

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS

FACULTAD DE TECNOLOGÍA

QUÍMICA INDUSTRIAL



**“OBTENCION DE EXTRACTO LÍQUIDO DE MANGANESO,
MEDIANTE LIXIVIACION DE LA PIROLUSITA-HEMATITA
(MnO₂- Fe₂O₃)”**

PROYECTO DE GRADO

**PARA OPTAR AL GRADO ACADÉMICO DE LICENCIATURA EN QUÍMICA
INDUSTRIAL**

POSTULANTE: XIMENA PAUCARA MAMANI

TUTOR: ING. CESAR RUIZ

La Paz – Bolivia

2016

DEDICATORIA

El presente proyecto va dedicado primeramente a Dios por darme la oportunidad de vivir y por estar con mígo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a las personas más importantes de mi vida mi hija JAASIEL y esposo JORGE.

AGRADECIMIENTOS Y RECONOCIMIENTOS

- *Primeramente agradecer al instituto de investigaciones de metalurgia y materiales de la carrera de Ingeniería metalurgia y materiales (IIMETMAT).*
- *En especial al Lic. Oscar Calle Calderón quien me abrió las puertas de la institución donde se llevó a cabo todo el proyecto brindándome conocimiento.*
- *Del mismo modo agradecer a los docentes encargados del proyecto de manganeso (COMIBOL) por colaborarme e instruirme en el área de metalurgia donde mi persona aprendió a utilizar diferentes equipos y materiales de dicha institución.*
- *Agradecer a la Carrera de Química Industrial de la Facultad de Tecnología, a mi tutor: Ing. Cesar Ruiz, y al tribunal examinador los señores docentes Ing. Gabriel Mejía., Ing. Sandro Poppe Montero y Lic. Jorge Velasco Orellanos.*

Asimismo agradecer a mi esposo quien me motivo a cumplir este objetivo, para crecer juntos como pareja y profesionalmente.

También agradecer a mis padres Roberto Paucara Rodríguez y Rosa Mamani Aliaga quienes me brindaron educación y apoyo en el transcurso de mis estudios.

INDICE GENERAL

CAPITULO I: INTRODUCCION

1.1	Antecedentes	1
1.1.1	Generalidades del manganeso	2
1.1.2	Propiedades físico químicas del manganeso	3
1.1.3	Propiedades físicas de la pirolusita	4
1.2	Identificación del problema	5
1.3	Justificación	5
1.3.1	Justificación técnica	5
1.3.2	Justificación económica	6
1.3.3	Justificación social	6
1.4	Objetivos	9
1.4.1	Objetivo general	9
1.4.2	Objetivos específicos	9

CAPITULO II: FUNDAMENTO TEORICO

2.1	Hidrometalurgia	10
2.2	Estudio básico del proceso de purificación de la pirolusita	10
2.3	Efecto de la temperatura y la concentración de ácido sulfúrico en la lixiviación de minerales de pirolusita de bajo grado	11
2.4	Extracción	11
2.5	Lixiviación	12
2.6	Métodos de lixiviación	12
2.6.1	Lixiviación estática o de lechos fijos	13
2.6.2	Lixiviación dinámica	17
2.7	Agentes oxidantes	19
2.8	Agentes lixiviantes	19
2.9	Lixiviación de mineral de pirolusita	21

2.10	Definición de variables del proceso de lixiviación	23
2.10.1	Granulometría de la partícula	23
2.10.2	Tiempo de lixiviación	25
2.10.3	Porcentaje de sólidos	25
2.10.4	El medio, pH	26
2.10.5	Temperatura	26
2.10.6	Presión	26
2.10.7	Concentración de los reactivos	26
2.10.8	Agitación	26
2.10.9	Extracción o recuperación	26
2.11	Variables de estudio	26
2.11.1	Variables independientes	26
2.11.2	Variables dependientes	27
2.12	Diseño factorial	27
2.12.1	Etapas de una investigación	27
2.12.2	Modelo matemático	28
2.12.3	Variables de un proceso	28
2.12.4	Clasificación de variables	28
2.12.5	Diseño factorial rotatable compuesto	29

CAPÍTULO III: DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1	Descripción preliminar de la muestra	32
3.2	Preparación de la muestra	32
3.3	Análisis químico del común cabeza	33
3.4	Análisis mineralógico	35
3.5	Peso específico real y aparente	36
3.5.1	Peso específico real	36
3.5.2	Peso específico aparente	36
3.6	Concentración gravimétrica	37
3.7	Lixiviación de la pirolusita	37

3.8	Reactivos, materiales y equipos	38
3.9	Procedimiento para el desarrollo de pruebas	40
3.10	Planificación de pruebas experimentales	40
3.10.1	Diseño experimental de prueba corrido	40
3.10.2	Diseño factorial rotatable compuesto	41

CAPÍTULO IV: DISCUSION DE RESULTADOS

4.1	Análisis químico del común cabeza	44
4.2	Análisis mineralógico	46
4.3	Peso específico real y aparente	46
4.3.1	Peso específico real	46
4.3.2	Peso específico aparente	46
4.3.3	Comparación de valores teóricos y experimentales	47
4.4	Concentración gravimétrica	47
4.5	Resultados de diseño experimental de pruebas corridas	47
4.5.1	Relación ácido oxálico/ mineral ($H_2C_2O_4$ /mineral)	47
4.5.2	Relación sólido / líquido	48
4.5.3	Variación de temperatura	49
4.5.4	Variables recomendadas	49
4.6	Caracterización del producto final por pruebas corridas	50
4.7	Resultados del diseño factorial rotatable compuesto	50
4.8	Evaluación de resultados	51
4.9	Análisis estadístico del diseño experimental	51
4.10	Influencia de las variables	52
4.11	Caracterización del producto final por diseño factorial	53
4.12	Cinética de extracción	53
4.12.1	Determinación de la cinética de extracción	54
4.13	Rendimiento del proceso de operación	56

CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones	57
5.2 Recomendaciones	58
Bibliografía	
Anexos	
Apéndice de fotos	

**“OBTENCION DE EXTRACTO LÍQUIDO DE MANGANESO, MEDIANTE
LIXIVIACION DE LA PIROLUSITA-HEMATITA (MnO₂- Fe₂O₃)”
RESUMEN**

En el presente proyecto se logró elevar la ley del mineral de manganeso, particularmente de la pirolusita. Donde el mineral original tiene 21,79 % de Mn, luego se trabajo con una muestra previamente concentrada con un valor de 42,515 % de Mn, para ello se realizó la lixiviación con acido sulfúrico (H₂SO₄) en medio reductor de acido oxálico (H₂C₂O₄), donde se llegó a determinar las variables más importantes del proceso como: la relación sólido/ líquido 0,1 % P/V, concentración de H₂C₂O₄ 8,7 % P/P, alcanzando una extracción máxima de 92,807 % de Mn⁺².

Mediante el software Design Expert 7.0 se llegó a determinar el Modelo Matemático que rige el proceso de lixiviación, dándonos la siguiente ecuación:

$$Y = -52.04528 + 22.23384 * [H_2C_2O_4] + 788.03266 * [RS/L] - 18.7739 * [H_2C_2O_4] * [RS/L] - 0.96653 * [H_2C_2O_4]^2 - 3883.60882 * [RS/L]^2$$

Este modelo nos indica que se trata de una ecuación cuadrática, lo que significa que es una reacción de segundo orden, también mediante la cinética de extracción se pudo comprobar que la reacción es de segundo orden.

Además el producto obtenido puede ser destinado a posteriores procesos hasta la obtención de MnO₂ grado batería, para ser utilizado en la fabricación de baterías de ión-litio principalmente.

Actualmente en nuestro País se instaló una planta piloto para la producción de materiales catódicos, donde el dióxido de manganeso de alta pureza es una de las materias primas fundamentales para este propósito, razón por la que dicho proyecto procedió con la investigación en esta temática.

The logo of the Universidad Mayor de San Andrés is a circular emblem. It features a sun with rays at the top, a mountain range in the middle, and a green landscape with a tree and a cross at the bottom. The text "UNIVERSIDAD MAJOR PACENSIS" is written around the top inner edge, and "SAN ANDRÉS" is written around the bottom inner edge. The entire logo is rendered in a light, semi-transparent style.

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES

Para lograr el aprovechamiento adecuado de los recursos naturales existentes en todo el planeta, entre estos están los recursos no renovables como ser los recursos minerales, presentes en la superficie terrestre, mares, salares y otros. Estos recursos al ser no renovables requieren ser aprovechados de la mejor manera posible y lograr transformarlos en producto con mayor valor agregado o en insumos necesarios para otros procesos.

Nuestro País posee grandes recursos naturales no renovables, como los minerales no metálicos, la Pirolusita (MnO_2 y otras impurezas) y Psilomelano ($Mn_2O_4 \cdot H_2O$ y otras impurezas), minerales con contenido promedio de 20 a 40 % de Manganeso.

Los principales yacimientos de este tipo de minerales se hallan ubicados en la zona adyacente a la Cordillera de Los Andes, principalmente en los Departamentos de La Paz, Oruro, Potosí, Chuquisaca, Cochabamba y Santa Cruz.

Al presente, la gran mayoría de estos yacimientos de minerales oxidados de baja ley, no están siendo explotados, por las grandes dificultades que presenta su procesamiento. Sin embargo, debido a los avances tecnológicos de flotación y lixiviación y por el acentuado crecimiento en la demanda de estos recursos naturales para las diferentes aplicaciones (Cuadro 1), se viene retomando el interés en su explotación y procesamiento.

Cuadro 1: Aplicaciones del manganeso en la industria

APLICACIONES	DESCRIPCIÓN
Industria Electro- Electrónica	Tiene amplia aplicación como insumo en la fabricación de materiales catódicos en la industria de baterías de ión litio.
Industria Química	Para la obtención de cloro, bromo y yodo, así como $KMnO_4$ y el $NaMnO_4$, como oxidantes y desinfectantes
Agroindustria	Como sulfato manganoso se utiliza como fertilizante agrícola
Industria Metalúrgica	En la fabricación de aceros al manganeso, aleaciones y otras aplicaciones de interés industrial
Industria cerámica y Materiales	Se utiliza en pinturas, barnices, cerámica y vidrios.
Industria Textil	El $MnSO_4$, se usa en tintes para el algodón

Nuestro país cuenta con uno de los yacimientos más grandes de litio, las reservas estimadas alcanzan a 100 millones de toneladas métricas. Al contar con esta reserva Bolivia decide ya no exportar materia prima como se lo estaba realizando, sino producto acabados y de esta manera darle un mayor valor agregado a las riquezas con las que cuenta el país, por esta razón se decidió implementar el Proyecto de Industrialización de los recursos evaporíticos, en base al decreto Supremo N° 29496, promulgado el 1ro de abril de 2008.

La preocupación del gobierno nacional a través de la Gerencia Nacional de Recursos Evaporíticos (GNRE), dependiente de la Corporación Nacional de Bolivia (COMIBOL), institución que juntamente con la empresa China LinYiDakeTrade Co. Ltda., para la instalación de una Planta Piloto para la fabricación de baterías de ion Litio. La empresa, en cumplimiento del contrato, hizo llegar a Bolivia los equipos y maquinarias de la planta mencionada, la cual está siendo instalada en Palca-Potosí. ⁽¹⁾

Para la producción de baterías de ion litio se requiere diversidad de insumos, uno de los más importantes es la obtención de “**dióxido de manganeso puro**” para lo cual se están llevando a cabo investigaciones necesarias junto con el Instituto de Ingeniera Metalúrgica y de Materiales (IIMETMAT), lo cual favorece al aprovechamiento del manganeso existente en los yacimientos de Bolivia. ⁽²⁾

1.1.1 GENERALIDADES DEL MANGANESO

El manganeso se encuentra a nivel mundial principalmente como la pirolusita (MnO_2), es un mineral del grupo de los óxidos. Puede presentar una gran cantidad de hábitos, aunque en general, se presenta en forma de agregados cristalinos fibrosos. La pirolusita tiene normalmente un origen sedimentario, formado por deposición de manganeso en un ambiente de sedimentación lacustre o en ciénagas. También en otras ocasiones, se forma como producto de la oxidación, por factores climáticos, de otros minerales del manganeso. Por ello es frecuente encontrarlo asociado al cuarzo, manganita ($MnOOH$) y otros minerales como óxidos de hierro y manganeso.

⁽¹⁾ Memoria2013 (2013). Memoria institucional gerencia nacional de evaporíticos. La Paz Bolivia.

⁽²⁾ http://www.mecon.gov.ar/peconomica/docs/ficha_litio_dic_2011.pdf

Los procesos para la recuperación del manganeso, incluyen la disolución (lixiviación) en medio ácido, con agentes reductores como FeSO_4 , FeS , SO_2 , C , etc. La lixiviación en medio amoniacal con reductores como la glucosa, carbohidratos, iones Cu^+ , Fe^{+2} , Mn^{+2} , etc. La lixiviación con ácido nítrico, seguido por extracción por solventes. La tostación sulfatante con sulfato de amonio, sulfato y bisulfato de sodio ó ácido sulfúrico en pasta, se utiliza para producir una fase soluble. También se puede pre concentrar el mineral mediante la flotación con oleato. ⁽³⁾

El Manganeso se encuentra en unos 300 minerales diferentes, de los cuales unos 12 son importantes comercialmente. Existe en depósitos primarios asociado al oxígeno, en forma de silicatos. Desde el punto de vista comercial son más importantes, los depósitos secundarios de óxidos y carbonatos se detalla en el siguiente cuadro.

Cuadro 2: Principales minerales de manganeso

MINERALES	FÓRMULA QUÍMICA	% COMPOSICIÓN QUÍMICA				
		Mn	MnO	MnO ₂	CO ₂	H ₂ O
Braunita	$2\text{Mn}_2\text{O}_3\text{MnSiO}_3$	66,60	44,80	55,20	-	-
Criptomelana	$\text{KMn}_8\text{O}_{16}$	59,80	-	-	-	-
Hausmannita	Mn_3O_4	72,00	62,00	32,00	-	-
Jacobsita	MnFe_2O_4	21,00	-	-	-	-
Manganita	$\text{Mn}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$	62,50	40,40	49,40	-	10,20
Nsutita	$\text{MnO}_2\gamma$	-	-	-	-	-
Psilomelana	$n\text{MnO}_3\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	45-50	-	-	-	-
Pirolusita	$\text{MnO}_2\text{-}\beta$	62-63	-	-	-	-
Rodonita	MnCO_3	47,80	61,70	-	38,30	-
Todorokita	$(\text{Na},\text{Ca},\text{KMn}^2)$ $(\text{Mn}^4\text{Mn}^2,\text{Mg}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	-

Fuente: Inter Ozone, Sistema Ozocav, proyecto de eliminación de Fe y Mn, Ingeniería Ecológica, Internet.

⁽³⁾Lixiviación y recuperación hidrometalúrgica de Manganeso Universidad Autónoma Metropolitana

1.1.2 PROPIEDADES FISICO QUIMICAS DEL MANGANESO

En la tabla periódica, el Mn se encuentra ubicado en la primera serie de transición dentro del grupo 7. Tiene un número atómico, $Z = 25$, y una configuración electrónica $[\text{Ar}] 3d^5, 4s^2$, con 7 electrones de valencia.

- Color blanco Plateado parecido al hierro
- Es un metal duro y muy frágil
- Punto de fusión $1245\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Punto de ebullición 2150°C
- Densidad de $7,43\text{ g/cm}^3$
- Refractario y fácilmente oxidable
- El Manganeseo metal puede ser Ferromagnético
- Se corroe con aire húmedo.
- Se disuelve en ácidos.

Su estado de oxidación (EO) más estable es el (+II) y en el EO superior del grupo (+VII) es incluso más oxidante que el Cr (VI). Por otra parte, destaca la gran variedad de estado de oxidación disponible para este elemento, con especies muy diversas en cuanto a su reactividad y propiedades químicas, lo que se traduce en una química rédox muy rica. ⁽⁴⁾

1.1.3 PROPIEDADES FISICAS DE LA PIROLUSITA

Formula:	MnO ₂ (Pirolusita)
Dureza:	2 - 6
Peso específico:	4,7 - 5,0
Color:	Negro - gris oscuro
Color de la raya:	Negro
Brillo:	semi-metálico
Cristales:	Aguja
Fracturamiento:	Irregular
Sistema cristalino:	Rhombico
Origen:	Hidrotermal, sedimentario

⁽⁴⁾ Taller el Manganeseo en Puras de Villafranca

1.2 IDENTIFICACION DEL PROBLEMA

Algunos trabajos de investigación desarrolladas en el pasado, indican que es posible elevar la ley del manganeso, a partir de minerales de baja ley, hasta el 53% de Manganeso

Ahora, el producto no es suficiente para lograr ingresar en mercados competitivos y utilizado para la fabricación de baterías, en aleaciones etc. Por ahora es considerado como mineral con semi valor agregado.

Ante esta situación, la aplicación de procesos combinados de concentración por gravimetría y/o flotación, con el proceso hidrometalúrgico es una alternativa de mucho interés para la obtención de productos de dióxido de manganeso de alta pureza con destino a su aplicación industrial en la fabricación de componentes fundamentales de las baterías a base de litio.

1.3 JUSTIFICACION

1.3.1 JUSTIFICACION TECNICA

La lixiviación dinámica por agitación mecánica es un método factible ya que el manganeso es soluble en ácido sulfúrico en presencia de ácido oxálico ya que tiene un fuerte efecto de extracción del manganeso a temperaturas moderadas.

Para la lixiviación dinámica a presión se requiere un autoclave con recubrimiento cerámico debido a las limitaciones del equipo no se puede realizar este tipo de lixiviación.

No se puede adoptar un método de lixiviación estática debido al tiempo que se requiere para lixiviar además que sus rendimientos son bajos.

Nuestro país, actualmente inauguró una planta piloto para la producción de baterías de litio en que el dióxido de manganeso de alta pureza es uno de los componentes para la fabricación de las mencionadas baterías, razón por la que el proyecto de “Obtención de extracto líquido de manganeso, mediante lixiviación de la pirolusita-hematita (MnO_2 - Fe_2O_3)” este extracto con alto contenido de manganeso es una alternativa para la posterior obtención de dióxido de manganeso de alta pureza.

En consecuencia, el análisis de variables operacionales a nivel de laboratorio permitirá adquirir conocimientos teóricos y prácticos para una eficiente obtención de

manganeso de grado apropiado para su uso en baterías de litio, además los resultados obtenidos podrán ser utilizados para pruebas de escala a nivel de planta piloto.

1.3.2 JUSTIFICACION ECONOMICA

Permitirá obtener un potencial económico muy importante para el País ya que la obtención de productos beneficiados con leyes establecidas (grado metalúrgico, grado batería y grado electrolítico) pueden satisfacer las expectativas del mercado nacional e internacional.

1.3.3 JUSTIFICACION SOCIAL

Una vez estudiado el proceso de obtención del extracto líquido de manganeso mediante lixiviación de pirolusita - hematita, se podrá dar un valor agregado a este producto, generando recursos económicos frescos y nuevas fuentes de empleo para nuestro País. La localización de mineral de manganeso se detalla en el siguiente cuadro.

Cuadro 3: Localización de mineral de manganeso en Bolivia

Yacimiento / Localización	Mn [%]	Mineral
Cerro Mutún; Santa Cruz	44	Psilomelana y Pirolusita
Mina Mantos Negros; La Paz	50	Pirolusita
Mina Lourdes Pucamayo; Chuquisaca	50	Psilomelana
Mina Negra; Pajancha, Potosí	35	Psilomelana y Pirolusita
Uquilla: San Pedro de Quemes, Potosí	27	Psilomelana
Jahuncha: San Pedro de Quemes, Potosí	27	Psilomelana
Virgen de Copacabana: Kelluyo, Potosí	43	Psilomelana y criptomelana
Litoral y Exóticas: Kelluyo, Potosí	35	Psilomelana y criptomelana
Mina Okalchaloma: Okalchaloma, Potosí	25	Psilomelana
Mina Jorgito: Cerro Gordo , Potosí	30
Mina Apalupe: Potosí	34

Mina Charaque: Potosí	40
Mina Cotani: Potosí	20
Mina Yauricoya: Potosí	36
Mina Illimani: Potosí		Rodocrosita

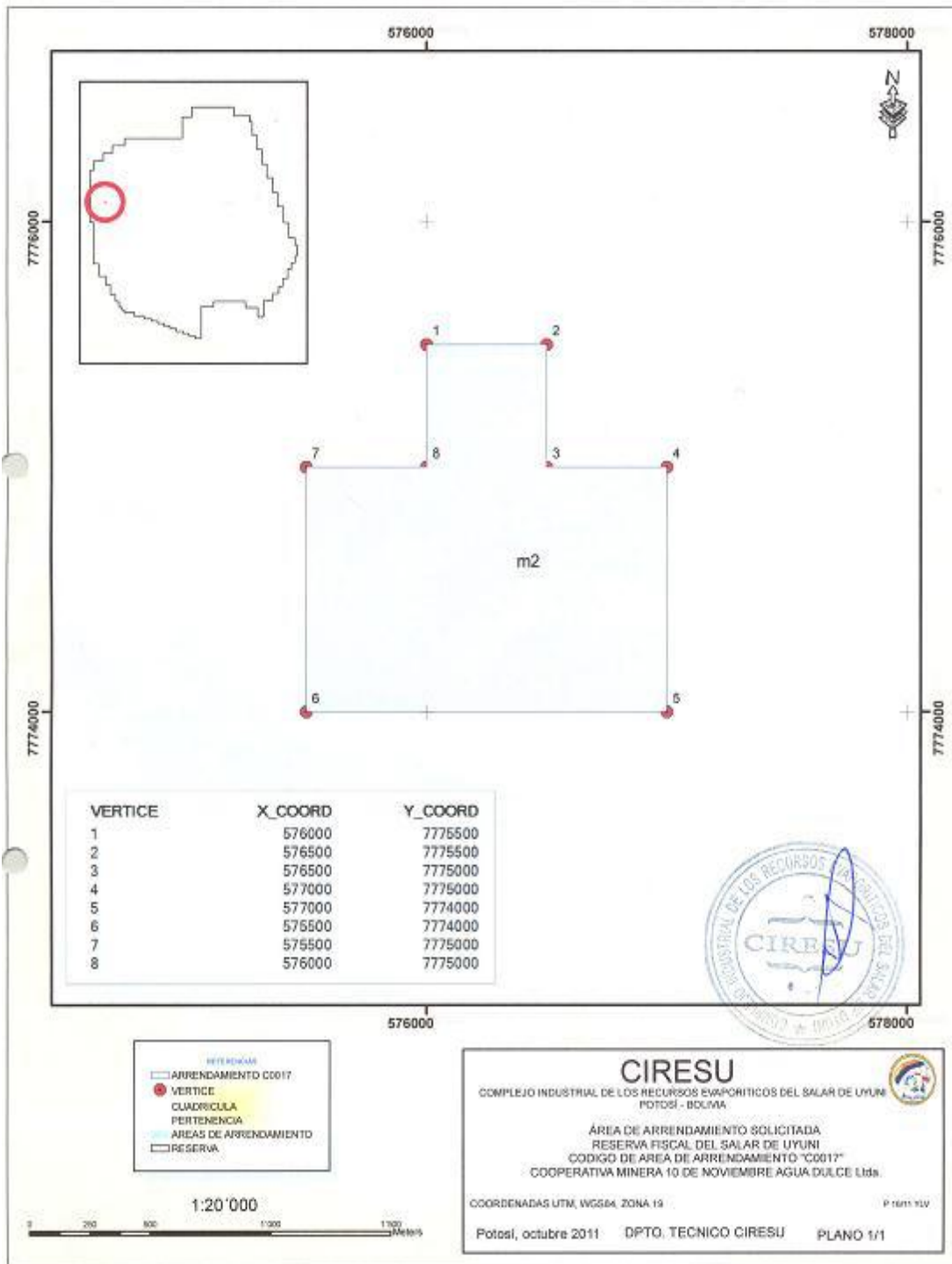
Fuente: Revista Boliviana de Química versión impresa ISSN 0250-5460

Los yacimientos de manganeso en el departamento de Potosí, alcanzan a 43 depósitos de los cuales 26 han sido evaluados y 5 preseleccionados como muy importantes (Apalupe, Copacabana, Charaque, Cotani y Yauricaya), cuyas reservas alcanzan a 429.213 TM y 150.174 TMF entre reservas positivas, probables y prospectivas. ⁽⁵⁾

El yacimiento de pirolusita que está cerca al salar de Uyuni, de donde provienen las muestras utilizadas en el presente estudio son de la Reserva Fiscal del Salar de Uyuni, tienen las Coordenadas UTM, WGS84, y está dentro del área fiscal, administrada por la COMIBOL. En la Figura 1 se muestra la ubicación geográfica del mencionado yacimiento.

⁽⁵⁾ Camacho Antonio; Proyecto Bióxido de Manganeso, inventaria, evaluación y preselección de yacimientos de manganeso; GEOBOL

Figura 1: Coordenadas UTM, WGS84 de la ubicación del yacimiento



1.4 OBJETIVOS

1.4.1 OBJETIVO GENERAL

Obtener un extracto líquido de manganeso mediante proceso de lixiviación ácida en medio reductor a partir del mineral de manganeso (pirolusita).

1.4.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Determinar mediante pruebas experimentales la relación recomendada de [Ácido sulfúrico/mineral de manganeso]
- Determinar mediante pruebas experimentales la concentración de ácido oxálico.
- Establecer mediante pruebas experimentales la temperatura recomendada de trabajo.
- Determinar la velocidad de agitación recomendada para el proceso.
- Caracterizar el mineral y el producto obtenido mediante análisis químico (IIMETMAT).





