = 9.94 \text{ g Fe}$$

$$m_{\text{Fe Dis}} = m_{\text{Fe Sol En}} - m_{\text{Fe Sol Lix}} = 9.94 - 3.78 = 6.16 \text{ g Fe}$$

$$D_{\text{Fe}} = \frac{m_{\text{Fe Dis}}}{m_{\text{Fe Conc}}} \cdot 100\% = \frac{6.16 \text{ g Fe}}{11.45 \text{ g Fe}} \cdot 100\% = 53.9 \% \text{ Fe}$$

Donde:

$m_{\text{Fe Conc}}$: masa de hierro en el concentrado,

$m_{\text{Fe Sol Lix}}$: masa de hierro en la solución lixivante,

$m_{\text{Fe Sol En}}$: masa de hierro en la solución enriquecida,

$m_{\text{Fe Dis}}$: masa de hierro disuelto,

D_{Fe} : porcentaje de hierro disuelto.

De la misma forma para el tamaño menor a 74 μm , se obtiene:

Masa del concentrado = 100.0 g

Ley de hierro del concentrado = 11.45 %,

Ley de hierro del concentrado = 11.45 %

Masa de la solución lixivante = 676.3 g,

Ley de hierro de la solución lixivante = 0.559 %

Masa de la solución enriquecida = 735.0 g

Ley de hierro en la solución enriquecida = 1.36 %

Porcentaje de hierro disuelto = 54.5 %

ANEXO L

Análisis Químico para las Pruebas de Lixiviación a Presión Atmosférica en Tiempos del Proceso Industrial

El análisis químico para las pruebas de lixiviación directa a presión atmosférica para la segunda parte experimental fue determinado como muestra la Tabla L-1. El zinc del mineral concentrado fue determinado por absorción atómica, mientras que el zinc en los residuos de lixiviación y para las soluciones enriquecidas fue determinado por el método complexométrico con AEDT (ácido etilendiaminotetracético). Por otro lado, el hierro en los residuos de lixiviación fue determinado por absorción atómica. El detalle de los volúmenes utilizados para el análisis complexométrico de los residuos se muestran en la Tabla L-2 y el de las soluciones enriquecidas en la Tabla L-3. Para las determinaciones complexométricas se hicieron dos réplicas.

Tabla L-1 Métodos para la Determinación de Zinc y Hierro en las Pruebas de Lixiviación Directa en un Tiempo de 28 Horas.

Tipo de Muestra	Ley, %		Método de Determinación
	Zn	Fe	
Mineral Concentrado	47.54	11.45	Por absorción atómica (IGEMA*)
Residuo de lixiviación (< 45 µm)	26.00		Por el método complexométrico con AEDT**
Residuo de lixiviación (< 74 µm)	25.15		Por el método complexométrico con AEDT
Solución Enriquecida (< 45 µm)	8.22	1.35	Zinc por el método complexométrico con AEDT y hierro por Absorción atómica (IIMETMAT***)
Solución Enriquecida (< 74 µm)	8.33	1.36	

* Instituto de Investigaciones Geológicas y de Medio Ambiente

** Acido etilendiaminotetracético

*** Instituto de Investigaciones Metalúrgicas y de Materiales

Tabla L-2 Detalle de Volúmenes Gastados por el Método Complexométrico con AEDT 0.05 M.

Muestra	Muestra, g		AEDT, mL		Zinc, %		
	I	II	I	II	I	II	Media
Residuo de Lixiviación (<45µm)	0.5015	0.5005	40.15	40.1	26.00	26.01	26.00
Residuo de Lixiviación (<74µm)	0.5005	0.5003	38.45	38.55	25.11	25.19	25.15

El zinc de los residuos de lixiviación para la primera réplica fue determinado como se muestra a continuación:

$$m_{Zn} = 38.45 \text{ mL} \cdot \frac{0.05 \text{ mmol AEDT}}{\text{mL}} \cdot \frac{1 \text{ mmol Zn}}{1 \text{ mmol AEDT}} \cdot \frac{65.37 \text{ mg Zn}}{1 \text{ mmol Zn}} = 125.7 \text{ mg Zn}$$

$$\%_{Zn} = \frac{125.7 \times 10^{-3} \text{ g Zn}}{0.5005 \text{ g}} \cdot 100\% = 25.11 \% \text{ Zn}$$

Donde:

m_{Zn} : masa de zinc en la muestra de residuos sólidos,

$\%_{Zn}$: porcentaje de zinc en la muestra de residuo sólido.

Tabla L-3 Detalle de Volúmenes Gastados por el Método Complexométrico con AEDT 0.05 M.

Muestra	Muestra		Dilu- ción, mL	Ali- cuota, mL	AEDT, mL		Zinc, %		
	mL	g/mL			I	II	I	II	Media
Solución Enriquecida (<45 μm)	10	1.32	100	10	33.2	33.3	8.20	8.24	8.22
Solución Enriquecida (<74 μm)	10	1.27	100	10	32.3	32.3	8.33	8.33	8.33

El zinc fue determinado como sigue, para la primera réplica de la solución enriquecida para el tamaño menor a 74 μm :

$$m_{Zn} = 32.3 \text{ mL} \cdot \frac{0.05 \text{ mmol AEDT}}{\text{mL}} \cdot \frac{1 \text{ mmol Zn}}{1 \text{ mmol AEDT}} \cdot \frac{65.37 \text{ g Zn}}{1 \text{ mol Zn}} = 105.6 \text{ mg Zn}$$

$$m_{Sol} = 10 \text{ mL} \cdot \frac{10 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} \cdot \frac{1.267 \text{ g}}{1 \text{ mL}} = 1.267 \text{ g}$$

$$\%_{Zn} = \frac{105.6 \times 10^{-3} \text{ g Zn}}{1.267 \text{ g}} \cdot 100\% = 8.33 \% \text{ Zn}$$

Donde:

m_{Zn} : masa de zinc en la muestra de solución enriquecida,

m_{Sol} : masa de la muestra de solución enriquecida,

$\%_{Zn}$: porcentaje de zinc en la solución enriquecida.

Correo electrónico: javiersqu@gmail.com

Teléfono Celular. 73721899