CAPITULO II
FUNDAMENTO
TEORICO

2.1 HIDROMETALURGIA

La hidrometalurgia es un proceso de lixiviación selectiva (disolución) de los componentes valiosos de las menas y su posterior recuperación de la solución por diferentes métodos. El nombre de hidrometalurgia se refiere al empleo generalizado de soluciones acuosas como agente de disolución. ⁽⁶⁾

El campo de la hidrometalurgia comprende la recuperación metálica económicamente valiosa a partir de sus minerales por reacción química acuosa efectuadas en condiciones ambientales del lugar. Las etapas fundamentales de la hidrometalurgia son cinco y estas son: la preparación, la lixiviación, la separación sólido-líquido, concentración y/o purificación y precipitación y/o extracción metálica. Cada una de las etapas son muy significativas de enorme cuidado y de análisis, la definición de éstas se puede puntualizar a continuación:



2.2 ESTUDIO BÁSICO DEL PROCESO DE PURIFICACIÓN DE LA PIROLUSITA

El estudio de investigación desarrollado en el pasado nos da a conocer que es posible elevar la ley del manganeso, a partir de una materia prima de baja ley, por el proceso de lixiviación ácida hasta un 53% Manganeso. Este producto no es suficiente para lograr ingresar en mercados competitivos, ya que ello es considerado

⁽⁶⁾ Introducción a la hidrometalurgia Universidad de Atacama

como mineral con semi valor agregado. En dicha tesis se logró obtener un producto de 94, 3% en MnO_2 .⁽⁷⁾

2.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACION DE ACIDO SULFURICO EN LA LIXIVIACION DE MINERALES DE PIROLUSITA DE BAJO GRADO

La lixiviación del mineral de pirolusita-hematita de bajo grado, constituido principalmente de 20% de MnO_2 y 55% de Fe_2O_3 , fue investigada desde un punto de vista cinético. El mineral previamente reducido, se lixivió con H_2SO_4 diluido. Se estudió el efecto de la temperatura y la concentración de ácido sulfúrico en la cinética de lixiviación. Basados en las observaciones experimentales, se propuso un mecanismo de lixiviación. Se encontró que conforme a la reacción procede, se forme una densa capa de sulfatos sobre la superficie del mineral. Ello conduce a establecer la etapa controlante de la velocidad, como una difusión a través de la capa de producto. Se propone que la difusión de manganeso divalente a través de una capa de sulfatos de hierro y de manganeso, es la determinante de la velocidad. Las energías aparentes de activación son 188.2 y 11.6KJ/mol a temperatura inferior y superior a 60°C respectivamente.⁽⁸⁾

2.4 EXTRACCION

Extracción es un método empleado tanto comercialmente como en el laboratorio para separar una sustancia de una mezcla o disolución. En general se lleva a cabo utilizando un disolvente en el que la sustancia que queremos separar es muy soluble, siendo el resto de los materiales de la mezcla o disolución insolubles en él. Es un extracto la sustancia que en forma concentrada se extraerá de otra de la cual conservará sus propiedades esenciales y constitutivas.⁽⁹⁾

La extracción es una operación de separación por transferencia de materia en la que se ponen en contacto dos fases inmiscibles con objeto de transferir uno o varios componentes de una fase a otra. Si la mezcla original está en fase sólida y se

⁽⁷⁾ Calle Oscar. Estudio básico del proceso de purificación de la pirolusita. Tesis-UMSA. 2010.

⁽⁸⁾ Montero-Ocampo, A. Martinez L. Tecnol. Ciencia Ed (IMIQ), 8 (1): 33-37 (1992).

⁽⁹⁾ Microsoft ® Encarta ® 2007. © 1993-2006 Microsoft Corporation.

pretende separar de ella un componente (solute) de otro inerte mediante su contacto con una fase líquida (disolvente) que lo disuelve selectivamente, se habla de una extracción sólido-líquido o lixiviación.

Para llevar a cabo la extracción será necesario, en primer lugar, poner en contacto íntimo las dos fases hasta conseguir la transferencia de soluto de la mezcla original al disolvente. ⁽¹⁰⁾

2.5 LIXIVIACIÓN

La lixiviación es un proceso por el cual se extrae uno o varios solutos de un sólido, mediante la utilización de un disolvente líquido. Ambas fases entran en contacto íntimo y el soluto o los solutos pueden difundirse desde el sólido a la fase líquida, lo que produce una separación de los componentes originales del sólido. ⁽¹¹⁾

Figura 2: Lixiviación



Fuente: <http://es.wikipedia.org/wiki/Lixiviaci%C3%B3n>

2.6 METODOS DE LIXIVIACION

Los métodos de lixiviación corresponden a la forma en que se contactan las soluciones lixiviantes con las menas con contenidos metálicos de interés. Los métodos más conocidos son:

⁽¹⁰⁾ Extracción sólido líquido.pdf

⁽¹¹⁾ <http://es.wikipedia.org/wiki/Lixiviaci%C3%B3n>

2.6.1 LIXIVIACIÓN ESTÁTICA O DE LECHOS FIJOS

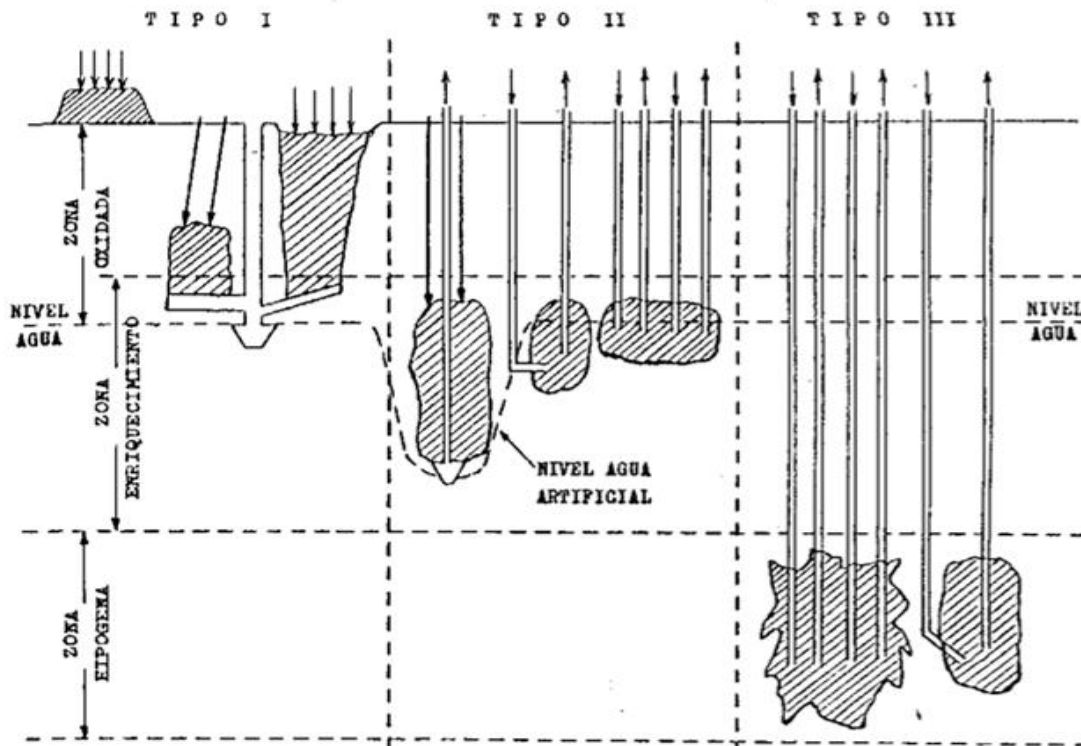
a) LIXIVIACIÓN IN SITU – IN PLACE

La lixiviación IN PLACE se refiere a la lixiviación de residuos fragmentados dejados en minas abandonadas, mientras que la lixiviación IN SITU se refiere a la aplicación de soluciones directamente a un cuerpo mineralizado y sin tratamiento previo.

Por lo general estas operaciones presentan actualmente un gran interés por los bajos costos de inversión y operación que se requieren, y que posibilitan recuperar valores metálicos que de otra manera no podrían ser extraídos. Los bajos costos son consecuencia de evitar o al menos disminuir los costos de extracción minera, el transporte del mineral a la planta y de los desechos finales del proceso, y de la construcción de la planta de lixiviación. Generalmente, la recuperación es baja (< 50%).

Dependiendo de la zona a lixiviar, que puede ser subterránea o superficial, se distinguen tres tipos de lixiviación in situ, como se observa en la figura 2.

Figura 3: Tipos de lixiviación in situ



Fuente: Introducción a la hidrometalurgia Universidad de Atacama

Tipo I:

Se trata de la lixiviación de cuerpos mineralizados fractuados situados cerca de la superficie, sobre el nivel de las aguas subterráneas. Puede aplicarse aminas en desuso, en minas que se hayan utilizado el "block caving", o que se hayan fractuado hidráulicamente o con explosivos (IN PLACE LEACHING).

Tipo II:

Son lixiviaciones IN SITU aplicadas a yacimientos situados a cierta profundidad bajo el nivel de aguas subterráneas pero a menos de 300-500 m de profundidad. Estos depósitos se fracturan en el lugar, las soluciones se inyectan y se extraen por bombeo.

Tipo III:

Se aplica a depósitos profundos, situados a más de 500 m bajo el nivel de aguas subterráneas.

b) LIXIVIACIÓN EN BOTADEROS (Dump Leaching)

Esta técnica consiste en lixiviar lastres, desmontes o sobrecarga de minas de tajo abierto, escorias o relaves los que debido a sus bajas leyes (por ej. $< 0.4\%$ Cu) no pueden ser tratados por métodos convencionales. Este material, generalmente al tamaño "runof mine" es depositado sobre superficies poco permeables y las soluciones percolan a través del lecho por gravedad. Normalmente, son de grandes dimensiones, se requiere de poca inversión y es económico de operar, pero la recuperación es baja (por ej. 40-60 % Cu) y necesita tiempos excesivos para extraer todo el metal. Las soluciones se alimentan generalmente por aspersión.

Normalmente la lixiviación en botaderos es una operación de bajo rendimiento pero también de bajo costo. Entre las diferentes razones para ello se puede mencionar:

Gran tamaño de algunas rocas (> 1 m).

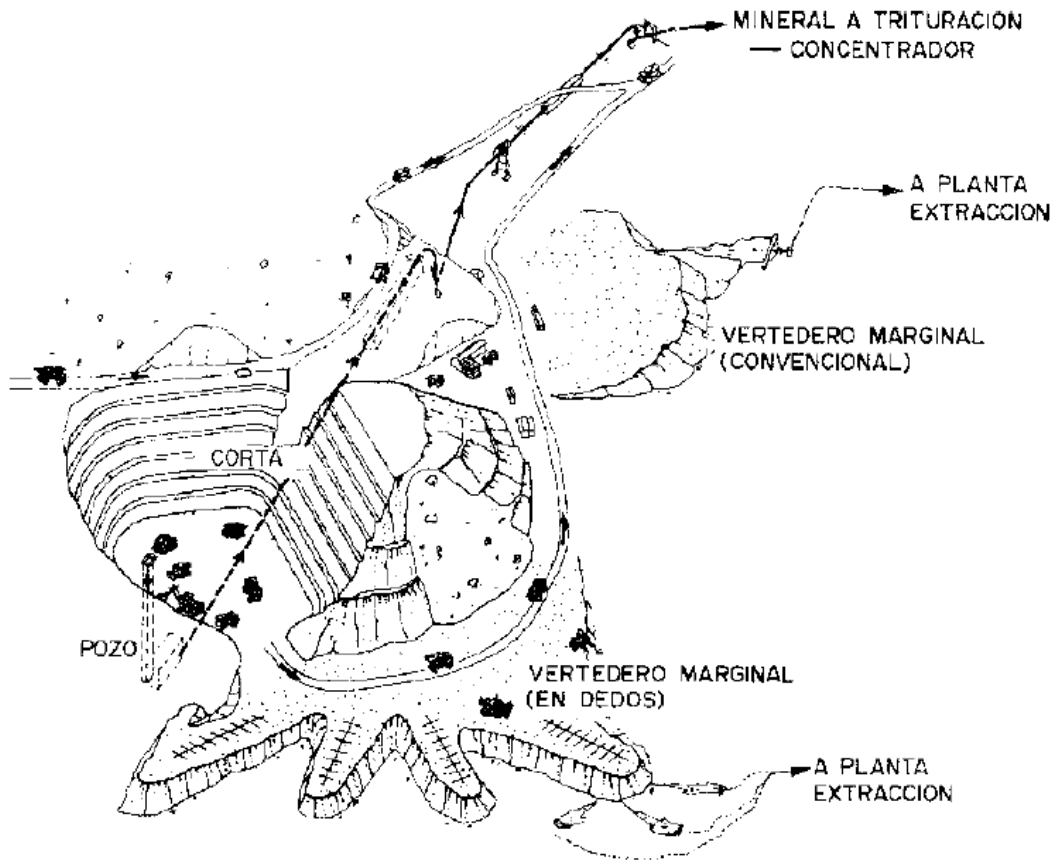
Baja penetración de aire al interior del botadero.

Compactación de la superficie por ejemplo de maquinaria pesada

Baja permeabilidad del lecho y formación de precipitados.

Excesiva canalización de la solución favorecida por la heterogeneidad de tamaños del material en el botadero.

Figura 4: Lixiviación en botaderos



Fuente: Introducción a la hidrometalurgia Universidad de Atacama

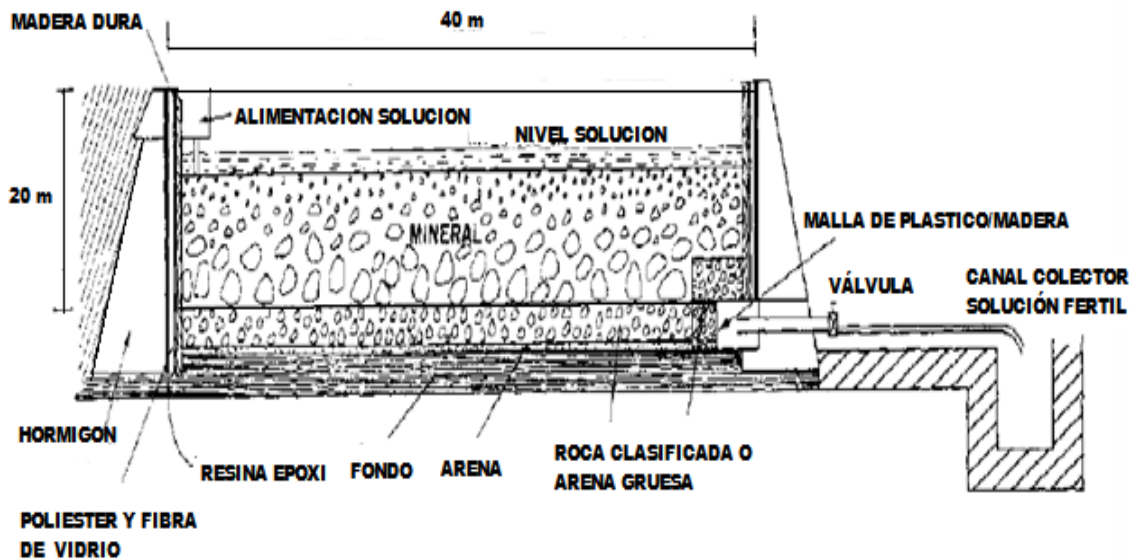
c) LIXIVIACIÓN EN BATEA (por percolación)

Esta técnica consiste en contactar un lecho de mineral con una solución acuosa que percola e inunda la batea o estanque.

Los minerales a tratar por este método deben presentar contenidos metálicos altos o muy altos, debiendo ser posible lixiviar el mineral en un período razonable (3 a 14 días) y en trozos de tamaño medio con tonelajes suficientes de mineral percolable en el yacimiento que permitan amortizar la mayor inversión inicial que requiere este tipo de proceso.

Ya que estos minerales no existen más, es una tecnología antigua actualmente en desuso.

Figura 5: Equipos de lixiviación en batea



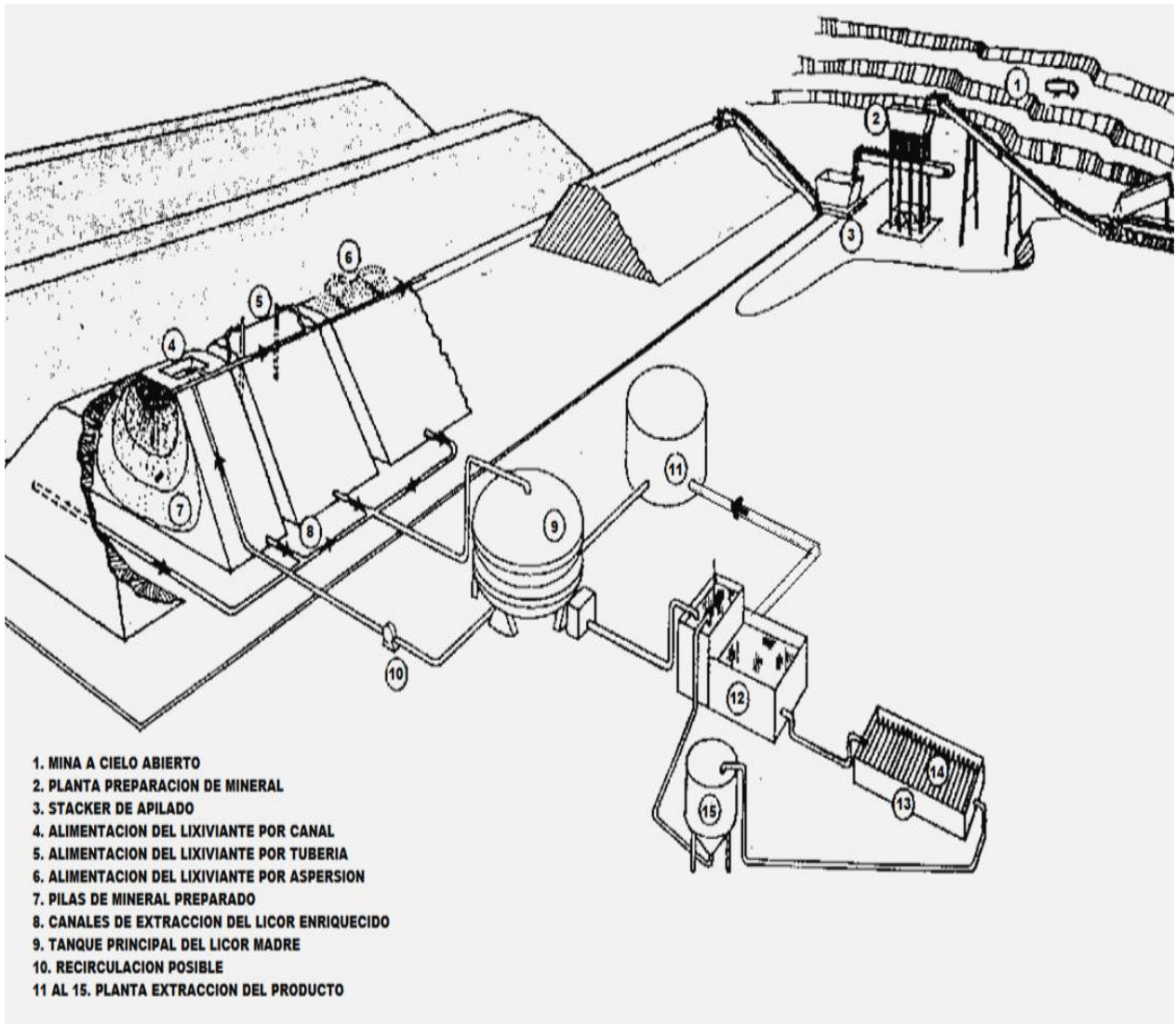
Fuente: Introducción a la hidrometalurgia Universidad de Atacama

d) LIXIVIACION EN PILAS (“Heap Leaching”)

Esta técnica consiste en que el mineral procedente de la explotación, a cielo abierto o subterránea, debe ser ligeramente preparado en una planta de chancado y/o aglomeración, para conseguir una granulometría controlada que permita un buen coeficiente de permeabilidad. Una vez preparado el mineral, se coloca en montones de sección trapezoidal y altura calculada para proceder a su riego con la solución lixivante. Tras percollar a través de toda la pila, se recolectan todos los líquidos enriquecidos (solución rica) que se llevan a la planta de proceso de recuperación de la sustancia mineral (sal o metal).

Las aguas sobrantes del proceso vuelven a ser acondicionadas para ser recicladas hacia las pilas. También en algunos casos es preciso añadir agua nueva, para reponer las fuertes pérdidas de evaporación del circuito.

Figura 6: Lixiviación en pila



Fuente: Introducción a la hidrometalurgia Universidad de Atacama

2.6.2 LIXIVIACIÓN DINÁMICA

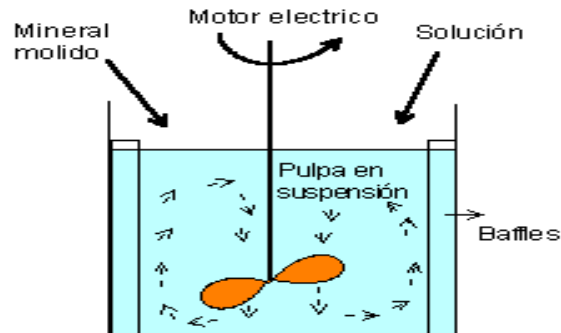
a) LIXIVIACIÓN POR AGITACIÓN

La lixiviación por agitación se utiliza en los minerales de leyes más altas, cuando los minerales generan un alto contenido de finos en la etapa de chancado, o cuando el mineral deseado está tan bien diseminado que es necesario molerlo para liberar sus valores y exponerlos a la solución lixivante.

Se recurre a la agitación mediante burbujeo o bien a la agitación mecánica para mantener la pulpa en suspensión hasta que se logra la disolución completa,

siendo el tiempo de contacto de los sólidos con la solución del orden de horas comparado con el proceso de lixiviación en pilas que requiere meses. Los agitadores mecánicos son simplemente impulsores colocados en el interior del tanque (Figura 6), mientras que los tanques agitados con aire son a menudo tanques de tipo "Pachuca" (Figura 7).

Figura 7: Equipo de lixiviación por agitación



(a) Agitación mecánica

Fuente: Métodos de Lixiviación for Hidrometalurgia I O. Benavente - Scribd

Sus ventajas comparativas con otros métodos de lixiviación son:

- Alta extracción del elemento a recuperar
- Tiempos cortos de procesamiento (horas)
- Proceso continuo que permite una gran automatización
- Facilidad para tratar menas alteradas o generadoras de finos.

Sus desventajas son:

- Un mayor costo de inversión y operación
- Necesita una etapa de molienda y una etapa de separación sólido-líquido (espesamiento y filtración).

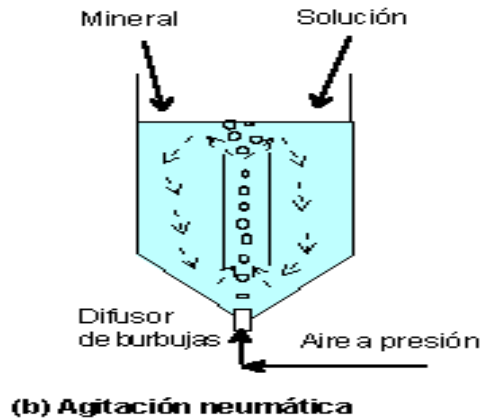
b) LIXIVIACIÓN A PRESION

Esta lixiviación se hace con dos propósitos:

PRIMERO, para una dilución rápida de todos los valores que están presentes en el mineral y SEGUNDO, para mejorar la velocidad de disolución para aquellos valores que son difíciles de lixiviar y poco solubles a presión atmosférica.

La lixiviación a presión se lleva a cabo en autoclaves que permiten altas temperaturas y presiones. ⁽¹²⁾

Figura 8: Equipo de lixiviación a presión



Fuente: Métodos de Lixiviación for Hidrometalurgia I O. Benavente - Scribd

2.7 AGENTES OXIDANTES

Un análisis de solubilidad de los sulfuros de metales, nos va permitir visualizar de manera cualitativa las diferentes especies a los cuales está unido:

Los cationes del grupo IA; Ba^{2+} y otros producen sulfuros solubles en agua.

Los cationes como Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Etc., producen sulfuros insolubles en agua, pero se disuelven en ácidos fuertes (HCl , H_2SO_4).

Los cationes como Cu^{2+} , Hg^+ , Pb^{2+} , Etc., producen sulfuros insolubles en agua y ácidos fuertes.

2.8 AGENTES LIXIVIANTES

Existen una serie de variables que influyen decisivamente en la elección del agente lixivante ideal para cada operación, como la naturaleza del mineral o concentrado a lixiviar y deben tener algunas de las siguientes características:

Que sea selectivo, es decir, que disuelva en forma efectiva el metal que se pretende recuperar y que sea prácticamente inerte con los demás componentes del mineral o concentrado.

Que la concentración del agente lixivante no sea muy alta y que reaccione disolviendo los valores metálicos a la temperatura ambiente.

⁽¹²⁾ Métodos de Lixiviación for Hidrometalurgia I O. Benavente - Scribd

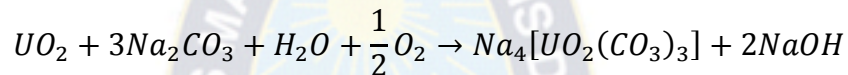
Los valores metálicos disueltos que se encuentran en fase acuosa pueda recuperarse fácilmente precipitándoles, con un reactivo químico o por precipitación electrolítica

- Que sea barato
- Que no sea tóxico.
- Que sea regenerable

Los agentes lixiviantes más utilizados son:

- **Agua:** Tiene pocas aplicaciones como agente lixiviante (pues en la naturaleza los minerales solubles en agua son relativamente escasos)
- **Disoluciones de sales en agua:**

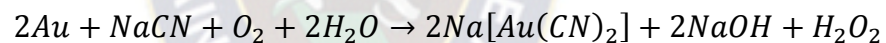
- **Carbonato de sodio:** Para menas de uranio.



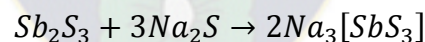
- **Cloruro de sodio:** Para sulfato de plomo.



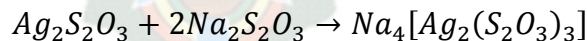
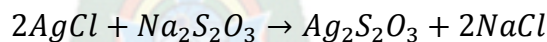
- **Cianuro de sodio:** Para menas de oro y plata.



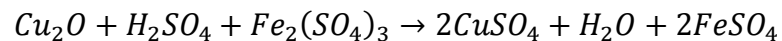
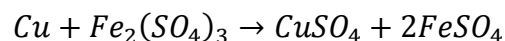
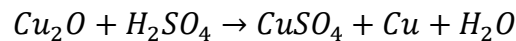
- **Sulfuro de sodio:** Para sulfuro.

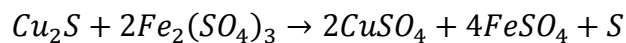
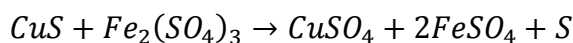
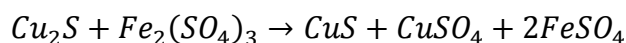


- **Tiosulfato de sodio:** Para cloruro de plata producido en algunas tostaciones.



- **Sulfato férrico:** La cuprita Cu_2O y la calcocita Cu_2S , requieren para disolverse completamente una solución acida de sulfato férrico.



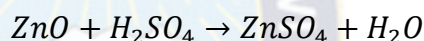
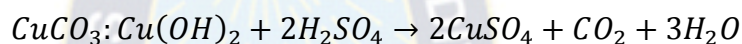


Esta última reacción se produce a una temperatura de 35 a 50 °C.

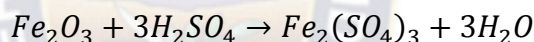
➤ **Agua de cloro:** Se utiliza para lixiviar menas de oro, pero se abandonó al descubrir el proceso de cianuración.

➤ **Ácidos:**

- **Ácido sulfúrico:** Es el más efectivo con muchas menas se utiliza, diluido o concentrado e incluso mezclado con ácido fluorhídrico. Es barato y menos corrosivo. Las menas oxidadas son fácilmente solubles en H₂SO₄ diluido.



Las impurezas, tales como óxido de hierro se disuelven:



- **Otros ácidos como el ácido clorhídrico y ácido nítrico:** Se utilizan en menor proporción.

➤ **Bases:**

- **Hidróxido de sodio:** Se utiliza para disolver aluminio a partir de la bauxita.
- **Hidróxido de amonio:** Se utiliza para extraer metales que forman aminas solubles.

La lixiviación con bases presenta las siguientes ventajas:

- Pocos problemas de corrosión
- Mayor adecuación para menas carbonatadas
- Mayor selectividad, puesto que los óxidos de hierro no son atacados. ⁽¹³⁾

2.9 LIXIVIACIÓN DE MINERAL DE PIROLUSITA

En la etapa de lixiviación de la pirolusita, se realiza por agitación mecánica que tiene por objeto mantener la pulpa en suspensión hasta lograr la disolución del

⁽¹³⁾ pdf Lixiviación Universidad central del Perú

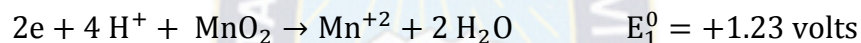
mineral. La lixiviación del mineral de manganeso con ácido sulfúrico en presencia de un reductor como es el ácido oxálico ya que el ácido oxálico tiene fuerte efecto en la extracción del Manganeso a temperaturas moderadas, mientras que a temperaturas mayores a 65°C y el tiempos más largos tienen mayor efecto en la extracción del Fe y Al que impurifican al mineral, cuya reacción de lixiviación se representa mediante la siguiente reacción:



Es una reacción exotérmica por lo que desprende calor durante la reacción.

La reacción global nos indica la generación de CO₂, sin embargo esta etapa debe ser viable siempre que el gas producido se utilice de materia prima para la producción sintética de ácido oxálico.

Como esta reacción es oxidación – reducción lo más conveniente es expresarlo de la siguiente manera:



Hallando el potencial tenemos:

$$\Delta E = 0.74 \text{ volts}$$

Se pudo verificar que la reacción de oxidación – reducción es espontánea la cual indica que ocurre la reacción.

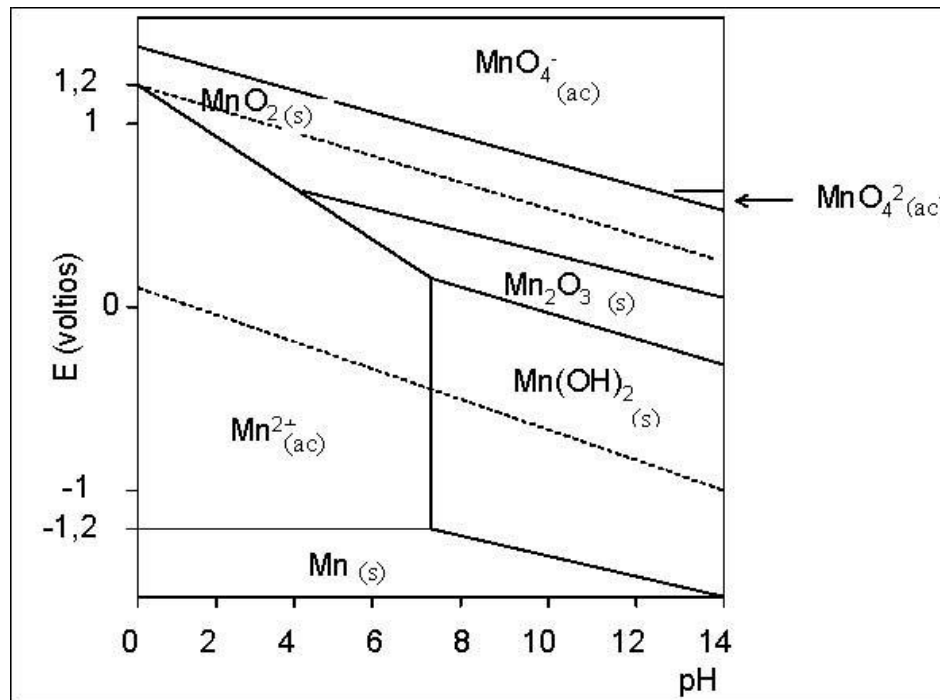
En los sistemas de lixiviación es importante tomar en cuenta la termodinámica de la estabilidad de las especies que se están formando y los Diagramas de Eh – pH nos permite tener una idea general de las zonas de estabilidad de los elementos y compuestos que se están formando, estos diagramas son más conocidos como el diagrama de Pourbaix.⁽¹⁴⁾

Los valores de $\Delta H^\circ < 0$, que se ilustra en la reacción anterior es termodinámicamente posible, pero ello no significa que es suficiente para predecir si la reacción va a pasar en una escala de tiempo razonable. Eso depende de la cinética de reacción. Este

⁽¹⁴⁾ Pourbaix Marcel, Atlas of Electro chemical Equilibria in Aqueous solution, Nace Cebelcor, 1974, USA.

factor es muy importante para la concepción y la evaluación de la rentabilidad económica del proceso hidrometalúrgico. ⁽¹⁵⁾

Figura 9: Diagrama Eh – pH, de Pourbaix (Mn:1 Molal)



2.10 DEFINICION DE VARIABLES DEL PROCESO DE LIXIVIACION

El análisis de las variables de la lixiviación por agitación en sistemas industriales, para la definición y optimización del proceso, debe necesariamente hacer confluir aspectos técnicos, operacionales y económicos por lo general, las variables más importantes son:

2.10.1 GRANULOMETRIA DE LA PARTICULA

Las partículas pequeñas crean una mayor área interfacial entre el sólido y el líquido y una distancia más corta para que el soluto se difunda a través de la partícula y alcance la superficie.

⁽¹⁵⁾ HaungH.H, Twidwel G.L, Miller D.J, 1980, Hidrometalurgia I, National Science Foundation de USA.

Figura 10: Tamaño de partícula del sólido



Fuente: sgpwe.izt.uam.mx/files/users/uami/mlci/lixiv_introd.pdf

Pero si el tamaño de partícula es demasiado pequeño, se forman conglomerados que impiden la circulación de solvente entre las partículas y dificultan su separación del solvente provocando que las partículas sólidas puedan ser arrastradas con el solvente.

El grado de molienda debe ser lo suficiente para exponer, por lo menos parcialmente, la superficie del mineral valioso a la acción de la solución lixiviante. Depende del tipo de mineral y de sus características mineralógicas. Deberá considerarse un tamaño tal que no contenga un exceso de gruesos (> 2 mm) que produzca problemas en la agitación (embancamiento, aumento de la potencia del agitador) y las partículas pequeñas crean una mayor área interfacial entre el sólido y el líquido y una distancia más corta para que el soluto se difunda a través de la partícula y alcance la superficie. Además el exceso de finos (menos de 40% < 75 micrones), que dificulten la separación sólido-líquido posterior de la pulpa lixiviada. Debido a lo anterior, y además, para disminuir los consumos de energía por concepto de molienda y los costos de filtración y decantación, la agitación se deberá tratar de realizarla al mayor tamaño que la operación lo permita. La Tabla 4 nos ilustra del tamaño de partículas para un determinado mineral.

Cuadro 4: Tamaño de algunos minerales para la lixiviación por agitación

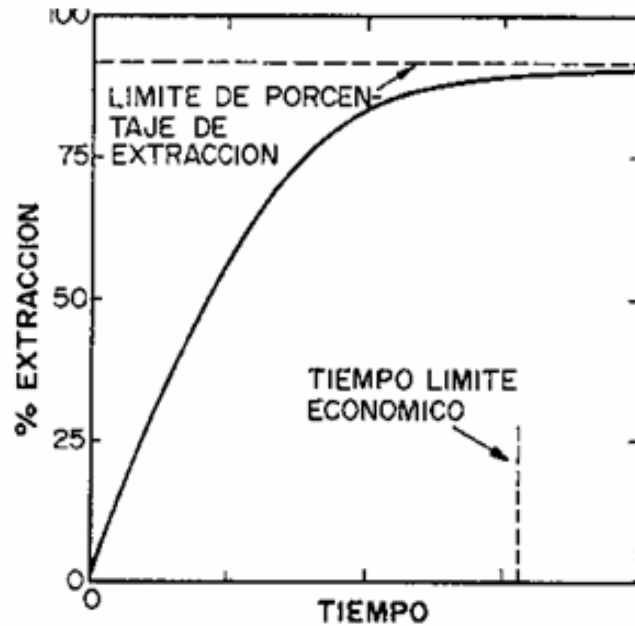
Mineral	Tamaño de lixiviación	
	(mm)	(mallas ASTM)
Cobre oxidado	0.83	20
Oro	0.25	60
Conc. de oro (sulfuros)	0.044	325
Calcinados de zinc	0.074	200

Fuente: Introducción a la hidrometalurgia Universidad de Atacama

2.10.2 TIEMPO DE LIXIVIACION

La economía del proceso de lixiviación es función del grado de disolución o porcentaje de extracción del mineral valioso. Sin embargo, esto no es tan importante como el tiempo necesario para una extracción aceptable, es decir a velocidad de disolución.⁽¹⁶⁾

Figura 11: Porcentaje de extracción en función del tiempo



Fuente: Elaboración en base a la página de [metalurgia.uda.cl](http://www.metalurgia.uda.cl)

La figura 11 muestra una curva típica entre estos dos parámetros. Existe al principio una extracción rápida, que decrece posteriormente al máximo obtenible para un tamaño dado de partícula.

2.10.3 PORCENTAJE DE SOLIDOS

Para una disolución equilibrada debe existir una relación equimolar sólido – fluido o líquido. La mayoría de los casos lo más alto posible para alcanzar una alta concentración del ion metálico en la solución de lixiviación, minimizar los costos de inversión en el circuito de lixiviación por menor capacidad volumétrica y reducir el tamaño y costos subsecuente de espesamiento y filtración.

⁽¹⁶⁾ <http://www.metalurgia.uda.cl/apuntes/caceres/cursohidrometalurgia/Hidrometalurgia.pdf>

2.10.4 EL MEDIO, pH

La solubilidad están en función del medio en la cual se encuentra esta puede ser acida o básica y además permite la elección y selección de o los reactivos.

2.10.5 TEMPERATURA

La solubilidad de un sólido están en función de la temperatura, a mayor temperatura existe mayor solubilidad, y contrario para los gases disueltos.

2.10.6 PRESION

La presión es muy favorable para la disolución de partículas, y favorece la solubilidad de gases.

2.10.7 CONCENTRACIÓN DE LOS REACTIVOS

La concentración de los reactivos debe estar en equilibrio molar para que exista una adecuada disolución de partícula.

2.10.8 AGITACION

La agitación es importante para evitar las concentraciones acuoso local, lo cual inhibe la disolución.

2.10.9 EXTRACCION O RECUPERACION

Variable muy importante, mide el grado de extracción y está vinculado con el grado de recuperación del elemento valioso económicamente.

2.11 VARIABLES DE ESTUDIO

Las variables de estudio para la obtención de extracto líquido de manganeso, mediante el proceso de lixiviación se pueden clasificar en variables independientes y variables dependientes.

2.11.1 VARIABLES INDEPENDIENTES

- Tamaño de partícula.
- Concentración del lixivante ácido sulfúrico.
- Relación [Ácido sulfúrico/mineral de manganeso] ó sólido /líquido
- Relación acido oxálico
- Nivel de agitación (potencia empleada en la agitación).
- Tiempo de residencia.

2.11.2 VARIABLES DEPENDIENTES

- % de extracción de Manganeso.
- Composición del extracto obtenido.

2.12 DISEÑO FACTORIAL

Los diseños factoriales permiten obtener el máximo de información, con el número mínimo de experiencias, estos son diseños para estudiar los efectos que tienen sobre la respuesta, todas las condiciones de n-variables, cada una de ellas a dos niveles. Los fundamentos del diseño factorial son los siguientes:

2.12.1 ETAPAS DE UNA INVESTIGACION

Podemos dividir en tres partes un trabajo de investigación experimental:

A. EL EXPERIMENTO.- No es otra cosa que la definición del problema a estudiar en esta etapa es necesario considerar:

- Definición del problema
- Selección de respuestas o variables dependientes a ser estudiadas
- Selección de los factores a ser variados o variables independientes que pueden afectar la respuesta.
- Elección de los niveles de estos factores :
Cuantitativos o cualitativos
Fijos o al azar

B. EL DISEÑO.- Consiste en diseñar todas las experiencias a ser realizadas, no solo en cuanto a su número sino a las consideraciones de operación para cada una de ellas.

Existen varios diseños, pero uno de los más importantes es el diseño factorial.

Los diseños factoriales pueden ser preliminares o detallados cerca de la influencia cuantitativa, que tienen sobre la respuesta en esta etapa es necesario considerar:

- Número de experiencias a realizar
- Orden de experimentación
- Modelo matemático para describir el experimento

C. EL ANALISIS.- Es el paso final y consiste en:

- Colección de datos y procesamiento
- Computación de test estadístico

- Interpretación de datos con el experimentados

2.12.2 MODELO MATEMATICO

En cualquier estudio es siempre útil determinar una relación matemática que sigue las variables estudiadas, con el fin de predecir el fenómeno en cuestión. Un modelo matemático es entonces una representación lógica y cuantitativa de las interrelaciones de las variables del sistema en estudio.

Al formular un modelo debemos tener presente:

- Propósito para el cual el modelo ha de servir.
- Examen y clasificación de las variables del proceso.

El modelo que se propone será con el fin de ajustar datos y así obtener una relación entre la variable X y una respuesta Y.

2.12.3 VARIABLES DE UN PROCESO.- En general en un sistema disponemos de dos tipos de variables:

- **VARIABLES DE ENTRADA.-** Son las variables independientes del proceso, definen las características de este y según sus valores relativos determinan los valores de las otras variables del sistema.
- **VARIABLES DE SALIDA.-** son las variables dependientes del proceso y puede considerarse como efectos o respuestas de las variables de entrada.

2.12.4 CLASIFICACION DE VARIABLES

a) VARIABLES INDEPENDIENTES

Controlables:

- Básicas o primarias
- Transformadas

Incontrolables:

- Materias primas
- Condiciones ambientales
- Condiciones de operación
- Factores económicos

b) VARIABLES DEPENDIENTES

De rendimiento

Físicas

- Operacionales: Cualitativas y cuantitativas
- Intermedias

2.12.5 DISEÑO FACTORIAL ROTABLE COMPUESTO

Un diseño experimental rotatable es aquel en el cual se tiene igual facultad de predicción en todas las direcciones a partir de un punto experimental central y donde los otros puntos experimentales están a una distancia constante del punto central. De acuerdo a esta definición todos los diseños de primer orden son rotables es decir los factoriales 2^n y 2^{n-p} uniremos algunos tipos especiales de diseños rotables es necesario disponer de datos suficientes para poder estimar los coeficientes de modelo propuesto.

Se recurre a este diseño cuando el modelo de primer grado no es significativo, implica que la superficie de respuesta tiene un cierto grado de curvatura y, por tanto puede ser posible en principio un ajuste de segundo grado, con este fin se planifican experiencias que permitan la evaluación de coeficientes cuadráticos, con la adición de puntos experimentales adicionales que representan los puntos estrella, que son experimentos en los cuales varia un factor cada vez partiendo del centro del diseño desde un nivel superior (+) hasta un nivel inferior (-), mientras los otros permanecen en el nivel central cero.

Por lo tanto, con el diseño propuesto, se obtendrá 5 niveles (puntos) por experiencia, el cual está formado por:

N_f : 2^k Puntos del diseño factorial con coordenadas $(\pm 1, \dots)$

N_∞ : $2^* k$ puntos axiales, correspondientes al diseño estrella, coordenadas $(\pm \phi, \dots)$

N_α : $(0,0,)$ Puntos centrales

Donde:

k : número de variables independientes

Por tanto el número de puntos experimentales, está dado por:

$$N = N_f + N_\infty + N_\alpha$$

$$N = 2^2 + 2 \cdot 2 + 5 = 13 \text{ experiencias}$$

Según: para diseños rotables, en los que K está fijado, el número de experiencias a realizar, se detalla en el siguiente cuadro:

Cuadro N° 5

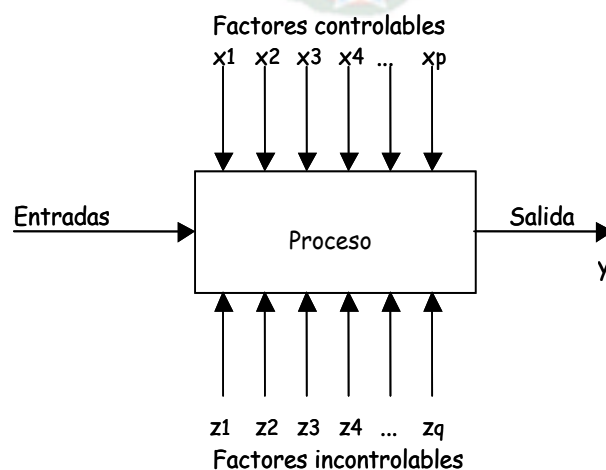
N° de Variables	Factorial	Estrella	Central	Valores	Total experiencias
	N_f	N_∞	N_α	\pm puntos	
2	4	4	5	1,414	13
3	8	6	6	1,682	20
4	16	8	7	2,000	31
5	32	10	10	2,378	52
5 ½	16	10	6	2,000	32
6	64	12	15	2,828	91
6 ½	32	12	9	2,378	53

Fuente: Diseño Experimental con aplicaciones a la Metalurgia, Montealegre Raúl.

Para estas pruebas de lixiviación se plantea una matriz codificada de las variables independientes y la matriz de diseño factorial.

El proceso o sistema bajo estudio puede representarse por medio del modelo de la siguiente figura.

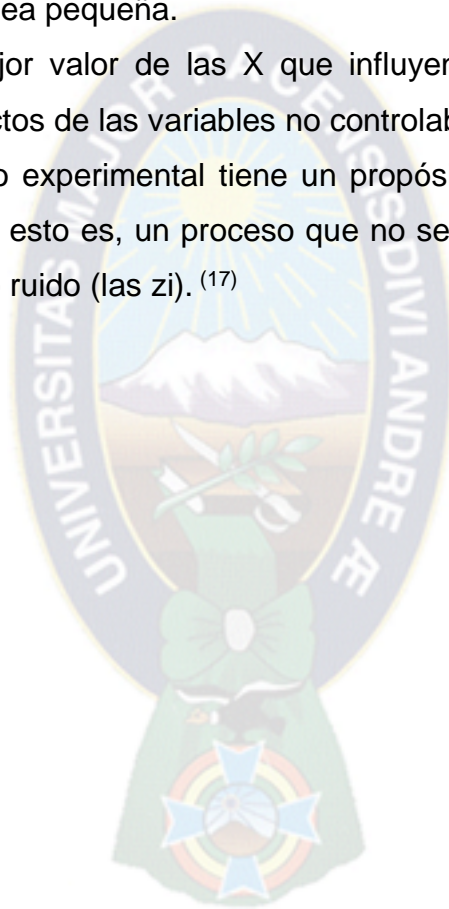
Figura 12: Modelo general de un proceso o sistema



Algunas de las variables del proceso x_1, x_2, \dots, x_k son controlables, mientras que otras z_1, z_2, \dots, z_k son incontrolables (aunque pueden ser controlables para los fines de prueba). Entre los objetivos del experimento pueden incluirse:

- Determinar cuáles variables tiene mayor influencia en la respuesta Y.
- Determinar el mejor valor de las X que influyen en Y, de modo que Y tenga casi siempre un valor cercano a valor nominal deseado.
- Determinar el mejor valor de las X que influyen en Y, de modo que la variabilidad de Y sea pequeña.
- Determinar el mejor valor de las X que influyen en Y, de modo que se minimicen los efectos de las variables no controlables z_1, z_2, \dots, z_q .

Los métodos de diseño experimental tienen un propósito desarrollar un proceso consistente o robusto; esto es, un proceso que no sea afectado por fuentes de variabilidad externas o ruido (las z_i).⁽¹⁷⁾



⁽¹⁷⁾ Raúl Montealegre, 1979, pruebas Experimental con aplicaciones a la metalurgia extractiva, UTO, Oruro, Bolivia



CAPITULO III
DESARROLLO
EXPERIMENTAL

3.1 DESCRIPCION PRELIMINAR DE LA MUESTRA

Previo al desarrollo de las pruebas experimentales, se realizó un examen visual para establecer principalmente las características físicas como: tamaño de grano, color, olor, componentes mayoritarios y otros.

Cuadro 6: Datos técnicos de la muestra

Procedencia	De la reserva fiscal del Departamento de Potosí.
Tamaño de grano	Rocas aproximadamente 100 cm
Color	Negro - grisáceo
Olor	Característico a la tierra
Componentes mayoritarios	Manganeso y sílice

Fuente: Elaboración propia

3.2 PREPARACION DE LA MUESTRA

La preparación de la muestra de pirolusita se realizó para obtener muestras representativas destinadas a diferentes estudios de caracterización de la siguiente manera:

- La muestra proveniente del yacimiento de COMIBOL fue sometida a la operación de secado a la intemperie para registrar su peso.
- La muestra secada se sometió al proceso de reducción de tamaño por medio del chancado hasta un tamaño de sólido de $\frac{1}{4}$ de pulgada (malla 10).
- Posteriormente se realizó el triturado en un triturador de mandíbulas hasta obtener un tamaño a 65 mallas.
- Seguidamente se pulverizó la muestra hasta obtener a 200 mallas.
- Luego se homogenizó la muestra por volteos alternados y cuarteos sucesivos.
- Se tomó muestras representativas de la muestra común para los siguientes análisis: común cabeza, mineralógico, determinación de peso específico real y aparente, pruebas experimentales, y el resto quedando como testigo.

El siguiente gráfico detalla la toma de muestra y el diagrama detalla la distribución de la muestra para los diferentes análisis:

Figura 13: Toma de muestra

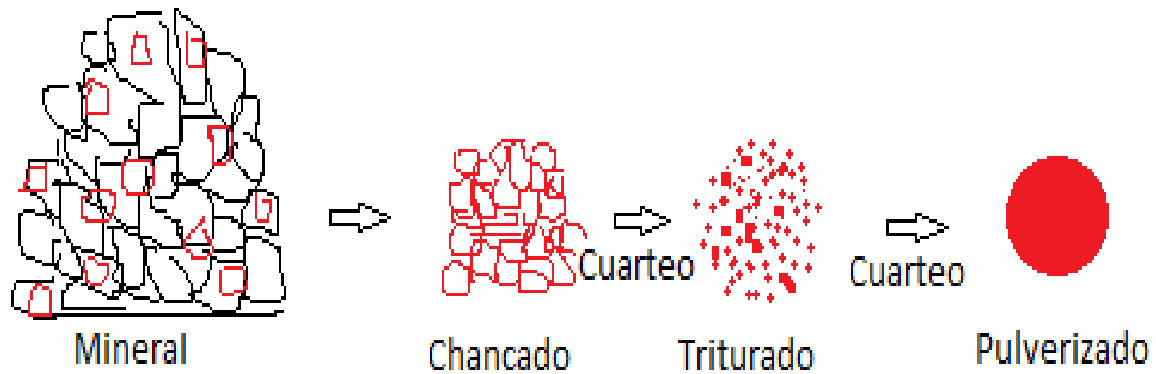


Diagrama1: Distribución de muestra



Fuente: Elaboración propia

3.3 ANALISIS QUIMICO DEL COMUN CABEZA

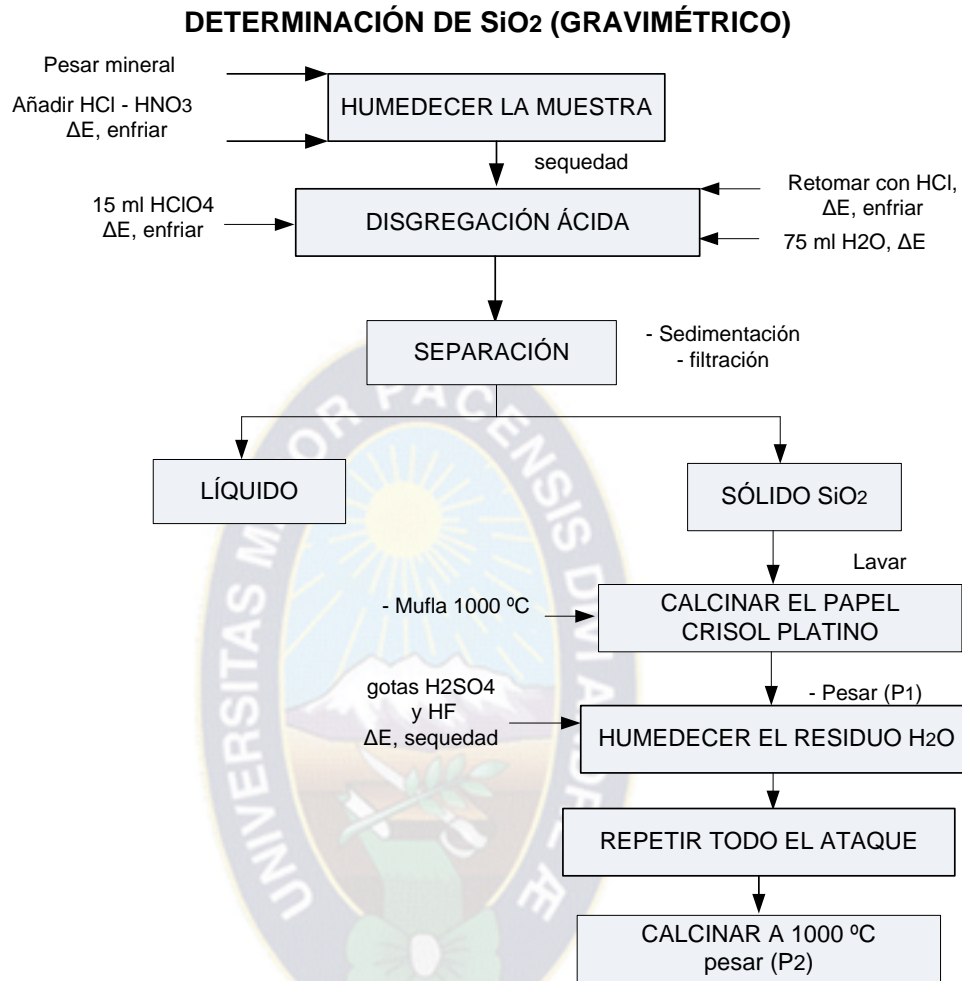
Para este análisis se realizó la determinación cuantitativa del común cabeza que se detalla en los siguientes diagramas:

Diagrama 2: Determinación de manganeso y hierro



Fuente: Elaboración propia

Diagrama 3: Determinación de sílice



Fuente: Elaboración Propia

3.4 ANALISIS MINERALOGICO

El análisis mineralógico se mandó a realizar por difracción de rayos X al Laboratorio de análisis químico (La Paz) de Recursos Evaporíticos dependiente de COMIBOL, en los ambientes del IIMETMAT de la Carrera de Ingeniería Metalurgia y Materiales. El análisis mineralógico es un método directo de información mineralógica que nos permite observar de qué elementos o compuestos está conformada la muestra (ver Anexo 1).

3.5 PESO ESPECÍFICO REAL Y APARENTE

Se denomina peso específico de un mineral al cociente entre su peso y el peso de un volumen equivalente de agua, siendo un valor adimensional.

La medición de peso específico de la muestra (mineral) es muy importante para obtener el balance metalúrgico.

3.5.1 PESO ESPECÍFICO REAL

PROCEDIMIENTO

En un picnómetro de 25 ml se pesa 5 g de muestra finamente pulverizada.

Se añade agua destilada hasta la mitad y se hierve para expulsar el aire

Dejar enfriar, llenar con agua destilada a temperatura ambiente y se afora hasta la marca y pesar (P1).

En el picnómetro se llena con agua a temperatura ambiente y se pesa (P2)

Realizar el procedimiento por duplicado

Reemplazar datos en las siguientes fórmulas:

FORMULA:

$$Pe = \frac{m}{(P_2 + m) - P_1} \dots \dots \dots (1)$$

Donde:

P_e = Densidad de la muestra

m = Peso de la muestra

P_1 = Peso de picnómetro + H_2O + muestra

P_2 = Peso de picnómetro + H_2O

3.5.2 PESO ESPECÍFICO APARENTE

Este procedimiento se realizó en un pequeño cubo de madera de la siguiente manera:

- Pesar el cubo de madera vacío
- Introducir la muestra hasta llenar completamente el cubo
- Pesar el cubo contenido con la muestra
- Por diferencia de masas obtener la masa de la muestra en el cubo
- Hallar el volumen del cubo midiendo sus dimensiones
- Realizar el procedimiento por duplicado

Reemplazar datos en las siguientes formulas:

$$V = D^3 \dots\dots\dots (2)$$

$$\rho = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (3)$$

3.6 CONCENTRACION GRAVIMETRICA

El proceso de concentración gravimétrica tiene la finalidad de concentrar el mineral de pirolusita por diferencia de peso específico, el más pesado es concentrado y el más liviano es eliminado, la concentración gravimétrica se realizó en una mesa concentradora que es un aparato con flujo laminar sobre una superficie inclinada el mineral es concentrado mediante movimientos longitudinales vibratorios donde las partículas de mineral se diferencian formando bandas en abanico (cejas), según su peso específico y la granulometría.

Se realizó la concentración en mesa para obtener un mineral de pirolusita más concentrado para que la lixiviación pueda elevar aún más la ley del mineral además que la concentración gravimétrica es un proceso rápido y de bajo costo.

3.7 LIXIVIACION DE LA PIROLUSITA

En estas pruebas exploratorias de lixiviación del mineral de pirolusita se han tomado en cuenta los siguientes factores o variables de estudio:

- a) **Peso de la muestra:** Al inicio se trabajó con 50 g de muestra para la lixiviación, al observar que se requiere mayor cantidad de Ácido sulfúrico y mayor cantidad de ácido oxálico, se redujo a 10 g por cada batch, la cual es la base para el desarrollo de todas las pruebas.
- b) **Relación [S/L]:** Se efectuó el estudio de la relación de mineral a lixivante de 10/50, 10/75, 10/100, 10/150 y 10/200, y al final se optó con una relación de (10/100).
- c) **Tiempo:** Se consideró trabajar a diferentes tiempos, extrayendo alícuotas cada 30 minutos durante 6 horas, observándose que cada 3 horas habían cambios importantes en los resultados observados, por lo que se determina que el tiempo de lixiviación es de 12 horas.

- d) Tamaño de partícula:** Este parámetro tiene una influencia muy importante en la lixiviación del mineral, pero se debe aclarar que se trabajó con una muestra de mineral de pirolusita concentrada por flotación (– 140 mallas tyler), esta variable por esa razón se la considera constante.
- e) Velocidad de Agitación:** Al inicio se trabajó con velocidad constante, luego con un agitador magnético con calentamiento, fue posible medir la velocidad de agitación en un rango de 400 a 600 rpm, tomándose como velocidad final de 600 rpm, considerando que a ese nivel de agitación no existe sedimentación del mineral a lixivarse y evita la formación o crecimiento el espesor de la doble capa eléctrica.
- f) Relación $[H_2SO_4/Mineral]$ ó Concentración (mol/L):** Se consideró al H_2SO_4 como lixiviante pero se trabajó con las condiciones a nivel industrial del 10 % p/p que es equivalente a 0,9703 mol/L, esta variable por esa razón se considera constante.
- g) Relación ácido oxálico/mineral ó $[H_2C_2O_4/Mineral]$:** El $H_2C_2O_4$ se lo considera un reductor, este reactivo es muy costoso por esa razón se fue reduciendo la cantidad, hasta obtener un valor recomendado.
- h) Temperatura:** Es otro factor importante que es necesario tomar en cuenta, al principio las pruebas se realizaron a temperatura ambiente, luego con la ayuda de un termostato se pudo estudiar esta variable.

3.8 REACTIVOS, MATERIALES Y EQUIPOS

A continuación se realiza la descripción de reactivos, materiales y equipos que se utilizó para el proceso de lixiviación y su respectivo análisis:

➤ REACTIVOS

- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) Q.p.
- Acido oxálico ($H_2C_2O_4$) Q.p.
- Ácido nítrico (HNO_3) Pa.
- Ácido Clorhídrico (HCl) Pa.
- Ácido fluorhídrico (HF) Pa.
- Acido perclórico ($HClO_4$) Pa.

➤ **MATERIALES DE LABORATORIO**

- Vasos precipitados de: 1 L; 0,6 L; 0,4 L; 0,25 L; 0,1 L y 0,05 L.
- Matraces aforados de: 0,5 L; 0,25 L; 0,20 L; 0,1 L y 0,05 L.
- Pipetas graduadas de: 0,01 L; 0,005 L; 0,002 L.
- Pipetas volumétricas de 0,025 L; 0,020 L; 0,01 L; 0,005 L; 0,001L.
- Micro pipeta de 0.001L
- Probetas de: 1 L; 0,1 L; 0,05 L.
- Mortero de porcelana y mortero de agatar.
- Crisol de platino.
- Embudos de vidrio y papel filtro.
- Vidrios de reloj.
- Pizeta
- Varilla de vidrio
- Materiales imprevistos.

➤ **EQUIPOS DE LABORATORIO.**

- Equipo Espectrofotómetro de Absorción Atómica, Modelo AAnalyst 200
- Equipo de difracción de rayos X.
- Mufla.
- Lámpara de cátodo hueco de Mn
- Lámpara de cátodo hueco de Fe
- Trituradora de mandíbulas
- Trituradora de rodillos
- Molino de bolas
- Cuarteador de rifles
- Mesa vibratoria
- Serie de tamices Tyler
- Balanza electrónica de diferentes capacidades
- Termostato
- Agitador magnético
- Magneto
- Recipientes de plástico, etc.

3.9 PROCEDIMIENTO PARA EL DESARROLLO DE PRUEBAS

- Inicialmente se mide un volumen de H_2SO_4 al 10 % en un vaso reactor.
- Se calienta el sistema hasta la temperatura dada y controlada, se añade la muestra pre-concentrada previamente pesada ($10 \pm 0,001$) g, luego se añade cierta cantidad de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ y se registra el tiempo a partir de este instante,
- Cada tiempo de 3 Horas se extrae del reactor una alícuota medida con una pipeta morh accionado por una perilla de succión y se lleva a un vaso de precipitados que contenga 50 ml de agua.
- Se filtra, y el licor filtrado se lleva con solución de HCl al 5% (v/v) a un matraz aforado de 200 ml (1° dilución).
- Posteriormente de ésta solución se toma con una pipeta volumétrica una alícuota y se lleva a 100 ml con solución de HCl al 5% (2° dilución).
- La solución diluida se lleva al equipo de Absorción Atómica (AA) para efectuar las lecturas correspondientes para cada caso.

3.10 PLANIFICACION DE PRUEBAS EXPERIMENTALES

3.10.1 DISEÑO EXPERIMENTAL DE PRUEBA CORRIDO

Este tipo de diseño es muy usado frecuentemente en el campo experimental, el diseño es usado cuando las variables involucradas en el proceso ya están identificadas de una manera genérica. ⁽¹⁸⁾

El diseño experimental de prueba corrido consiste en variar una de las variables y las demás mantenerlas constantes para ver cuál es el valor recomendado, esto se repite para cada variable.

⁽¹⁸⁾ Raúl Montealegre, 1979, pruebas Experimental con aplicaciones a la metalurgia extractiva, UTO, Oruro, Bolivia

Cuadro 7: Diseño experimental de pruebas corridas

VARIABLES INDEPENDIENTES					VARIABLES DE RESPUESTA
No.	R (S/L) (%P/V)	Temp. °C	H ₂ C ₂ O ₄ (%P/P)	Agitación rpm	-Tiempo de residencia - % extracción Mn
1	S ₁	T ₁	C ₁	R ₁	
2	S ₂	T ₂	C ₂	R ₁	
3	S ₃	T ₃	C ₃	R ₁	
4	S ₄	T ₄	C ₄	R ₁	
5	S ₄	T ₅	C ₅	R ₁	

3.10.2 DISEÑO FACTORIAL ROTABLE COMPUESTO

Para estas pruebas de lixiviación se plantea una matriz codificada de las variables independientes y la matriz de diseño factorial, considerando como criterio los parámetros recomendados en la extracción de manganeso por las pruebas corridas, de acuerdo al Cuadro N° 19, nos permite elaborar el siguiente cuadro de condiciones de operación.

Cuadro N° 8

Variables constantes	Variables independientes						Variables dependientes
	Factores	Niveles de trabajo					
Tamaño grano: 140# Velocidad agitación: 600 rpm Muestra: 10 g Temperatura: ambiente	A (H ₂ C ₂ O ₄)	2,55	4,35	8,7	13,05	14,85	% Extracción Mn Tiempo lixiviación
	B $\left[\begin{matrix} S \\ R \\ L \end{matrix} \right]$	0,052	0,067	0,1	0,133	0,147	

Fuente: Software Design Expert 7.0

Cuadro N° 9

FACTOR	NIVELES CODIFICADOS					INCREMENTO
	-1,414	-1	0	+1	+1,414	
A (H₂C₂O₄)= (%P/P)	2,55	4,35	8,7	13,05	14,85	4,35
B [R $\frac{S}{L}$]= (%P/V)	0,052	0,067	0,1	0,133	0,147	0,033

Fuente: Software Design Expert 7.0

La elaboración del cuadro se procede del siguiente modo.

Punto Central (0):

$$A0[H_2C_2O_4] = ((\text{nivel inferior} + \text{nivel superior}) \div 2)$$

$$A0[H_2C_2O_4] = \left(\frac{4,35 + 13,05}{2} \right) = 8,7 \text{ punto central}$$

$$\text{Incremento} = \text{nivel superior} - \text{nivel inferior}$$

$$\text{Incremento} = 8,7 - 4,35 = 4,35$$

$$B0 \left[R \frac{S}{L} \right] = ((\text{nivel inferior} + \text{nivel superior}) \div 2)$$

$$B0 \left[R \frac{S}{L} \right] = \left(\frac{0,067 + 0,133}{2} \right) = 0,1 \text{ punto central}$$

$$\text{Incremento} = \text{nivel superior} - \text{nivel inferior}$$

$$\text{Incremento} = 0,1 - 0,067 = 0,033$$

Punto Estrella (AØ)

Donde: A0 = punto central de A

$$\pm 1,414 = \left(\frac{A\emptyset - A0}{\text{incremento}} \right) \text{Despejando } A\emptyset \text{ tenemos:}$$

$$A\emptyset = A0 + (1,414 * \text{incremento})$$

$$A\phi = 8,7 + (1,414 * 4,35) = 14,85$$

$$A\phi = 8,7 - (1,414 * 4,35) = 2,55$$

Donde: $B_0 = \text{punto central de } B$

$$\pm 1,414 = \left(\frac{B\phi - B_0}{\text{incremento}} \right) \text{Despejando } B\phi \text{ tenemos:}$$

$$B\phi = B_0 + (1,414 * \text{incremento})$$

$$B\phi = 0,1 + (1,414 * 0,033) = 0,147$$

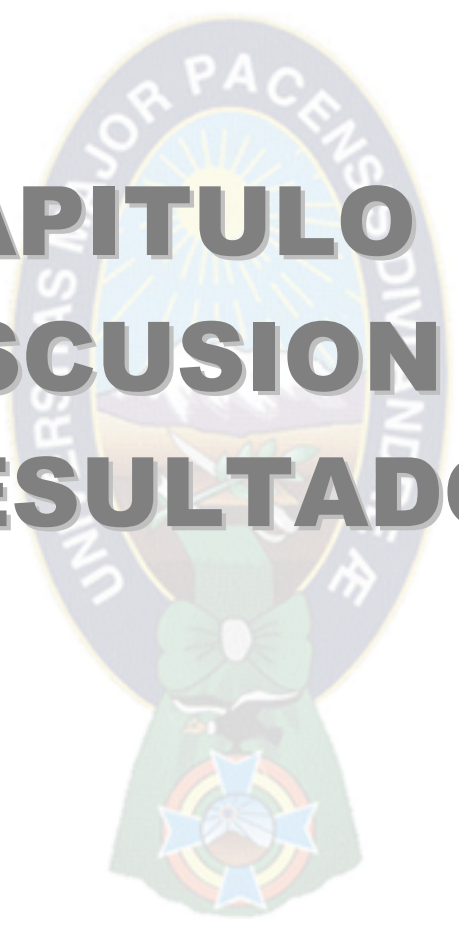
$$B\phi = 0,1 - (1,414 * 0,033) = 0,05$$

Cuadro N° 10

Matriz de Diseño Factorial Rotable compuesto			Matriz de experiencias	
N° experiencia	A (H ₂ C ₂ O ₄)	B $\left[\begin{matrix} R \\ S \\ L \end{matrix} \right]$	A (H ₂ C ₂ O ₄)	B $\left[\begin{matrix} R \\ S \\ L \end{matrix} \right]$
1	-	-	4,35	0,07
2	+	-	13,05	0,07
3	-	+	4,35	0,13
4	+	+	13,05	0,13
5	- ϕ	0	2,55	0,10
6	+ ϕ	0	14,85	0,10
7	0	- ϕ	8,7	0,05
8	0	+ ϕ	8,7	0,15
9	0	0	8,7	0,10
10	0	0	8,7	0,10
11			8,7 (*)	0,10 (*)
12			8,7 (*)	0,10 (*)
13			8,7 (*)	0,10 (*)

Fuente: Software Design Expert 7.0

(*) Experiencias recomendados por el Software



CAPITULO IV
DISCUSION DE
RESULTADOS

4.1 ANALISIS QUIMICO DEL COMUN CABEZA

En el trabajo realizado, se utilizó un mineral proveniente de la zona Sud del País, más propiamente del sector de la reserva fiscal del Departamento de Potosí (COMIBOL).

Para este análisis se trabajó con 2 Kg de muestra, donde se realizó cuarteos para obtener una muestra representativa, de la cual se tomó 100 g de muestra para el análisis químico que se realizó por duplicado para cada elemento, para ello se analizó en un equipo de absorción atómica Perkin Elmer 200. Las condiciones de trabajo de manganeso y hierro se muestran en el anexo 2.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

Cuadro 11: Componentes de la muestra

Componentes	Fórmula	$m_{muestra}$ (g/ml)	(ppm)	Diluciones	% (Ley de cabeza)
Manganeso	Mn	0,2508/200	2,733	1/100	21,79
Hierro	Fe	0,2508/200	19,289	–	1,54
Sílice	SiO ₂	2,0026 g	–	–	31,40
Óxido de Calcio	Ca O	0,2508/200	18,768	–	2,09

Fuente: Elaboración propia

EXPRESION DE RESULTADOS:

El contenido de manganeso, hierro, óxido de calcio y sílice se obtienen con las siguientes fórmulas:

- PORCENTAJE DE MANGANESO

$$\% Mn = \frac{C * \frac{1}{1000}}{1000 * \frac{m_{muestra}}{V} * F} * 100 \% \dots\dots\dots (4)$$

Dónde:

\bar{C} = Lectura de la muestra (mg/L)

$\bar{m}_{muestra}$ = Masa de muestra (g)

V = Volumen de la muestra (mL)

F = Factor de dilución de la muestra

- PORCENTAJE DE HIERRO

$$\%Fe = \frac{C * \frac{1}{1000}}{1000 * \frac{m_{muestra}}{V}} * 100 \% \dots\dots\dots (5)$$

Dónde:

\bar{C} = Lectura de la muestra (mg/L)

$m_{muestra}$ = Masa de muestra (g)

V= Volumen de la muestra (mL)

- PORCENTAJE DE SILICE

$$\% SiO_2 = \frac{P_1 - P_2}{P_m} * 100\% \dots\dots\dots (6)$$

Dónde:

P_1 = 19,1167 g (Peso de la primera calcinación)

P_2 = 18,4878 g (Peso de la segunda calcinación)

P_m = Peso de la muestra (g)

- PORCENTAJE DE OXIDO DE CALCIO

$$\% CaO = \frac{C * \frac{1}{1000} * PM_{CaO}}{1000 * \frac{m_{muestra}}{V} * PM_{Ca}} * 100 \% \dots\dots\dots (7)$$

Dónde:

\bar{C} = Lectura de la muestra (mg/L)

PM_{Ca} =Peso molecular del hierro (40,08 g/mol)

PM_{CaO} =Peso molecular del óxido de hierro (56,08 g/mol)

$m_{muestra}$ = Masa de muestra (g)

V= Volumen de la muestra (mL)

4.2 ANALISIS MINERALOGICO

Se realizó el análisis por Difracción de RX de la Pirolusita los resultados nos permite observar que la muestra está representado principalmente por manganeso con la ley de cabeza analizada anteriormente, y el resto son sustancias que impurifican el mineral, se puede observar en el Anexo 1.

4.3 PESO ESPECÍFICO REAL Y APARENTE

4.3.1 PESO ESPECÍFICO REAL

Los valores de peso específico real obtenidos por duplicado se dan a continuación:

Cuadro 12: Datos de peso específico real

	MUESTRA 1	MUESTRA 2	PROMEDIO
m (g)	5,0036	5,0030	5,0033
P₁ (g)	68,8002	68,7890	68,7946
P₂ (g)	65,5742	65,5648	65,5695

Fuente: Elaboración propia

Reemplazando datos en las ecuaciones (1) se tiene:

$$Pe = \frac{5.0033}{(65.5695 + 5.0033) - 68.7946}$$

$Pe = 2.8137 /cc$

4.3.2 PESO ESPECÍFICO APARENTE

Los valores de peso específico aparente obtenidos por duplicado se dan a continuación:

Cuadro 13: Datos de peso específico aparente

	MUESTRA 1	MUESTRA 2	PROMEDIO
m_{cubo}	484,4	484,4	484,4
$m_{cubo} + m_{muestra}$	1284,4	1315,6	1300
V_{cubo}	507,27	507,27	507,27

Fuente: Elaboración propia

Reemplazando en la ecuaciones (3) se tiene:

$$\bar{\rho} = \frac{(1300 - 484,8)g}{507,27 cc}$$

$\bar{\rho} = 1,61 g/cc$

4.3.3 COMPARACIÓN DE VALORES TEÓRICOS Y EXPERIMENTALES

Cuadro 14: Comparación de valores teóricos y experimentales

	Datos teóricos	Datos prácticos
Peso aparente	$\bar{\rho} = 1,62 g/cc$	$\bar{\rho} = 1,61 g/cc$
Peso específico	$\bar{\rho} = 2,80 g/cc$	$\bar{\rho} = 2.8137 g/cc$

Fuente: Elaboración propia

4.4 CONCENTRACION GRAVIMETRICA

Este proceso tiene la finalidad de concentrar la muestra de mineral de pirolusita, se introdujo cierta cantidad de muestra y obtuvimos un pre-concentrado cuyo análisis químico se detalla en el siguiente cuadro:

Cuadro 15: Componentes del pre-concentrado

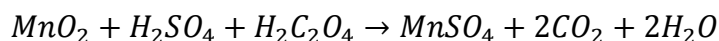
Componentes	Fórmula	$m_{muestra}$ (g/ml)	(ppm)	Diluciones	% (Ley de pre concentrado)
Manganeso	Mn	0,2501/200	5,378	1/100	42,515
Hierro	Fe	0,2508/200	15,458	–	1,23

Fuente: Elaboración propia

4.5 RESULTADOS DE DISEÑO EXPERIMENTAL DE PRUEBAS CORRIDAS

4.5.1 RELACIÓN ACIDO OXALICO/ MINERAL (g H₂C₂O₄/ 10 g mineral)

De acuerdo a la reacción que ocurre en el proceso de lixiviación del mineral de pirolusita, se obtuvo la cantidad de ácido oxálico requerido según su estequiometría, la reacción es la siguiente:



Requerimiento estequiométrico:

$$\frac{67.28 gMnO_2}{100 gMineral} * \frac{1 molMnO_2}{86.94 gMnO_2} * \frac{1 molH_2C_2O_4}{1 molMnO_2} * \frac{90.04 gH_2C_2O_4}{1 molH_2C_2O_4} = \frac{69.7 gH_2C_2O_4}{100 gMineral}$$

Para 10 g de mineral se requiere 6.97 g de $H_2C_2O_4$ estequiométricamente pero en la práctica se requiere de un exceso de $H_2C_2O_4$

El desarrollo de pruebas experimentales para la relación $H_2C_2O_4$ /mineral se realizó conforme a la siguiente tabla:

Cuadro 16: Relación $H_2C_2O_4$ /mineral

No.	R (S/L) (%P/V)	$H_2C_2O_4$ (%P/P)	Temperatura °C	Agitación rpm	Observaciones
1	0.10	6,97*5	25	600	8.7 % Valor recomendado de $H_2C_2O_4$
2	0.10	3,48*5	25	600	
3	0.10	1,74*5	25	600	
4	0.10	0,87*5	25	600	
5	0.10	0,44*5	25	600	

Los resultados del análisis químico que se realizaron para la relación ácido oxálico/ mineral se muestran en la tabla A-3.1

Como se puede observar en el cuadro 16 y el gráfico A- 3.1 el valor recomendado para la variable relación ácido oxálico/ mineral es 8.7 g ácido oxálico por cada 10 g de mineral ya que llega a un valor de 85,78 % de manganeso extraído en un lapso de 12 horas. También se puede observar en el gráfico A-3.1.1 que la cantidad de hierro lixiviado llega hasta 1,03 % de hierro.

Se debe aclarar que la cantidad total de consumo máximo de ácido oxálico es la cantidad que se muestra en el cuadro multiplicada por 5. Debido a que el ácido oxálico en el intervalo de tres horas se consumía razón por la que se fue añadiendo esa cantidad de ácido oxálico cada tres horas por un tiempo de 12 horas.

4.5.2 RELACIÓN SOLIDO / LIQUIDO

Cuadro 17: Relación Sólido/ Líquido

No.	R (S/L) (%P/V)	$H_2C_2O_4$ (%P/P)	Temperatura °C	Agitación rpm	Observaciones
1	0.20	1,74*5	25	600	0.10 % Valor recomendado
2	0.13	1,74*5	25	600	
3	0.10	1,74*5	25	600	
4	0.07	1,74*5	25	600	
5	0.05	1,74*5	25	600	

Los resultados del análisis químico que se realizaron para la relación sólido/líquido se muestran en la tabla A-2.2.

Como se puede observar en el cuadro 17 y el gráfico A-3.2 el valor recomendado para la variable relación sólido/líquido es 0.10 % p/v (10 g de mineral en 100 ml de disolución) llega a un valor de 85,78 % de manganeso extraído en un lapso de 12 horas. También se puede observar en el gráfico A-3.2.1 que la cantidad de hierro lixiviado llega hasta 1,03 % de hierro.

4.5.3 VARIACION DE TEMPERATURA

Cuadro 18: Variación de temperatura

No.	R (S/L) (%P/V)	H ₂ C ₂ O ₄ (%P/P)	Temperatura °C	Agitación rpm	Observaciones
1	0.10	1,74*5	25	600	25 °C Valor recomendado
2	0.10	1,74*5	35	600	
3	0.10	1,74*5	45	600	
4	0.10	1,74*5	55	600	

Los resultados del análisis químico que se realizaron para la variación de temperatura se muestran en la tabla A-3.3.

Como se puede observar en el cuadro 18 y el gráfico A-3.3 el valor recomendado para variación de temperatura es 25 °C o temperatura ambiente ya que se llegó a obtener un valor de 85,78 % de manganeso extraído en un lapso de 12 horas además al aumentar la temperatura extrae mayor cantidad de manganeso pero solo llega hasta un valor de 89,12 % se comprueba que a mayor temperatura extrae mayor cantidad de hierro como se observa en el gráfico A-3.3.1 lo cual impurifica al mineral para posteriores procesos de purificación de MnO₂. Además a nivel industrial el consumo de energía requiere mayor costo por ello el valor recomendado es 25 °C o temperatura ambiente.

4.5.4 VARIABLES RECOMENDADAS

Cuadro 19: Resumen de variables recomendadas.

R (S/L) (%P/V)	H ₂ C ₂ O ₄ (%P/P)	Temperatura °C	Agitación rpm	% Extracción de Manganeso
0.10	8.7	25	600	85,78 %

Los cálculos para el % manganeso lixiviado y el % nivel de extracción de manganeso, se detalla a continuación:

- CÁLCULO DEL % MANGANESO LIXIVIADO

$$\% Mn Lix = \frac{C * \frac{1}{1000}}{1000 * \frac{m_{muestra}}{V} * F} * 100 \% \dots\dots\dots (8)$$

Dónde:

\bar{C} = Lectura de la muestra (mg/L)

$\bar{m}_{muestra}$ = Masa de muestra (g)

V = Volumen de la muestra (mL)

F = Factor de dilución de la muestra

- CÁLCULO DEL % NIVEL DE EXTRACCIÓN

$$\% Mn extraido = \frac{\% Mn lixiviado}{\% Mn muestra} * 100 \dots\dots\dots (9)$$

4.6 CARACTERIZACION DEL PRODUCTO FINAL POR PRUEBAS CORRIDAS

Cuadro 20: Producto final

Componentes	Fórmula	$m_{muestra}$ (g/ml)	(ppm)	Diluciones	%(Ley de concentrado)
Manganeso	Mn	10/100	7,294	2/200 2/100	85,78
Hierro	Fe	10/100	10,334	2/200	1,03

4.7 RESULTADOS DEL DISEÑO FACTORIAL ROTABLE COMPUESTO

Las Pruebas experimentales de lixiviación, programadas para tal efecto, se detallan en el anexo 3 las experiencias realizadas del 1 al 13.

Durante el desarrollo de las experiencias, se puede observar que a partir de los 180 Minutos de lixiviación, el nivel de extracción en Mn es constante, con pequeñas variaciones, es por esta razón por el cual se determina que el tiempo de extracción es de 180 minutos para todas las experiencias. También se puede observar que existen pequeños errores debido a la toma de muestras ya que se realizó la toma de

muestra con una pipeta graduada de 2 ml debido a que no se cuenta con un micro pipeta con la punta ancha o un tomador de muestra.

Se debe aclarar que la cantidad total de ácido oxálico se colocó a un inicio debido a ello se observa que el tiempo de lixiviación es 180 minutos.

4.8 EVALUACIÓN DE RESULTADOS

Las respuestas de las experiencias realizadas del cuadro 10 las detallamos en el siguiente cuadro, a efectos de introducir los datos en el software.

Cuadro 21: Diseño actual

Matriz de Diseño Factorial Rotable compuesto			Matriz de experiencias		Respuesta (% Extracción Mn)
N° experiencia	A (H ₂ C ₂ O ₄)	B $\left[\frac{R}{L} \right]$	A (H ₂ C ₂ O ₄)	B $\left[\frac{R}{L} \right]$	
1	-	-	4,35	0,07	57,97
2	+	-	13,05	0,07	88,2
3	-	+	4,35	0,13	51,06
4	+	+	13,05	0,13	70,5
5	- ϕ	0	2,55	0,10	31,73
6	+ ϕ	0	14,85	0,10	83,68
7	0	- ϕ	8,7	0,05	91,31
8	0	+ ϕ	8,7	0,15	80,34
9	0	0	8,7	0,10	91,6
10	0	0	8,7	0,10	90,49
11			8,7 (*)	0,10 (*)	91,74
12			8,7 (*)	0,10 (*)	92,81
13			8,7 (*)	0,10 (*)	92,69

Fuente: Software Design Expert 7.0

(*) Experiencias recomendados por el Software

4.9 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL DISEÑO EXPERIMENTAL

En el desarrollo del Diseño Experimental y en su análisis es importante resumir la extensión de cálculos, siendo conveniente, el uso del software design expert 7.0 para que este registre las respuestas obtenidas de las pruebas diseñadas, y reporte el diagnóstico y aproximaciones a analizar en este capítulo (ver Anexo 5)

El análisis más importante del proceso de este diseño, es que desarrolla un modelo matemático a escala descodificada, viene representada por la siguiente ecuación:

$$Y = -52.04528 + 22.23384 * [H_2C_2O_4] + 788.03266 * [RS/L] - 18.77395 * [H_2C_2O_4] * [RS/L] - 0.96653 * [H_2C_2O_4]^2 - 3883.60882 * [RS/L]^2$$

Donde:

Y = extracción de manganeso

[H₂C₂O₄]: Concentración de ácido oxálico en (%P/P)

[R S/L] : Relación sólido líquido en (%P/V)

El modelo matemático es cuadrático, el cual facilita que la extracción de manganeso en el mineral sea función de la concentración del H₂C₂O₄ y la relación sólido/líquido.

4.10 INFLUENCIA DE LAS VARIABLES

Los parámetros que rigen esta reacción, son : Tamaño de partícula, la relación sólido/líquido, el tiempo de contacto, la concentración del H₂SO₄, la concentración de H₂C₂O₄, la temperatura del sistema y la velocidad de agitación de las cuales el tamaño de partícula, la concentración del H₂SO₄, temperatura del sistema y la velocidad de agitación fueron estudiados a nivel exploratorios y en el diseño de pruebas corridas, el tiempo de lixiviación se redujo a 180 minutos ya que se colocó todo el ácido oxálico a un inicio y ya no poco a poco debido a que ya conocemos el consumo máximo en las pruebas corridas, por tanto los parámetros que se estudiaron a profundidad en el diseño experimental es la concentración del H₂C₂O₄ y la relación sólido/líquido a 5 niveles, estos se han estudiado por separado, con el objetivo de minimizar el número de experiencias.

4.11 CARACTERIZACION DEL PRODUCTO FINAL POR DISEÑO FACTORIAL ROTABLE COMPUESTO

Cuadro 22: Producto final

Componentes	Fórmula	$m_{muestra}$ (g/ml)	(ppm)	Diluciones	%(Ley de concentrado)
Manganeso	Mn	10/100	7,923	1/100;1/50	92,81
Hierro	Fe	10/100	4,172	-	0,42

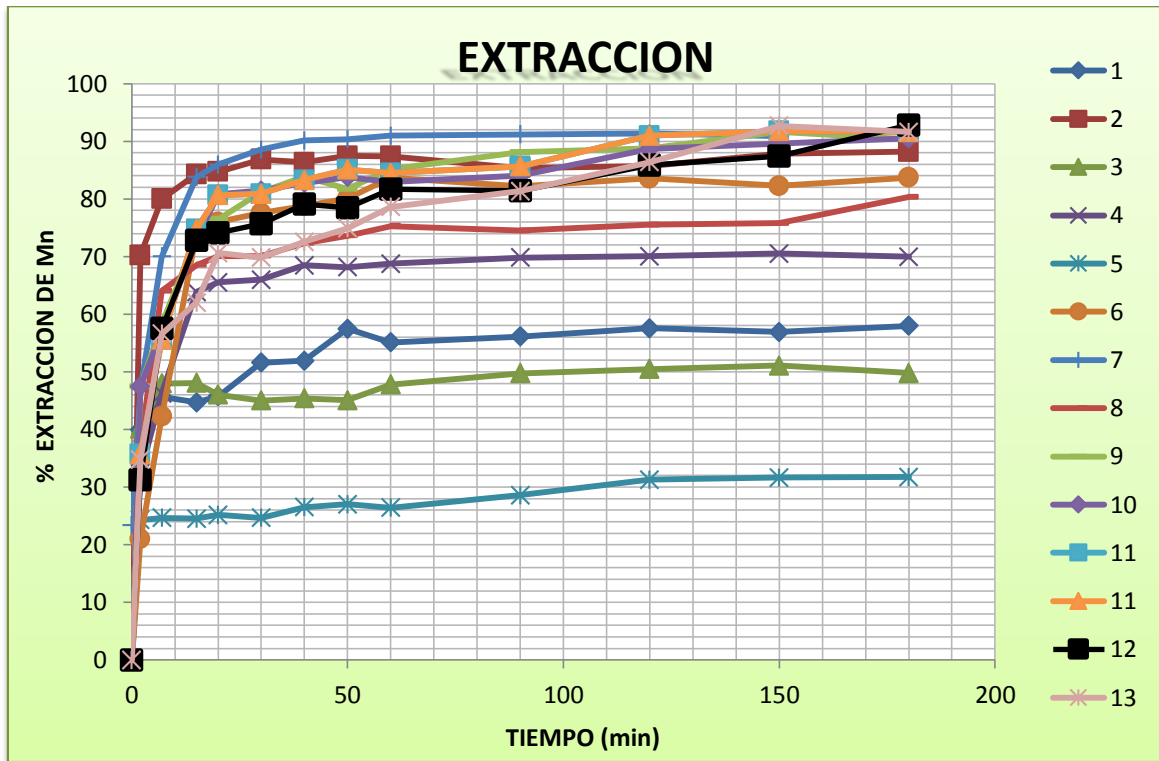
4.12 CINETICA DE EXTRACCION

La cinética de extracción se puede apreciar en la gráfica 1, se observa la extracción de manganeso en función del tiempo donde establece un tiempo máximo de 180 minutos y la máxima extracción de manganeso es 92,81%.

Cuadro 23: Efecto de la concentración de $H_2C_2O_4$ y relación sólido/líquido en el proceso de lixiviación

Tiempo (Min)	Número de Experiencias												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	39,91	70,22	40,17	32,36	24,27	20,95	23,40	37,29	47,41	47,49	35,74	31,22	34,79
7	45,68	79,99	47,99	46,29	24,65	42,22	47,07	64,05	58,30	57,06	55,63	57,57	56,57
15	44,71	84,32	48,05	63,87	24,53	74,09	70,02	68,51	73,24	72,96	74,77	72,79	62,02
20	45,75	84,71	46,04	65,52	25,17	75,96	83,80	70,06	76,46	80,77	80,63	74,07	70,59
30	51,58	86,86	45,03	65,96	24,67	77,53	85,96	70,10	81,17	81,43	80,87	75,63	69,82
40	51,90	86,32	45,40	68,46	26,50	78,77	88,55	72,33	83,83	82,77	83,29	79,07	72,56
50	57,45	87,44	45,06	68,15	27,03	80,06	90,11	73,62	81,72	83,79	85,08	78,44	74,89
60	55,09	87,38	47,78	68,76	26,41	83,68	90,35	75,28	85,13	82,93	84,50	81,66	78,63
90	56,10	85,38	49,75	69,82	28,58	82,23	90,98	74,50	88,08	84,05	85,66	81,40	81,35
120	57,56	85,67	50,47	70,03	31,30	83,54	91,21	75,50	88,77	88,66	90,98	85,87	86,38
150	56,92	87,83	51,06	70,50	31,67	82,28	91,31	75,78	91,60	89,58	91,74	87,38	92,69
180	57,97	88,20	49,78	69,94	31,73	83,68	90,90	80,34	90,29	90,49	91,63	92,81	91,63

Grafica 1:



Fuente: Elaboración Propia

4.12.1 DETERMINACION DE LA CINETICA DE EXTRACCION

Como se puede observar en la gráfica 1 la experiencia 12 tiene el valor más alto de extracción por esa razón la cinética de extracción se determina con dichos valores.

t (min)	2	7	30	40	60	180
Conversión (%)	31,217	57,573	75,634	79,068	81,656	92,807
C_A (mg/L)	3,699	2,282	1,310	1,126	0,986	0,387

Determinando el modelo cinético para hallar el orden de reacción

$$-\frac{dC_A}{dt} = KC_A^n$$

Donde n=2

$$-\frac{dC_A}{dt} = KC_A^2$$

$$-\frac{dC_A}{C_A^n} = K dt \quad (\text{Arreglo cinético})$$

Aplicando propiedades de integración se tiene:

$$-\int_{C_{AO}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^n} = K \int_0^t dt$$

$$\left[\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{AO}} \right] = K t \dots \dots \dots \text{Modelo cinético}$$

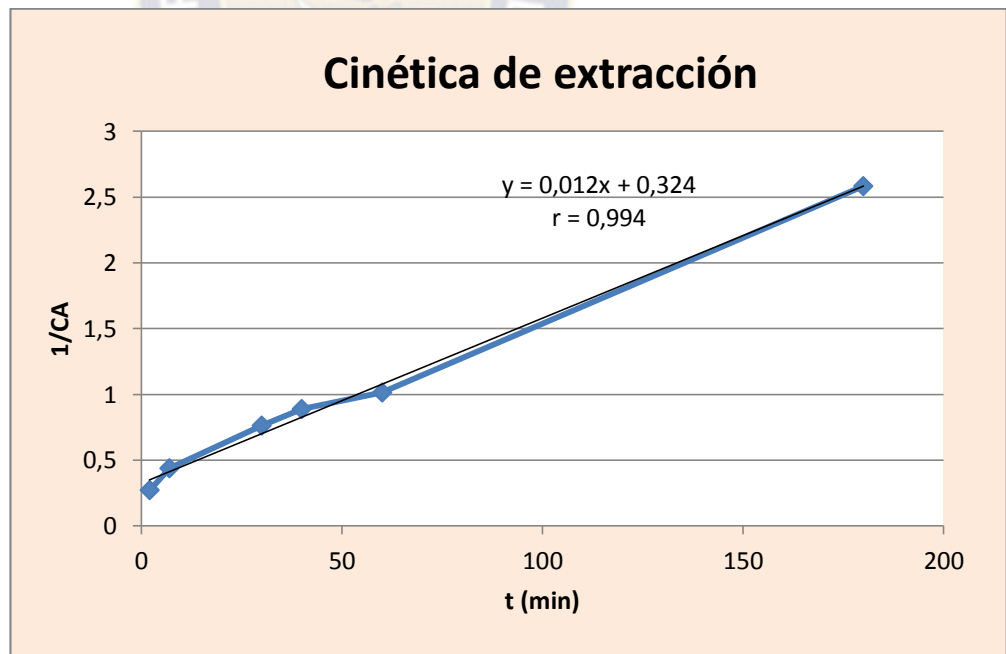
Determinando el coeficiente de correlación por el método grafico

Linealizando el modelo cinético se tiene:

$$y = a + bx$$

$$\left[\frac{1}{C_A} \right] = \left[\frac{1}{C_{AO}} \right] + K t$$

t (min)	$\frac{1}{C_A}$
2	0,270
7	0,438
30	0,763
40	0,888
60	1,014
180	2,584



La gráfica nos muestra que el orden de reacción es $n=2$ y la constante específica de velocidad $k = 0,012$ (L / mg*min)

Además que el design expert nos dio a conocer el modelo matemático el cual nos indica que es una ecuación cuadrática, lo que significa que la cinética de extracción es de segundo orden, ver la gráfica A-5.5 y gráfica A-5.6.

4.13 RENDIMIENTO DEL PROCESO DE OPERACION

$$\text{ley del mineral pre - concentrado} = 42,515 \% Mn$$

$$\text{masa (g) pre - concentrado} = 4,2515 (g) Mn$$

$$\text{ley del producto final} = 92,807 \% Mn$$

$$\text{masa (g) concentrado} = 3,963 (g) Mn$$

$$\text{Rendimiento del proceso } \left(\eta_{(p)} \right) = \left(\frac{3,963 (g)}{4,2515 (g)} \right) * 100\%$$

$$\text{Rendimiento proceso } \left(\eta_{(p)} \right) = 93,21 \%$$



CAPITULO V
CONCLUSIONES Y
RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

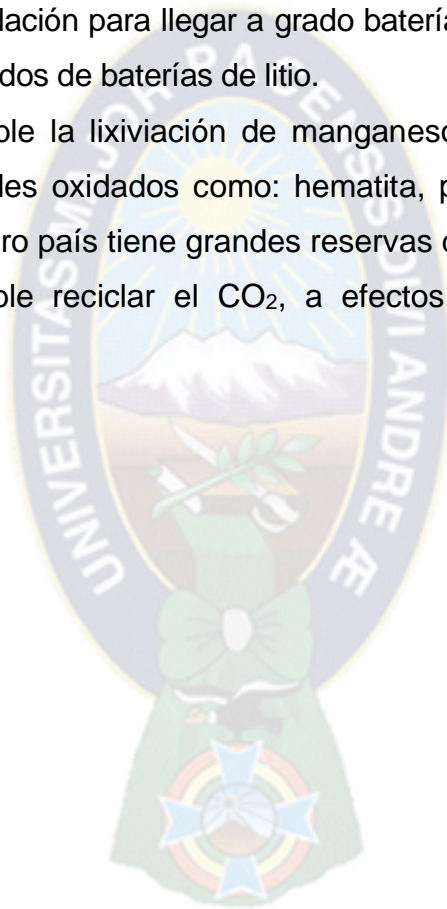
- Es lixiviable el mineral de pirolusita utilizando reactivos ácido sulfúrico y ácido oxálico.
- El mineral de pirolusita con 21,79 % de Mn, fue pre-concentrado hasta 42,515 % de Mn, luego se realizó una lixiviación ácida en medio reductor obteniendo un producto final de 85,78 % de Mn con el diseño experimental de pruebas corridas, las variables recomendadas para el proceso son las siguientes:
- El consumo de ácido sulfúrico es de 100 Kg/ton de mineral, se trabajó con ácido sulfúrico al 10 % p/p ya que a nivel industrial es el uso de este reactivo.
- El consumo total de ácido oxálico es de 870 Kg/ton de mineral, la concentración recomendada de ácido oxálico de 8,7 g por cada 10 g de mineral (8,7 % p/p). El tiempo de extracción máxima es de 180 minutos.
- La temperatura recomendada de trabajo es de 25 °C o temperatura ambiente debido a la reacción exotérmica que presenta el proceso.
- La velocidad de agitación con la que se trabajo es de 600 rpm, considerando que a ese nivel de agitación no existe sedimentación del mineral a lixiviarse
- También se realizó el diseño factorial rotatable compuesto para el cual nos sirvió como datos de referencia los parámetros recomendados en las pruebas corridas teniendo un producto final de 92.807 % de Mn extraído a una relación de 0,1 % p/v y a una concentración de ácido oxálico de 8,7 % p/p, los cuales fueron analizados mediante el software design expert 7.0, generando suficiente información para obtener el siguiente modelo matemático:

$$Y = -52.04528 + 22.23384 * [H_2C_2O_4] + 788.03266 * [RS/L] - 18.7739 * [H_2C_2O_4] * [RS/L] - 0.96653 * [H_2C_2O_4]^2 - 3883.60882 * [RS/L]^2$$

Este modelo nos indica que se trata de una ecuación cuadrática, lo que significa que es una reacción de segundo orden, también mediante la cinética de extracción se pudo comprobar que la reacción es de segundo orden.

5.2 RECOMENDACIONES

- En caso de llevarse el presente proyecto a una segunda fase, como es el diseño final de una planta piloto, se recomienda realizar experiencias para su comprobación y/o mejoramiento y su posterior culminación, en las etapas de precipitación y oxidación para llegar a grado batería y así ser utilizado para la fabricación de cátodos de baterías de litio.
- Si bien es favorable la lixiviación de manganeso, este puede extenderse para otros minerales oxidados como: hematita, pirita, cuprita, magnetita y otros ya que nuestro país tiene grandes reservas de minerales.
- También es posible reciclar el CO_2 , a efectos de evitar contaminación ambiental.



BIBLIOGRAFÍA

Lixiviación y recuperación hidrometalurgia de Manganese Universidad Autónoma Metropolitana

Taller el Manganese en Puras de Villafranca

Introducción a la hidrometalurgia Universidad de Atacama

Calle Oscar. Estudio básico del proceso de purificación de la pirolusita. Tesis-UMSA. 2010.

Montero-Ocampo, A. Martinez L. Tecnol. Ciencia Ed (IMIQ), 8 (1): 33-37 (1992).

Microsoft® Encarta® 2007. © 1993-2006 Microsoft Corporation.

Extracción sólido líquido.pdf

<http://es.wikipedia.org/wiki/Lixiviación>

Métodos de Lixiviación for Hidrometalurgia I O. Benavente - Scribd

pdf Lixiviación Universidad central del Perú

Pourbaix Marcel, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solution, NaceCebelcor, 1974, USA.

Haung H.H, Twidwell G.L, Miller D.J, 1980, Hidrometalurgia I, National Science Foundation de USA.

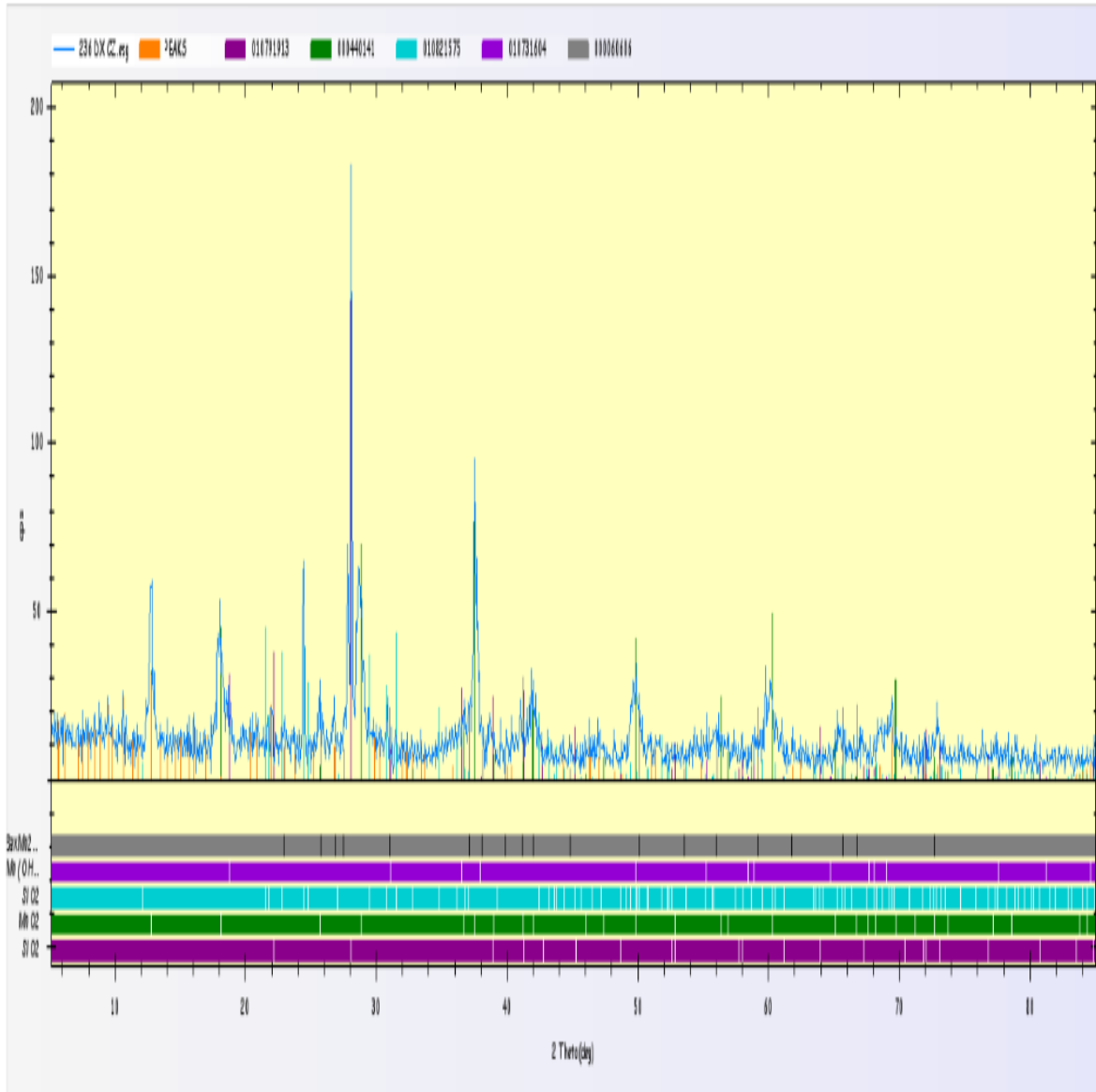
Levenspiel O. Ingeniería de las Reacciones Químicas.

Ballester Antonio. Metalurgia Extractiva Volumen 1. Editorial Síntesis S.A. Madrid España 2000

ANEXOS

ANEXO 1: Análisis por difracción de RX de la pirolusita (Común cabeza)

SEARCH and Match report



Product Id	Chemical Name	Chemical Formula
00060606	Barium Manganese Oxide Hydrate	Bax Mn2 O10 · 2 H2 O
010731604	Manganese Hydroxide	Mn (OH)2
010821575	Silicon Oxide	Si O2
000440141	Manganese Oxide	Mn O2
010791913	Silicon Oxide	Si O2

ANEXO 2: Condiciones de trabajo para el análisis de manganeso y hierro

Tabla A-2.1 Análisis de manganeso

Longitud de onda (nm)	Ranura (mm)	Ruido Relativo	Conc. car (mg/l)	Comprob. Sensibil. (mg/l)	Lineal a (mg/l)
279.83	1.8/0.6	0.77	0.02	1	1.5

Emisión de llama	Aire
Flujo oxidante (L/min)	10
Flujo acetileno(L/min)	2.5

Tabla A-2.2 Estándares del manganeso

Número	Absorbancia	Concentración
1	0.033	0.5
2	0.066	1
3	0.094	1.5
4	0.122	2
5	0.182	3
6	0.300	5
7	0.402	7
8	0.504	9

Grafico A- 2.1Calibración de manganeso

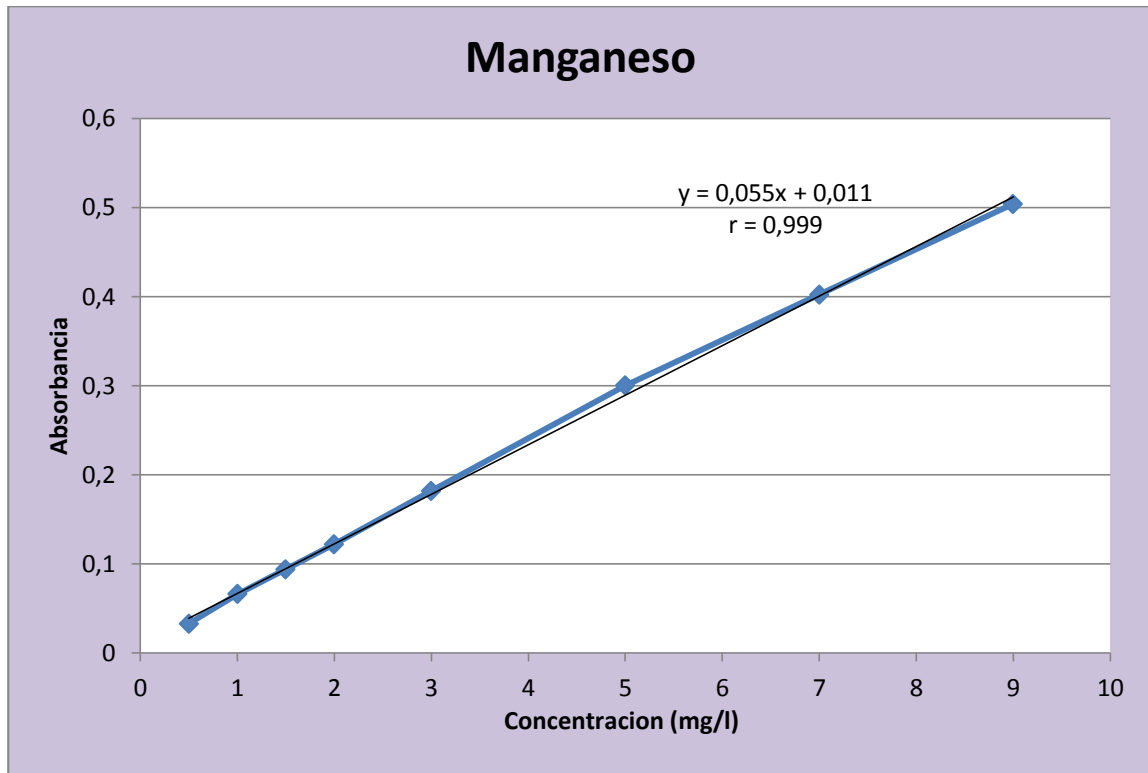


Tabla A-2.3 Análisis de Hierro.

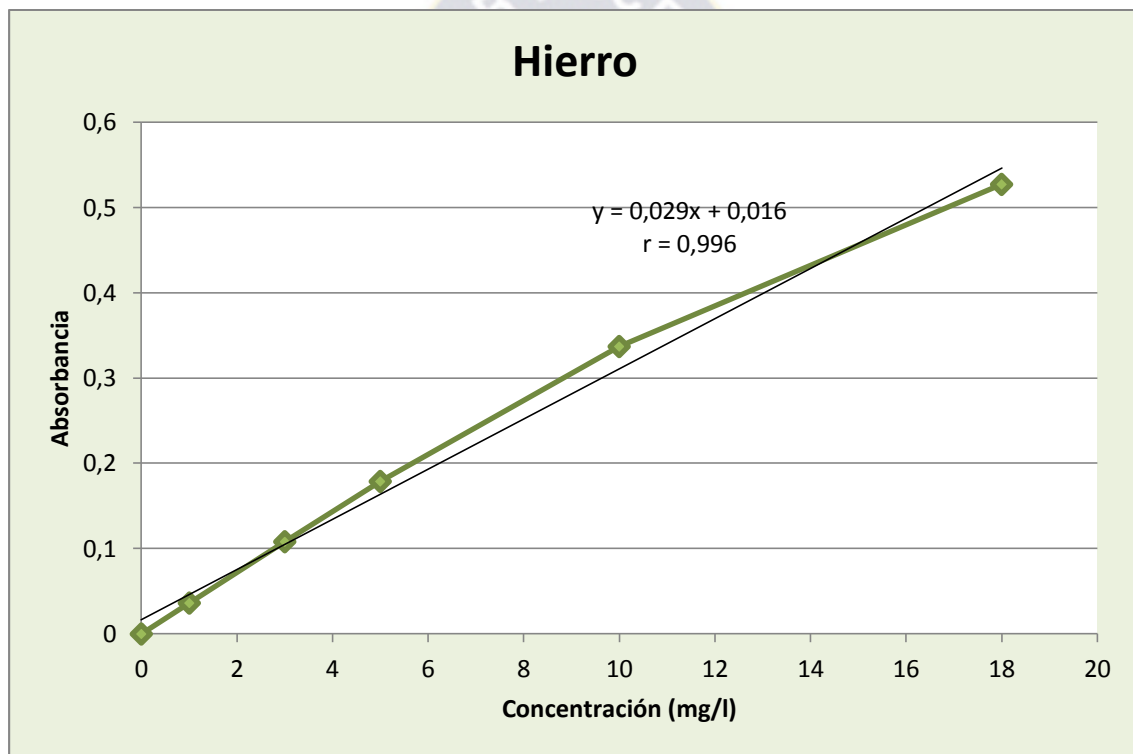
Longitud de onda (nm)	Ranura (mm)	Ruido Relativo	Conc. car (mg/l)	Comprob. Sensibil. (mg/l)	Lineal a (mg/l)
248.33	1.8/1.35	1	0.04	2	3

Emisión de llama	Aire
Flujo oxidante (L/min)	10
Flujo acetileno(L/min)	2.5

Tabla A-2.4 Estándares de hierro

Número	Absorbancia	Concentración
1	0.070	1
2	0.193	3
3	0.307	5
4	0.515	10
5	0.702	18

Grafico A- 2.1 Calibración de hierro



ANEXO 3: Datos del análisis químico de diseño experimental de prueba corrido

Tabla A-3.1 Relación ácido oxálico/mineral

Masa oxálico	Análisis de ion	g/Lt	Lecturas AA. mg/Lt	Diluciones ml/L	% Mn Lixiviado	% Mn Extraído	% Fe Lixiviado	Tiempo Hrs
6,96 g	Mn	10/0,1	9,289	1,5/0,2 ; 5/0,1	24,77	58,26		3
	Mn	10/0,1	12,27	1,5/0,2 ; 5/0,1	32,72	76,96		6
	Mn	10/0,1	12,3	1,5/0,2 ; 5/0,1	32,8	77,15		9
	Mn	10/0,1	14,554	1,5/0,2 ; 5/0,1	38,81	91,28		12
	Mn	10/0,1	15,768	1,5/0,2 ; 5/0,1	42,05	98,91		15
	Fe	10/0,1	5,614	2/0,2			0,56	3
	Fe	10/0,1	6.101	2/0,2			0,61	6
	Fe	10/0,1	6,813	2/0,2			0,68	9
	Fe	10/0,1	7,005	2/0,2			0,7	12
	Fe	10/0,1	7,498	2/0,2			0,75	15
3,48 g	Mn	10/0,1	9,06	1,5/0,2 ; 5/0,1	24,16	56,84		3
	Mn	10/0,1	10,78	1,5/0,2 ; 5/0,1	28,75	67,62		6
	Mn	10/0,1	11,089	1,5/0,2 ; 5/0,1	29,57	69,55		9
	Mn	10/0,1	13,699	1,5/0,2 ; 5/0,1	36,53	85,92		12
	Mn	10/0,1	14,017	1,5/0,2 ; 5/0,1	37,38	87,92		15
	Fe	10/0,1	6,512	2/0,2			0,65	3
	Fe	10/0,1	7,081	2/0,2			0,71	6
	Fe	10/0,1	8,223	2/0,2			0,82	9
	Fe	10/0,1	9,425	2/0,2			0,94	12
	Fe	10/0,1	9,876	2/0,2			0,99	15
1,74 g	Mn	10/0,1	4,664	2/0,2 ; 2/0,1	23,32	54,85		3
	Mn	10/0,1	5,089	2/0,2 ; 2/0,1	25,44	59,85		6
	Mn	10/0,1	6,047	2/0,2 ; 2/0,1	30,23	71,1		9
	Mn	10/0,1	7,294	2/0,2 ; 2/0,1	36,47	85,78		12
	Mn	10/0,1	7,16	2/0,2 ; 2/0,1	35,80	84,21		15
	Fe	10/0,1	7,771	2/0,2			0,78	3
	Fe	10/0,1	8,098	2/0,2			0,81	6
	Fe	10/0,1	9,488	2/0,2			0,95	9
	Fe	10/0,1	10,334	2/0,2			1,03	12
	Fe	10/0,1	10,816	2/0,2			1,08	15

Masa oxálico	Análisis de ion	g/Lt	Lecturas AA. mg/Lt	Diluciones ml/L	% Mn Lixiviado	% Mn Extraído	% Fe Lixiviado	Tiempo Hrs
0,87 g	Mn	10/0,1	2,112	2/0,2 ; 2/0,1	10,56	24,84		3
	Mn	10/0,1	3,218	2/0,2 ; 2/0,1	16,09	37,85		6
	Mn	10/0,1	4,065	2/0,2 ; 2/0,1	20,33	47,82		9
	Mn	10/0,1	6,134	2/0,2 ; 2/0,1	30,67	72,14		12
	Mn	10/0,1	5,996	2/0,2 ; 2/0,1	29,98	70,52		15
	Fe	10/0,1	8,813	2/0,2			0,88	3
	Fe	10/0,1	9,635	2/0,2			0,96	6
	Fe	10/0,1	10,667	2/0,2			1,07	9
	Fe	10/0,1	11,185	2/0,2			1,12	12
	Fe	10/0,1	11,852	2/0,2			1,18	15
0,44 g	Mn	10/0,1	1,616	2/0,2 ; 2/0,1	8,08	19		3
	Mn	10/0,1	0,926	1/0,2 ; 2/0,1	9,26	21,78		6
	Mn	10/0,1	2,347	2/0,2 ; 2/0,1	11,73	27,6		9
	Mn	10/0,1	2,704	2/0,2 ; 2/0,1	13,52	31,09		12
	Mn	10/0,1	2,588	2/0,2 ; 2/0,1	12,94	30,45		15
	Fe	10/0,1	9,528	1/0,2			0,95	3
	Fe	10/0,1	10,825	1/0,2			1,08	6
	Fe	10/0,1	11,321	1/0,2			1,13	9
	Fe	10/0,1	11,712	1/0,2			1,17	12
	Fe	10/0,1	11,931	1/0,2			1,19	15

Tabla A-3.2 Relación sólido/líquido

S/L	Análisis de ion	g/Lt	Lecturas AA. mg/Lt	Diluciones ml/Lt	% Mn Lixiviado	% Mn Extraído	% Fe Lixiviado	Tiempo Hrs
10/50	Mn	10/0,1	2,064	2/0,2 ; 2/0,1	10,32	24,27		3
	Mn	10/0,1	2,746	2/0,2 ; 2/0,1	13,73	32,3		6
	Mn	10/0,1	3,95	2/0,2 ; 2/0,1	19,75	46,45		9
	Mn	10/0,1	4,944	2/0,2 ; 2/0,1	24,72	58,14		12
	Mn	10/0,1	5,076	2/0,2 ; 2/0,1	25,38	59,7		15
	Fe	10/0,1	5,801	2/0,2			0,58	3
	Fe	10/0,1	6,387	2/0,2			0,64	6
	Fe	10/0,1	7,812	2/0,2			0,78	9
	Fe	10/0,1	8,209	2/0,2			0,82	12
	Fe	10/0,1	9,438	2/0,2			0,94	15

S/L	Análisis de ion	g/Lt	Lecturas AA. mg/Lt	Diluciones ml/Lt	% Mn Lixiviado	% Mn Extraído	% Fe Lixiviado	Tiempo Hrs
10/75	Mn	10/0,1	3,366	2/0,2 ; 2/0,1	16,83	39,58		3
	Mn	10/0,1	3,798	2/0,2 ; 2/0,1	18,99	44,67		6
	Mn	10/0,1	5,006	2/0,2 ; 2/0,1	25,03	58,87		9
	Mn	10/0,1	6,172	2/0,2 ; 2/0,1	30,86	72,59		12
	Mn	10/0,1	6,082	2/0,2 ; 2/0,1	30,41	71,52		15
	Fe	10/0,1	6,768	2/0,2			0,68	3
	Fe	10/0,1	7,606	2/0,2			0,76	6
	Fe	10/0,1	9,348	2/0,2			0,93	9
	Fe	10/0,1	9,924	2/0,2			0,99	12
	Fe	10/0,1	11,203	2/0,2			1,12	15
10/100	Mn	10/0,1	4,664	2/0,2 ; 2/0,1	23,32	54,85		3
	Mn	10/0,1	5,089	2/0,2 ; 2/0,1	25,44	59,85		6
	Mn	10/0,1	6,047	2/0,2 ; 2/0,1	30,23	71,1		9
	Mn	10/0,1	7,294	2/0,2 ; 2/0,1	36,47	85,78		12
	Mn	10/0,1	7,160	2/0,2 ; 2/0,1	35,80	84,21		15
	Fe	10/0,1	7,771	2/0,2			0,78	3
	Fe	10/0,1	8,098	2/0,2			0,81	6
	Fe	10/0,1	9,488	2/0,2			0,95	9
	Fe	10/0,1	10,334	2/0,2			1,03	12
	Fe	10/0,1	10,816	2/0,2			1,08	15
10/150	Mn	10/0,1	3,674	2/0,2 ; 2/0,1	18,37	43,21		3
	Mn	10/0,1	4,333	2/0,2 ; 2/0,1	21,67	50,96		6
	Mn	10/0,1	5,517	2/0,2 ; 2/0,1	27,58	64,88		9
	Mn	10/0,1	6,690	2/0,2 ; 2/0,1	33,45	78,68		12
	Mn	10/0,1	6,628	2/0,2 ; 2/0,1	33,14	77,94		15
	Fe	10/0,1	8,513	2/0,2			0,85	3
	Fe	10/0,1	9,687	2/0,2			0,97	6
	Fe	10/0,1	11,101	2/0,2			1,11	9
	Fe	10/0,1	11,682	2/0,2			1,17	12
	Fe	10/0,1	11,914	2/0,2			1,19	15
10/200	Mn	10/0,1		2/0,2 ; 2/0,1		35,15		3
	Mn	10/0,1		2/0,2 ; 2/0,1		39,21		6
	Mn	10/0,1		2/0,2 ; 2/0,1		48,83		9
	Mn	10/0,1		2/0,2 ; 2/0,1		59,26		12
	Mn	10/0,1		2/0,2 ; 2/0,1		58,87		15
	Fe	10/0,1	9,201	2/0,2			0,92	3
	Fe	10/0,1	10,185	2/0,2			1,02	6
	Fe	10/0,1	11,521	2/0,2			1,15	9
	Fe	10/0,1	11,893	2/0,2			1,19	12
	Fe	10/0,1	12,004	2/0,2			1,2	15

Tabla A-3.3 Variación de temperatura

Temperatura	Análisis de ion	g/Lt	Lecturas AA. mg/Lt	Diluciones ml/Lt	% Mn Lixiviado	% Mn Extraído	% Fe Lixiviado	Tiempo Hrs
25 °C	Mn	10/0,1	4,664	2/0,2 ; 2/0,1	23,32	54,85		3
	Mn	10/0,1	5,089	2/0,2 ; 2/0,1	25,44	59,85		6
	Mn	10/0,1	6,047	2/0,2 ; 2/0,1	30,23	71,1		9
	Mn	10/0,1	7,294	2/0,2 ; 2/0,1	36,47	85,78		12
	Mn	10/0,1	7,160	2/0,2 ; 2/0,1	35,80	84,21		15
	Fe	10/0,1	7,771	2/0,2			0,78	3
	Fe	10/0,1	8,098	2/0,2			0,81	6
	Fe	10/0,1	9,488	2/0,2			0,95	9
	Fe	10/0,1	10,334	2/0,2			1,03	12
	Fe	10/0,1	10,816	2/0,2			1,08	15
35 °C	Mn	10/0,1	5,124	2/0,2 ; 2/0,1	25,6	60,22		3
	Mn	10/0,1	5,522	2/0,2 ; 2/0,1	27,61	64,94		6
	Mn	10/0,1	6,282	2/0,2 ; 2/0,1	31,41	73,88		9
	Mn	10/0,1	7,446	2/0,2 ; 2/0,1	37,23	87,56		12
	Mn	10/0,1	7,116	2/0,2 ; 2/0,1	35,58	83,69		15
	Fe	10/0,1	8,733	2/0,2			0,87	3
	Fe	10/0,1	9,086	2/0,2			0,91	6
	Fe	10/0,1	10,211	2/0,2			1,02	9
	Fe	10/0,1	11,302	2/0,2			1,13	12
	Fe	10/0,1	11,791	2/0,2			1,18	15
45°C	Mn	10/0,1	5,556	2/0,2 ; 2/0,1	27,78	65,33		3
	Mn	10/0,1	6,016	2/0,2 ; 2/0,1	30,08	70,74		6
	Mn	10/0,1	6,620	2/0,2 ; 2/0,1	33,10	77,86		9
	Mn	10/0,1	7,576	2/0,2 ; 2/0,1	37,89	89,12		12
	Mn	10/0,1	7,270	2/0,2 ; 2/0,1	36,35	85,51		15
	Fe	10/0,1	9,412	2/0,2			0,94	3
	Fe	10/0,1	10,668	2/0,2			1,07	6
	Fe	10/0,1	11,599	2/0,2			1,16	9
	Fe	10/0,1	11,861	2/0,2			1,18	12
	Fe	10/0,1	12,165	2/0,2			1,2	15

Temperatura	Análisis de ion	g/Lt	Lecturas AA. mg/Lt	Diluciones ml/Lt	% Mn Lixiviado	% Mn Extraído	% Fe Lixiviado	Tiempo Hrs
55 °C	Mn	10/0,1	6,058	2/0,2 ; 2/0,1	30,29	71,24		3
	Mn	10/0,1	6,512	2/0,2 ; 2/0,1	32,56	76,58		6
	Mn	10/0,1	7,326	2/0,2 ; 2/0,1	36,63	86,16		9
	Mn	10/0,1	7,516	2/0,2 ; 2/0,1	37,58	88,39		12
	Mn	10/0,1	7,358	2/0,2 ; 2/0,1	36,79	86,55		15
	Fe	10/0,1	9,851	1/0,2			0,98	3
	Fe	10/0,1	11,132	1/0,2			1,11	6
	Fe	10/0,1	11,778	1/0,2			1,18	9
	Fe	10/0,1	12,103	1/0,2			1,21	12
	Fe	10/0,1	12,205	1/0,2			1,22	15

Grafico A- 3.1 Relación ácido oxálico/mineral, del elemento de manganeso

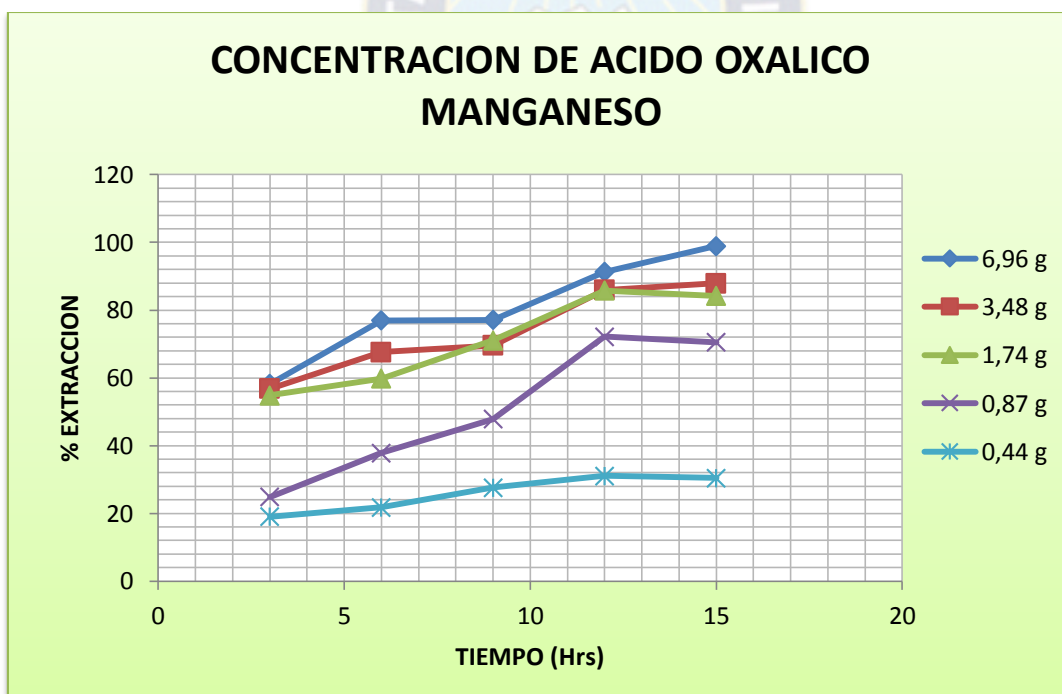


Grafico A-3.1.1 Relación ácido oxálico/mineral, del elemento hierro

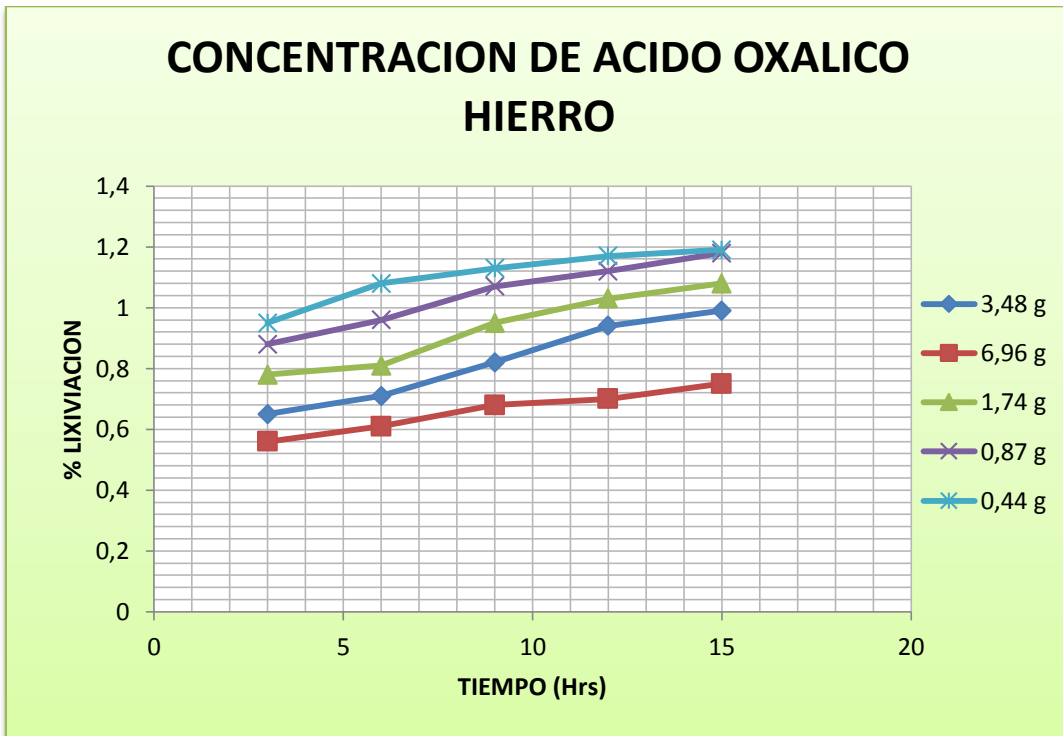


Grafico A-3.2 Relación solido/liquido, del elemento de manganeso

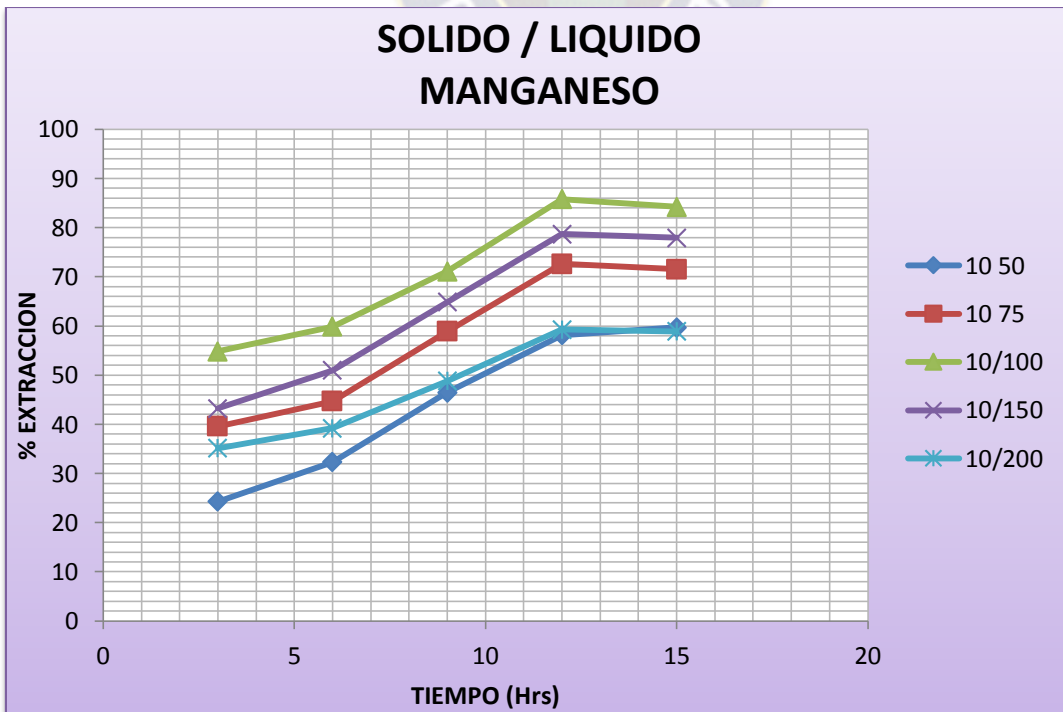


Grafico A-3.2.1 Relación solido/liquido, del elemento hierro

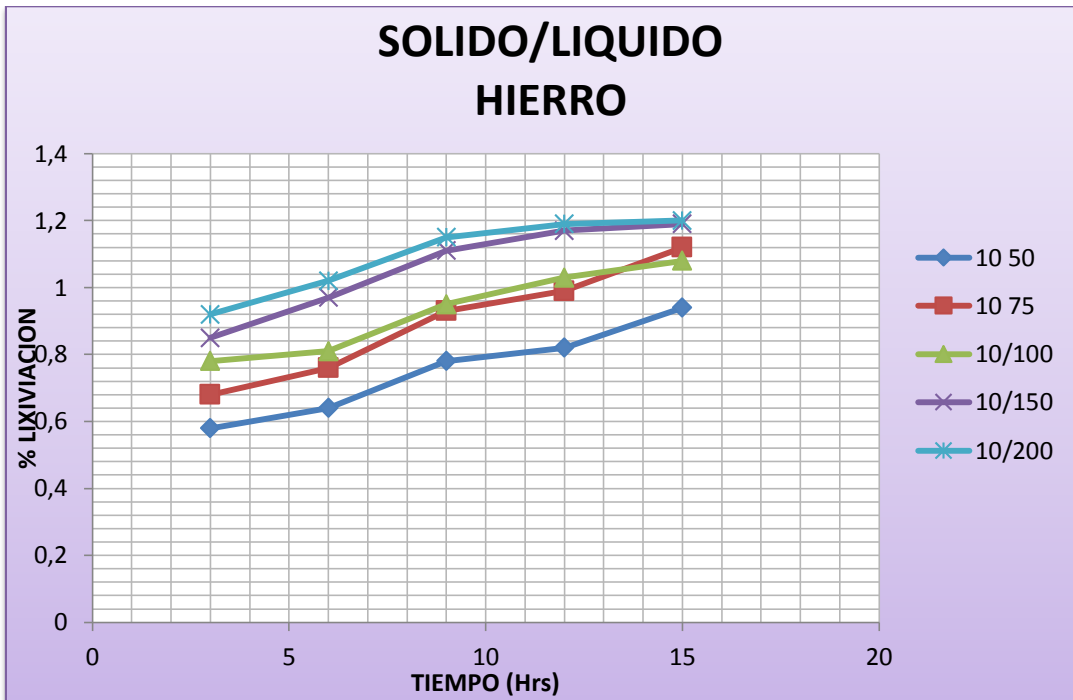


Grafico A-3.3 Variación de temperatura, del elemento de manganeso

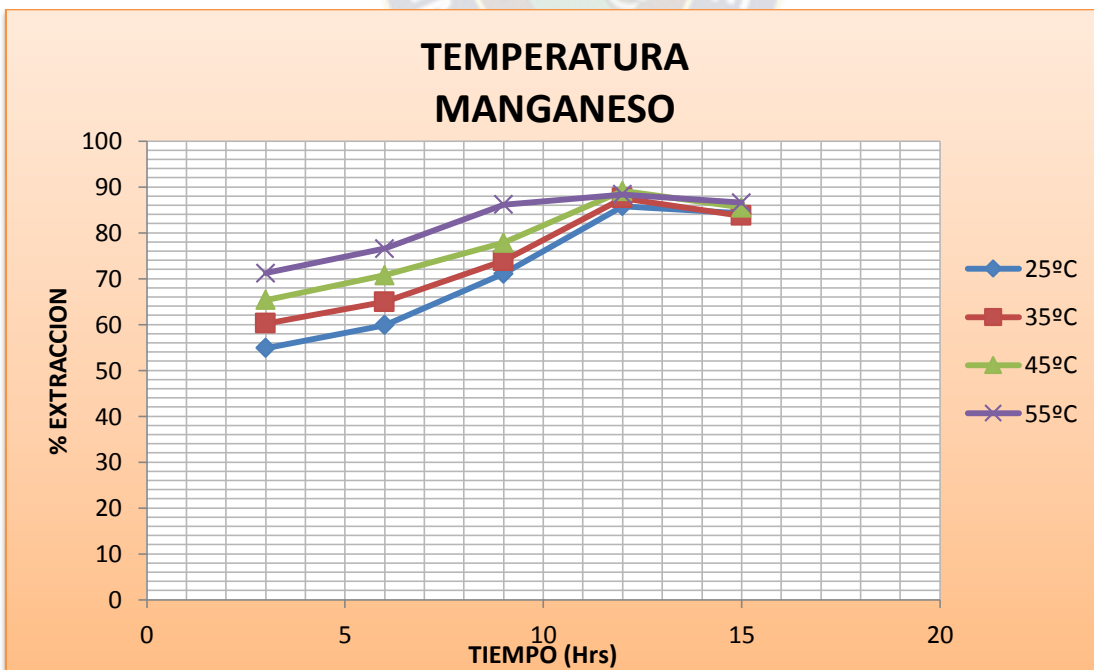
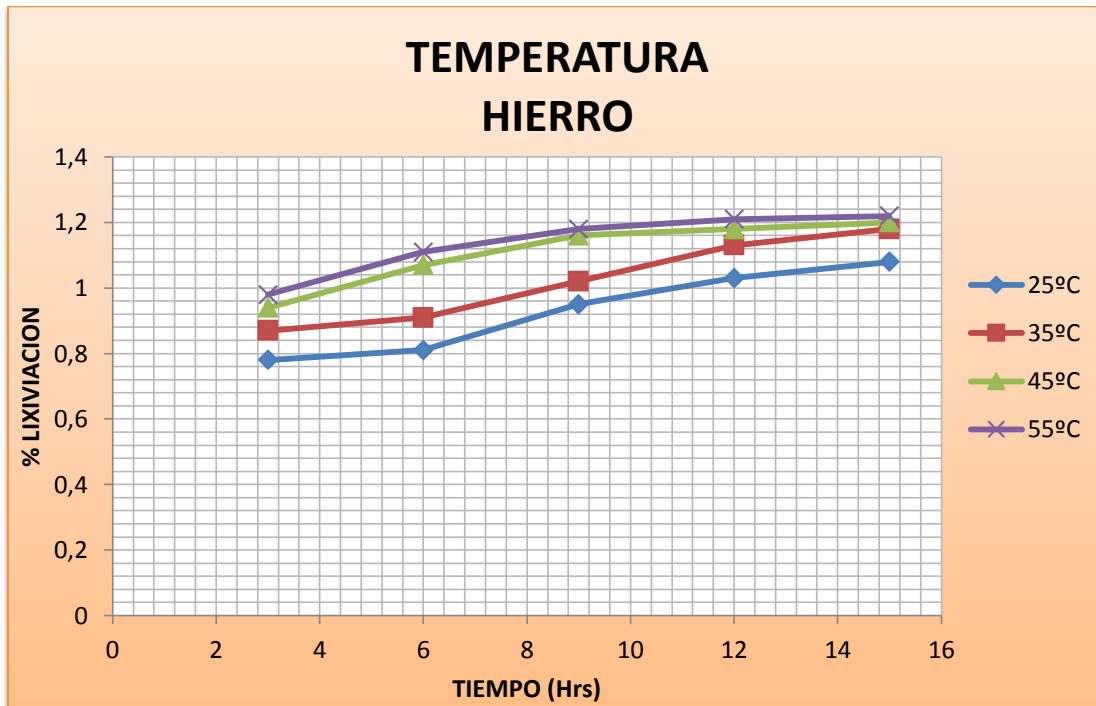


Grafico A-3.3.1 Variación de temperatura, del elemento hierro



**ANEXO 4: Datos del análisis químico de diseño factorial rotatable compuesto
EXPERIENCIA N°1**

A(H ₂ C ₂ O ₄)	m(muestra)	B R(S/L)
4,35	10, 01	0,066

Tiempo (min)	g/Lt	Diluciones ml/Lt	Lecturas AA. mg/Lt	% Mn lix.	% Mn Ext.	ppm Fe	% Fe lix
2	10,01/0,15	1/0,1; 1/0,05	2,264	16,968	39,911	0,638	0,096
7	10,01/0,15	1/0,1; 1/0,05	2,591	19,419	45,676	0,690	0,103
15	10,01/0,15	1/0,1; 1/0,05	2,537	19,008	44,709	0,724	0,108
20	10,01/0,15	1/0,1; 1/0,05	2,595	19,449	45,746	0,850	0,127
30	10,01/0,15	1/0,1; 1/0,05	2,926	21,930	51,582	0,945	0,142
40	10,01/0,15	1/0,1; 1/0,05	2,944	22,065	51,899	1,079	0,162
50	10,01/0,15	1/0,1; 1/0,05	3,260	24,425	57,450	1,252	0,201
60	10,01/0,15	1/0,1; 1/0,05	3,126	23,422	55,091	1,339	0,201
90	10,01/0,15	1/0,1; 1/0,05	3,183	23,849	56,095	1,437	0,215
120	10,01/0,15	1/0,1; 1/0,05	3,266	24,470	57,556	1,834	0,275
150	10,01/0,15	1/0,1; 1/0,05	3,299	24,200	56,921	2,097	0,307
180	10,01/0,15	1/0,1; 1/0,05	3,155	23,646	57,97	2,199	0,330

EXPERIENCIA Nº 2

A(H ₂ C ₂ O ₄)	m(muestra)	B R(S/L)
13,05	10, 01	0,066

Tiempo (min)	g/Lt	Diluciones ml/Lt	Lecturas AA. mg/Lt	% Mn lix.	% Mn Ext.	ppm Fe	% Fe lix
2	10,01/0,15	1/0,1; 1/0,05	3,984	29,856	70,225	0,906	0,136
7	10,01/0,15	1/0,1; 1/0,05	4,528	34,007	79,988	1,304	0,165
15	10,01/0,15	1/0,1; 1/0,05	4,784	35,851	84,325	1,110	0,166
20	10,01/0,15	1/0,1; 1/0,05	4,806	36,016	84,714	1,165	0,174
30	10,01/0,15	1/0,1; 1/0,05	4,928	36,930	86,863	1,242	0,186
40	10,01/0,15	1/0,1; 1/0,05	4,898	36,694	86,318	1,368	0,205
50	10,01/0,15	1/0,1; 1/0,05	4,961	37,177	87,444	1,322	0,198
60	10,01/0,15	1/0,1; 1/0,05	4,958	37,148	87,376	1,497	0,224
90	10,01/0,15	1/0,1; 1/0,05	4,844	36,300	85,382	1,791	0,268
120	10,01/0,15	1/0,1; 1/0,05	4,861	36,421	85,666	1,825	0,284
150	10,01/0,15	1/0,1; 1/0,05	4,979	37,343	87,834	2,048	0,333
180	10,01/0,15	1/0,1; 1/0,05	5,005	37,500	88,204	2,143	0,321

EXPERIENCIA Nº 3

A(H ₂ C ₂ O ₄)	m(muestra)	B R(S/L)
4,35	10, 01	0,133

Tiempo (min)	g/Lt	Diluciones ml/Lt	Lecturas AA. mg/Lt	% Mn lix.	% Mn Ext.	ppm Fe	% Fe lix
2	10,01/0,075	1/0,1; 1/0,05	4,559	17,079	40,172	0,923	0,069
7	10,01/0,075	1/0,1; 1/0,05	5,446	20,402	47,988	1,127	0,084
15	10,01/0,075	1/0,1; 1/0,05	5,453	20,428	48,049	1,164	0,087
20	10,01/0,075	1/0,1; 1/0,05	5,225	19,574	46,040	1,509	0,113
30	10,01/0,075	1/0,1; 1/0,05	5,110	19,143	45,026	1,717	0,129
40	10,01/0,075	1/0,1; 1/0,05	5,114	19,158	45,398	1,950	0,146
50	10,01/0,075	1/0,1; 1/0,05	5,152	19,301	45,062	2,064	0,155
60	10,01/0,075	1/0,1; 1/0,05	5,423	20,316	47,785	2,846	0,213
90	10,01/0,075	1/0,1; 1/0,05	5,646	20,153	49,754	3,842	0,288
120	10,01/0,075	1/0,1; 1/0,05	5,728	21,458	50,471	3,747	0,281
150	10,01/0,075	1/0,1; 1/0,05	5,794	21,706	51,055	3,908	0,293
180	10,01/0,075	1/0,1; 1/0,05	5,650	21,166	49,785	4,099	0,307

EXPERIENCIA Nº 4

A(H ₂ C ₂ O ₄)	m(muestra)	B R(S/L)
13,05	10,00	0,133

Tiempo (min)	g/Lt	Diluciones ml/Lt	Lecturas AA. mg/Lt	% Mn lix.	% Mn Ext.	ppm Fe	% Fe lix
2	10,00/0,075	1/0,1; 1/0,05	3,676	13,760	32,365	1,023	0,077
7	10,00/0,075	1/0,1; 1/0,05	5,248	19,680	46,289	1,951	0,146
15	10,00/0,075	1/0,1; 1/0,05	7,248	27,153	63,867	2,050	0,153
20	10,00/0,075	1/0,1; 1/0,05	7,436	27,857	65,523	2,080	0,156
30	10,00/0,075	1/0,1; 1/0,05	7,486	28,044	65,963	2,206	0,165
40	10,00/0,075	1/0,1; 1/0,05	7,769	29,105	68,458	2,387	0,179
50	10,00/0,075	1/0,1; 1/0,05	7,734	28,973	68,148	2,382	0,178
60	10,00/0,075	1/0,1; 1/0,05	7,803	29,232	68,757	2,649	0,198
90	10,00/0,075	1/0,1; 1/0,05	7,923	29,682	69,815	2,898	0,217
120	10,00/0,075	1/0,1; 1/0,05	7,948	29,775	70,034	3,215	0,241
150	10,00/0,075	1/0,1; 1/0,05	8,001	29,974	70,502	3,542	0,265
180	10,00/0,075	1/0,1; 1/0,05	7,937	29,734	69,938	3,716	0,278

EXPERIENCIA Nº 5

A(H ₂ C ₂ O ₄)	m(muestra)	B R(S/L)
2,55	10,00	0,1

Tiempo (min)	g/Lt	Diluciones ml/Lt	Lecturas AA. mg/Lt	% Mn lix.	% Mn Ext.	ppm Fe	% Fe lix
2	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	2,064	10,320	24,274	0,593	0,059
7	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	2,096	10,480	24,650	0,779	0,078
15	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	2,086	10,430	24,532	0,999	0,099
20	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	2,140	10,700	25,167	1,,109	0,111
30	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	2,098	10,490	24,674	1,222	0,122
40	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	2,253	11,265	26,496	1,533	0,153
50	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	2,298	11,490	27,026	1,642	0,164
60	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	2,246	11,230	26,414	1,768	0,177
90	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	2,430	12,150	28,578	2,331	0,233
120	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	2,661	13,305	31,295	2,783	0,278
150	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	2,693	13,465	31,671	3,550	0,355
180	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	2,698	13,490	31,730	3,984	0,398

EXPERIENCIA Nº 6

A(H ₂ C ₂ O ₄)	m(muestra)	B R(S/L)
14,85	10,06	0,1

Tiempo (min)	g/Lt	Diluciones ml/Lt	Lecturas AA. mg/Lt	% Mn lix.	% Mn Ext.	ppm Fe	% Fe lix
2	10,06/0,1	1/0,1; 0,5/0,05	0,896	8,906	20,948	0,726	0,072
7	10,06/0,1	1/0,1; 0,5/0,05	1,806	17,952	42,225	1,089	0,108
15	10,06/0,1	1/0,1; 0,5/0,05	3,169	31,501	74,094	1,728	0,172
20	10,06/0,1	1/0,1; 0,5/0,05	3,249	32,296	75,964	1,899	0,189
30	10,06/0,1	1/0,1; 0,5/0,05	3,316	32,962	77,530	2,016	0,2
40	10,06/0,1	1/0,1; 0,5/0,05	3,369	33,489	78,770	2,173	0,216
50	10,06/0,1	1/0,1; 0,5/0,05	3,424	34,036	80,056	2,490	0,248
60	10,06/0,1	1/0,1; 0,5/0,05	3,579	35,576	83,679	2,638	0,262
90	10,06/0,1	1/0,1; 0,5/0,05	3,517	34,960	82,230	2,653	0,264
120	10,06/0,1	1/0,1; 0,5/0,05	3,573	35,517	83,540	3,245	0,322
150	10,06/0,1	1/0,1; 0,5/0,05	3,519	34,980	82,277	3,531	0,351
180	10,06/0,1	1/0,1; 0,5/0,05	3,579	35,576	83,679	3,555	0,353

EXPERIENCIA Nº 7

A(H ₂ C ₂ O ₄)	m(muestra)	B R(S/L)
8,71	10,06	0,05

Tiempo(min)	g/Lt	Diluciones ml/Lt	Lecturas AA. mg/Lt	% Mn lix.	% Mn Ext.	ppm Fe	% Fe lix
2	10,06/0,2	1/0,1; 1/0,05	1,001	9,950	23,403	0,322	0,064
7	10,06/0,2	1/0,1; 1/0,05	2,013	20,010	47,066	0,555	0,11
15	10,06/0,2	1/0,1; 1/0,05	2,995	29,771	70,025	0,867	0,172
20	10,06/0,2	1/0,1; 1/0,05	3,584	35,626	83,796	0,999	0,199
30	10,06/0,2	1/0,1; 1/0,05	3,676	36,546	85,961	1,142	0,227
40	10,06/0,2	1/0,1; 1/0,05	3,787	37,648	88,552	1,305	0,259
50	10,06/0,2	1/0,1; 1/0,05	3,854	38,310	90,109	1,506	0,299
60	10,06/0,2	1/0,1; 1/0,05	3,864	38,411	90,348	1,598	0,318
90	10,06/0,2	1/0,1; 1/0,05	3,891	38,678	90,975	1,596	0,317
120	10,06/0,2	1/0,1; 1/0,05	3,901	38,778	91,209	1,647	0,327
150	10,06/0,2	1/0,1; 1/0,05	3,302	38,820	91,309	1,651	0,328
180	10,06/0,2	1/0,1; 1/0,05	3,888	38,644	90,895	1,754	0,349

EXPERIENCIA Nº 8

A(H ₂ C ₂ O ₄)	m(muestra)	B R(S/L)
8,71	10,05	0,147

Tiempo (min)	g/Lt	Diluciones ml/Lt	Lecturas AA. mg/Lt	% Mn lix.	% Mn Ext.	ppm Fe	% Fe lix
2	10,05/0,068	1/0,1; 1/0,05	4,686	15,853	37,288	1,148	0,1
7	10,05/0,068	1/0,1; 1/0,05	8,049	27,230	64,048	2,188	0,148
15	10,05/0,068	1/0,1; 1/0,05	8,610	29,128	68,512	2,383	0,161
20	10,05/0,068	1/0,1; 1/0,05	8,805	29,788	70,065	5,500	0,169
30	10,05/0,068	1/0,1; 1/0,05	8,810	29,805	70,105	2,607	0,176
40	10,05/0,068	1/0,1; 1/0,05	9,090	30,752	72,332	2,801	0,189
50	10,05/0,068	1/0,1; 0,5/0,05	4,626	31,300	73,621	3,045	0,206
60	10,05/0,068	1/0,1; 0,5/0,05	4,730	32,004	75,277	3,247	0,22
90	10,05/0,068	1/0,1; 0,5/0,05	4,681	31,672	74,496	3,259	0,22
120	10,05/0,068	1/0,1; 0,5/0,05	4,744	32,099	75,500	3,247	0,219
150	10,05/0,068	1/0,1; 0,5/0,05	4,762	32,220	75,785	3,282	0,222
180	10,05/0,068	1/0,1; 0,5/0,05	5,048	34,156	80,338	3,386	0,229

EXPERIENCIA Nº 9

A(H ₂ C ₂ O ₄)	m(muestra)	B R(S/L)
8,71	10,01	0,1

Tiempo (min)	g/Lt	Diluciones ml/Lt	Lecturas AA. mg/Lt	% Mn lix.	% Mn Ext.	ppm Fe	% Fe lix
2	10,01/0,1	1/0,1; 1/0,05	4,035	20,155	47,407	1,231	0,123
7	10,01/0,1	1/0,1; 1/0,05	4,962	24,785	58,297	1,465	0,146
15	10,01/0,1	1/0,1; 1/0,05	6,234	31,139	73,242	1,616	0,161
20	10,01/0,1	1/0,1; 1/0,05	6,508	32,507	76,460	1,732	0,173
30	10,01/0,1	1/0,1; 1/0,05	6,909	34,510	81,171	1,921	0,192
40	10,01/0,1	1/0,1; 1/0,05	7,135	35,639	83,827	1,994	0,199
50	10,01/0,1	1/0,1; 0,5/0,05	6,956	34,745	81,724	2,024	0,202
60	10,01/0,1	1/0,1; 0,5/0,05	7,246	36,194	85,132	2,040	0,204
90	10,01/0,1	1/0,1; 0,5/0,05	7,497	37,448	88,082	2,114	0,211
120	10,01/0,1	1/0,1; 0,5/0,05	7,556	37,742	88,773	2,182	0,218
150	10,01/0,1	1/0,1; 0,5/0,05	7,797	38,946	91,605	2,212	0,221
180	10,01/0,1	1/0,1; 0,5/0,05	7,685	38,387	90,290	2,386	0,238

EXPERIENCIA Nº 10

A(H ₂ C ₂ O ₄)	m(muestra)	B R(S/L)
8,71	10,00	0,1

Tiempo (min)	g/Lt	Diluciones ml/Lt	Lecturas AA. mg/Lt	% Mn lix.	% Mn Ext.	ppm Fe	% Fe lix
2	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	4,038	20,190	47,489	1,130	0,113
7	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	4,852	24,260	57,062	1,426	0,143
15	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	6,205	25,186	72,962	1,741	0,174
20	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	6,869	25,186	80,769	1,840	0,184
30	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	6,925	25,186	81,428	1,834	0,183
40	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	7,039	25,186	82,768	1,909	0,191
50	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	7,126	25,186	83,791	1,979	0,198
60	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	6,965	25,186	82,926	1,994	0,199
90	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	7,148	25,186	84,050	2,076	0,208
120	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	7,539	25,186	88,663	2,286	0,229
150	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	7,617	38,086	89,582	2,455	0,246
180	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	7,694	38,470	90,486	2,470	0,247

EXPERIENCIA Nº 11

A(H ₂ C ₂ O ₄)	m(muestra)	B R(S/L)
8,7	10,00	0,1

Tiempo (min)	g/Lt	Diluciones ml/Lt	Lecturas AA. mg/Lt	% Mn lix.	% Mn Ext.	ppm Fe	% Fe lix
2	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	3,039	15,195	35,74	0,838	0,083
7	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	4,730	23,650	55,627	1,184	0,118
15	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	6,358	31,790	74,774	1,636	0,164
20	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	6,856	34,280	80,630	1,818	0,182
30	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	6,876	34,380	80,866	2,026	0,203
40	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	7,082	35,410	83,288	2,028	0,204
50	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	7,234	36,170	85,076	2,199	0,220
60	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	7,185	35,925	84,500	2,236	0,224
90	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	7,284	36,420	85,664	2,469	0,247
120	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	7,736	38,680	90,980	2,541	0,254
150	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	7,801	39,005	91,744	2,625	0,262
180	10,00/0,1	1/0,1; 1/0,05	7,791	38,955	91,626	2,854	0,285

EXPERIENCIA N° 12

A(H ₂ C ₂ O ₄)	m(muestra)	B R(S/L)
8,71	10,04	0,1

Tiempo (min)	g/Lt	Diluciones ml/Lt	Lecturas AA. mg/Lt	% Mn lix.	% Mn Ext.	ppm Fe	% Fe lix
2	10,04/0,1	1/0,1; 1/0,05	2,665	13,272	31,217	0,850	0,085
7	10,04/0,1	1/0,1; 1/0,05	4,915	24,477	57,573	1,363	0,136
15	10,04/0,1	1/0,1; 1/0,05	6,214	30,946	72,788	1,755	0,175
20	10,04/0,1	1/0,1; 1/0,05	6,323	31,489	74,066	1,874	0,187
30	10,04/0,1	1/0,1; 1/0,05	6,457	32,156	75,634	2,063	0,205
40	10,04/0,1	1/0,1; 1/0,05	6,750	33,616	79,068	2,107	0,21
50	10,04/0,1	1/0,1; 1/0,05	6,697	33,351	78,445	2,398	0,239
60	10,04/0,1	1/0,1; 1/0,05	6,971	34,716	81,656	2,426	0,242
90	10,04/0,1	1/0,1; 1/0,05	6,949	34,606	81,397	2,477	0,247
120	10,04/0,1	1/0,1; 1/0,05	7,331	36,599	85,873	2,625	0,261
150	10,04/0,1	1/0,1; 1/0,05	7,460	37,151	87,383	3,324	0,331
180	10,04/0,1	1/0,1; 1/0,05	7,923	39,457	92,807	4,172	0,416

EXPERIENCIA N° 13

A(H ₂ C ₂ O ₄)	m(muestra)	B R(S/L)
8,7	10,02	0,1

Tiempo (min)	g/Lt	Diluciones ml/Lt	Lecturas AA. mg/Lt	% Mn lix.	% Mn Ext.	ppm Fe	% Fe lix
2	10,02/0,1	1/0,1; 1/0,05	2,964	14,79	34,788	0,869	0,087
7	10,02/0,1	1/0,1; 1/0,05	4,82	24,052	56,573	1,387	0,138
15	10,02/0,1	1/0,1; 1/0,05	5,284	26,367	62,018	1,712	0,171
20	10,02/0,1	1/0,1; 1/0,05	6,014	30,01	70,587	1,788	0,178
30	10,02/0,1	1/0,1; 1/0,05	5,949	24,686	69,825	1,954	0,195
40	10,02/0,1	1/0,1; 1/0,05	6,182	30,848	72,558	2,059	0,205
50	10,02/0,1	1/0,1; 1/0,05	6,381	31,841	74,893	2,123	0,212
60	10,02/0,1	1/0,1; 1/0,05	6,699	33,428	78,626	2,257	0,225
90	10,02/0,1	1/0,1; 1/0,05	6,931	34,586	81,350	2,401	0,240
120	10,02/0,1	1/0,1; 1/0,05	7,356	36,706	86,337	2,628	0,262
150	10,02/0,1	1/0,1; 1/0,05	7,897	39,406	92,687	2,962	0,296
180	10,02/0,1	1/0,1; 1/0,05	7,807	38,957	91,631	3,309	0,330

Fuente: Elaboración Propia.

ANEXO 5: Sumario de los Factores del Diseño Experimental.

La selección de variables, dio lugar al siguiente ordenamiento de los factores codificados con la respuesta respectiva, una vez realizadas las pruebas previamente diseñadas.

Tabla A-5.1

Factor	Nombre	Unidad	Tipo de Factor	Actual Bajo	Actual Alto	Limite Bajo	Limite Alto	Término medio	Desviacion Estandar
A	Acido Oxalico	%	Numerico	4.35	13.05	-1	1	8.7	3.412
B	R (S/L)	%	Numerico	17	65	-1	1	0.1	0.026

Respuesta	Nombre	Unidad	Obs	Análisis	Mínimo	Máximo	Término Medio	Desviación estándar	Razón	Modelo
Y1	Extracción Mn	%	13	Polinomio	31.730	92.810	78.009	18.827	2.925	Cuadrático

El ordenamiento de las pruebas a realizar con los factores codificados y las respuestas obtenidas experimentalmente se detalla en la siguiente tabla.

Tabla A-5.2

Nº de Prueba	Orden de Prueba	Acido Oxálico %	R (S/L) %	Variable Respuesta (%) Mn
1	12	4.35	0.07	57.97
2	5	13.05	0.07	88.2
3	1	4.35	0.13	51.06
4	7	13.05	0.13	70.5
5	3	2.55	0.10	31.73
6	8	14.85	0.10	83.68
7	10	8.7	0.05	91.31
8	9	8.7	0.15	80.34
9	2	8.7	0.10	91.6
10	6	8.7	0.10	90.49
11	4	8.7	0.10	91.74
12	11	8.7	0.10	92.81
13	13	8.7	0.10	92.69

La tabla nos muestra el diseño con la variable respuesta en % de manganeso extraído.

Es necesario saber cómo se puede contribuir a incrementar la complejidad del modelo en sus términos como se muestra a continuación:

Tabla A-5.3

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados (SS)	Grados de Libertad(DF)	Cuadrado Medio(MSE)	Valor Critico de F	Prob>F
Media	79109.16	1	79109.16		
Lineal	2097.03	2	1048.52	4.17	0.0481
2 F1	29.05	1	29.05	0.11	0.7529
Cuadrática	2350.99	2	1175.49	62.62	<0.0001 Sugerido
Cúbica	81.10	2	40.55	4.03	0.0907
Residual	50.30	5	10.06		
Total	83717.64	13	6439.82		

En la tabla A-5.3 se observa que los términos Lineales, cuadráticos y los residuales son los que más contribuirán al modelo pero el sugerido es el cuadrático, si se considera que los términos de la tabla A-5.4, considera los siguientes conceptos:

Tabla A-5.4

Lineal: Muestra la importancia de añadir los términos lineales al promedio de suma de cuadrados.
Cuadrático: Da la importancia de añadir los términos cuadráticos al modelo lineal.
Residual: Da la diferencia entre la SS_{Modelo} y la SS_{Total} incluyen implícitamente el error total existente.

Los valores de la probabilidad son:

Tabla A-5.5

$F_{0.05}$ para 3 y 6 grados de libertad del término lineal es 0.066
$F_{0.05}$ para 3 y 6 grados de libertad del término cuadrático es 0.066
$F_{0.05}$ para 4 y 6 grados de libertad del término Cúbico es 0.0623

Nota: Valores leídos de la tabla de puntos porcentuales de la distribución F
Observamos que con el nivel de significancia del 95% se puede rechazar los términos lineal y cubico de acuerdo a los valores comparados de Prob>F de la Tabla A-5.5

Tabla A-5.6

Fuente de Variación	Prob>F
Media	
Lineal	0.0481
Cuadrático	<0.0001
Cúbico	0.0907

Lo que significa que se rechaza la hipótesis nula concluyendo que “los datos obtenidos son consistentes solo en el modelo cuadrático”, (además que el modelo cuadrático es recomendado por el software Design Expert 7.0). Los coeficientes de correlación, para la selección del modelo es discriminar los valores inadecuados como un parámetro importante de los que se recomiendan:

Tabla A-5.7

NOMBRE DEL COEFICIENTE	COEFICIENTE	VALORES PREFERIDOS
La Media de los Cuadrados del Error	R-MSE	<
El Coeficiente de Correlación Múltiple	R-Squared	$\cong 1$
El Coeficiente Ajustado de Correlación Múltiple	R-Squared Ajustado	$\cong 1$
El Coeficiente Predicho de Correlación Múltiple	R-Squared Predicho	$\neq (-R)$
	R-Squared Predicho	$\cong 1$
La Suma de Cuadrados del residual Predicho	PRESS	<

A partir de los valores especificados de la Tabla A-5.7. Sumario de ajuste se pudo comprobar la elección del modelo cuadrático en comparación de los otros modelos sugeridos con los valores de la siguiente tabla:

Tabla A-5.8 Estadísticas del resumen del modelo

Fuente de Variación	Desviación Estándar	R-Squared	R-Squared Ajustado	R-Squared Predicho	PRESS
Lineal	15.85	0.4550	0.3460	0.0133	4547.42
2 F1	16.61	0.4613	0.2818	- 0.3626	6279.39
Cuadrático	4.33	0.9715	0.9511	0.8015	914.74 sugerido
Cubico	3.17	0.9891	0.9738	0.3495	2997.83

Se observa que el R-Squared (coeficiente múltiple de regresión) tiene una tendencia hacia el valor de 1 es preferible por que representa el caso ideal donde el 100% de las variaciones en los valores observados son explicados por el modelo.

Análisis de varianza del módelo seleccionado (modelo cuadrático)

Por los resultados preliminares del análisis del modelo cuadrático y sus valores obtenidos por medio del software DESIGN EXPERT 7.0 tenemos la siguiente selección de los términos cuadráticos más apreciables y que son aplicables al

modelo por el valor de la $Prob>F$ que rechaza así la hipótesis nula existiendo consistencia solo con algunos términos cuadráticos como los resaltados en la siguiente tabla:

Tabla A-5.9.

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados (SS)	Grados de Libertad (DF)	Media de Cuadrados (MSE)	Valor Critico (F)	Valor $Prob>F$
Modelo	4477.07	5	895.41	47.70	< 0.0001 Significante
A	1895.69	1	1895.69	100.98	< 0.0001
B	201.34	1	201.34	10.73	0.0136
AB	29.05	1	29.05	1.55	0.2535
A ²	2326.93	1	2326.93	123.96	< 0.0001
B ²	124.43	1	124.43	6.63	0.0368
Residuo	131.41	7	18.77		
Falta de ajuste	127.86	3	42.62	48.02	0.0014 Significante
Puro Error	3.55	4	0.89		
Cor Total	4608.48	12			

Como se observa en la tabla A-5.9, Los efectos que los factores han producido son apreciables, por tanto no podemos reducir los factores del modelo.

Los valores observados y que sirvieron para la selección de acuerdo a los criterios de probabilidad donde mientras más pequeño se hace la $Prob>F$ los datos experimentales ajustados para el modelo serán más consistentes llegándose a minimizar con ello el error experimental. Con el mismo criterio se recurrió al análisis de la significancia de la suma de cuadrados para el análisis de los siguientes coeficientes de correlación:

Tabla. A-5.10

Desviación estandar	Media	C.V.%	PRESS	R-Squared	Adj R-Squared	Pred R-Squared	Adeq Precision
4.33	78.01	5.55	914.74	0.9715	0.9511	0.8015	20.022

Los valores de la tabla A-5.10 corresponden a los criterios con los que se apreciaron las preferencias para estos coeficientes, resaltando de forma adicional que el coeficiente “Adeq –Precision” es el que nos da el contraste en los valores de la respuesta predichas con su error respectivo asociado a las variaciones experimentales siendo deseable un valor > 4 el valor de 20.022 indica un valor adecuado.

Complementariamente se tomo la siguiente tabla donde apresiamos la significancia de otros indicadores propios del método de superficie de respuesta con los siguientes criterios:

Tabla. A-5.11

Factor	Coefficiente Estimado	Grados de Libertad	Error Estándar	t para H_0 Coef.= 0	Prob> t	VIF
Intersección	91.87	1	1.94	87.28	96.45	
A-Acido Oxálico	15.39	1	1.53	11.77	19.01	1.00
B-R (S/L)	-5.02	1	1.53	-8.64	-1.39	1.00
AB	-2.70	1	2.17	-7.82	2.43	1.00
A ²	-18.29	1	1.64	-22.17	-14.40	1.02
B ²	-4.23	1	1.64	-8.11	-0.34	1.02

Los coeficientes e índices a analizar son los siguientes:

Tabla A-5.12

t	Es el que se determina dividiendo cada coeficiente por su "error estandar" del que se verificara si el coeficiente sera diferente de cero.
Prob> t	Como los valores de "p-valor", se ven como la probabilidad de hacer un coeficiente tan grande como el observado cuando el coeficiente verdadero es igual a cero, verificandose que para valores pequeños de p se seleccionaran los coeficientes significativos, (menos los del valor crítico o de limite de confianza 0.05)
VIF	Este es el factor de inflacion de varianza y nos dice que tanto se ha de inflar la varianza del modelo por la falta de ortogonalidad en el diseño, osea si el factor es ortogonal con todos los otros factores en el modelo el VIF=1

Una vez verificados los anteriores coeficientes con los criterios de la tabla se observa que "El factor que mas influye en la lixiviacion, es la concentracion de acido oxálico ($H_2C_2O_4$) y la relación sólido/líquido (S/L).

La ecuacion del modelo con sus factores codificados para luego ser evaluada sera:

$$Y = +91.87 + 15.39 * A - 5.02 * B - 2.70 * A * B - 18.29 * A^2 - 4.23 * B^2$$

Pero la ecuacion final del modelo en sus factores reales sera:

$$Y = -52.04528 + 22.23384 * [H_2C_2O_4] + 788.03266 * [RS/L] - 18.77395 * [H_2C_2O_4] * [RS/L] - 0.96653 * [H_2C_2O_4]^2 - 3883.60882 * [RS/L]^2$$

Las ecuaciones pueden ser usadas indiferentemente para calcular los valores predichos y observar con ello las desviaciones respecto los valores medidos en las pruebas como:

Tabla. A-5.13

Nº de prueba estándar	Valor actual %	Valor predicho %	Error residual	Influencia	Error residual estandarizado	Nº de prueba
1	57.97	56.28	1.69	0.625	0.639	13
2	88.20	92.45	-4.25	0.625	-1.603	1
3	51.05	51.63	-0.58	0.625	-0.219	10
4	70.50	77.03	-6.53	0.625	-2.461	3
5	31.73	33.52	-1.79	0.625	-0.624	6
6	83.68	77.06	6.62	0.625	2.496	8
7	91.31	90.50	0.81	0.625	0.304	12
8	80.34	76.31	4.03	0.625	1.518	5
9	91.60	91.87	-0.27	0.200	-0.069	7
10	90.49	91.87	-1.38	0.200	-0.355	9
11	91.74	91.87	-1.13	0.200	-0.033	2
12	92.81	91.87	0.94	0.200	0.244	4
13	92.69	91.87	0.82	0.200	0.213	11

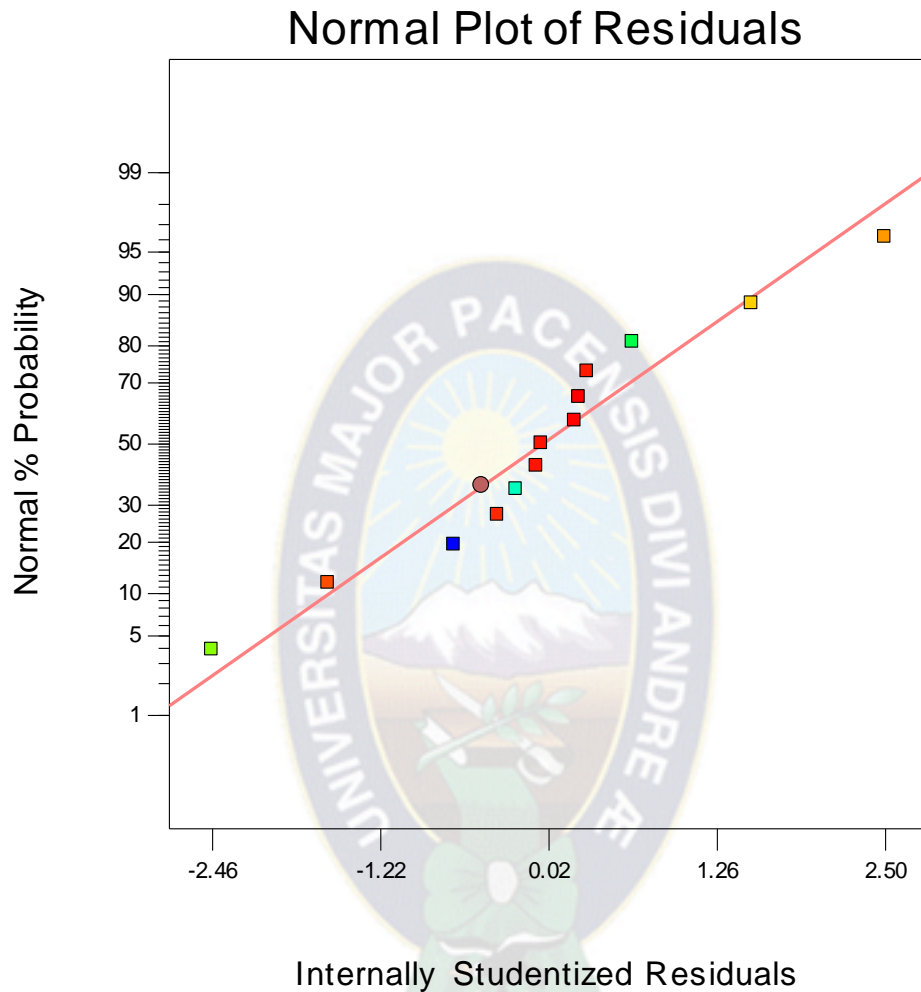
La interpretación de los coeficientes e indicadores del resumen de la tabla.A-5.13 pueden interpretarse de la siguiente forma:

Tabla.A-5.14

Valor Real	Es el valor de la respuesta observado en la prueba
Valor Predicho	Es el valor estimado de la respuesta utilizando el Modelo
Error Residual	Es la diferencia entre el valor real y el predicho
Influencia	Se trata de un valor numerico entre 0 y 1 que indica que tambien se ajusta al modelo. El valor de 1 significa que el ajuste esta forzado para obtener un valor exactamente igual al valor real.
Error Residual Estandarizado	Es el error residual dividido entre la desviacion estandar estimada del error residual.

Gráfico de Normalidad de los Residuales

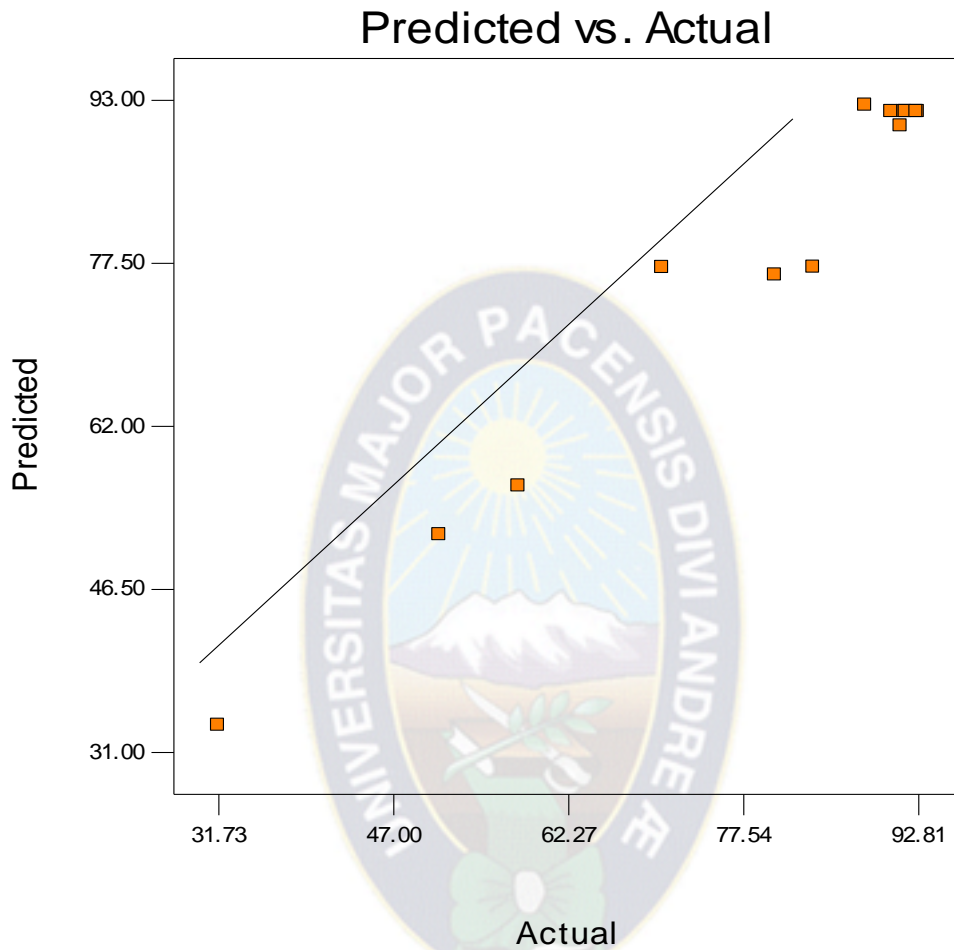
Grafico A-5.1



La normalidad analizada en la graficamos muestra el % de probabilidad normal Vs los valores residuales estandarizados, muestra la no normalidad del error, esto se analiza mejor cuando se observa que existe una linealidad en la gráfica de los residuales estandarizados ello hace que no se requieran transformaciones para ajustar la linealidad y complicar el modelo estadístico recomendado.

Gráfico de Valores Predicho Vs Valores Actuales

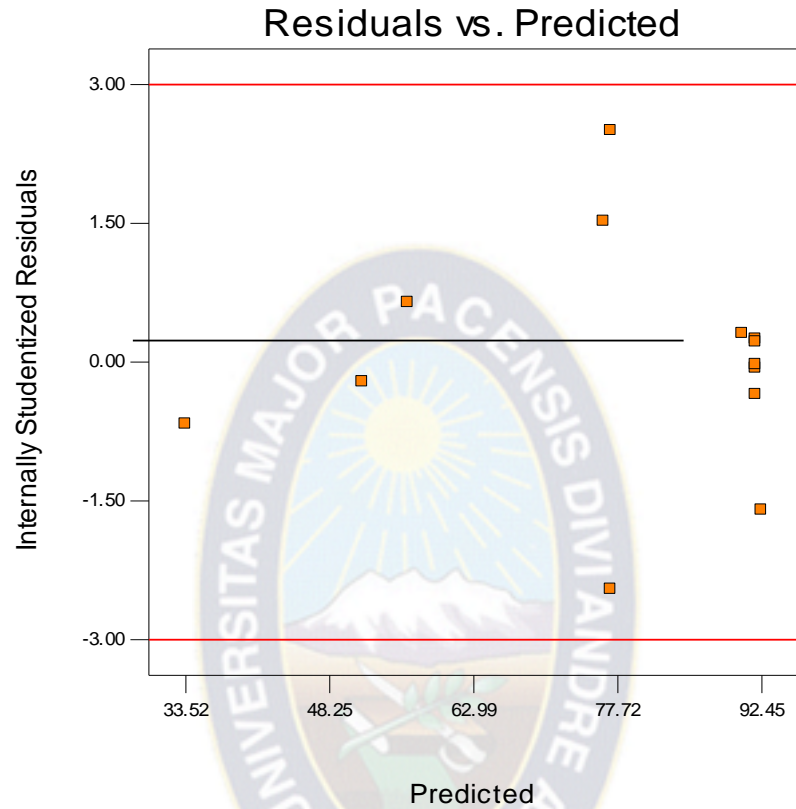
Grafica A-5.2



La grafica nos muestra la correlación de los valores predichos del Modelo Vs Valores Actuales y/o Reales de las pruebas, es muy importante porque nos muestra claramente la poca desviación que se tienen mutuamente por la linealidad y la poca desviación.

Valores Residuales Vs Valores Predichos

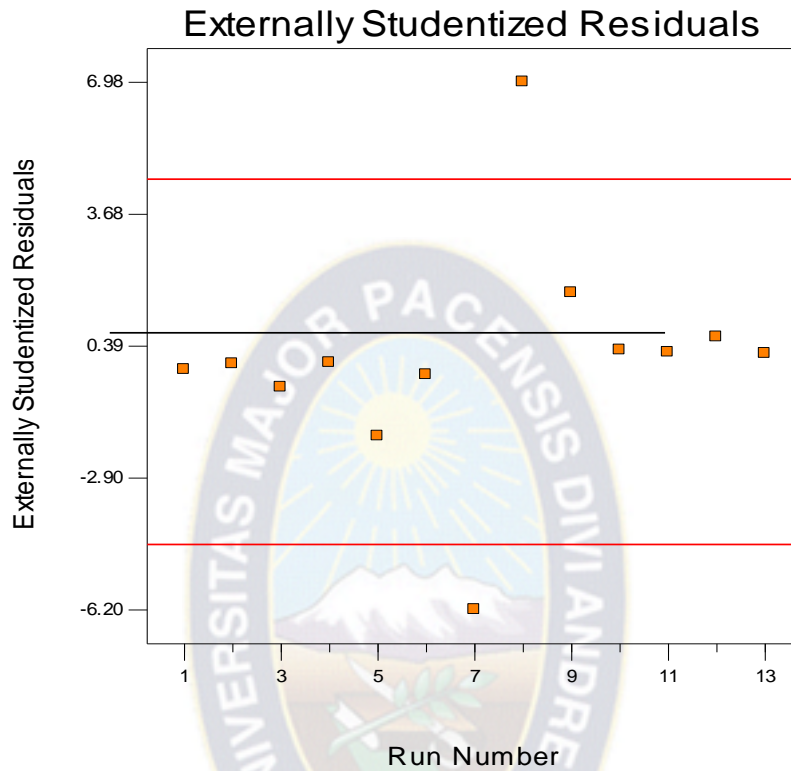
Grafica A-5.3



La grafica de valores residuales Vs valores predichos, se observa que no se ve una correlación de algún patrón definido denotándose que es randómico, y ello nos dice que hay un mínimo de error en las experiencias así también se observa que ningún valor excede de 3 el cual es el límite eso es un requisito para el análisis de esta gráfica.

Valores Residuales Vs Valores Corridos

Grafica A-5.4



La grafica de valores residuales Vs valores corridos nos muestra que no existe una correlación pues eso nos garantiza lo aleatorio de las mismas para evitar su acumulación por la sucesión continua de las pruebas.

Grafico del perfil del modelo estadístico

Grafica A-5.5

Design-Expert® Software

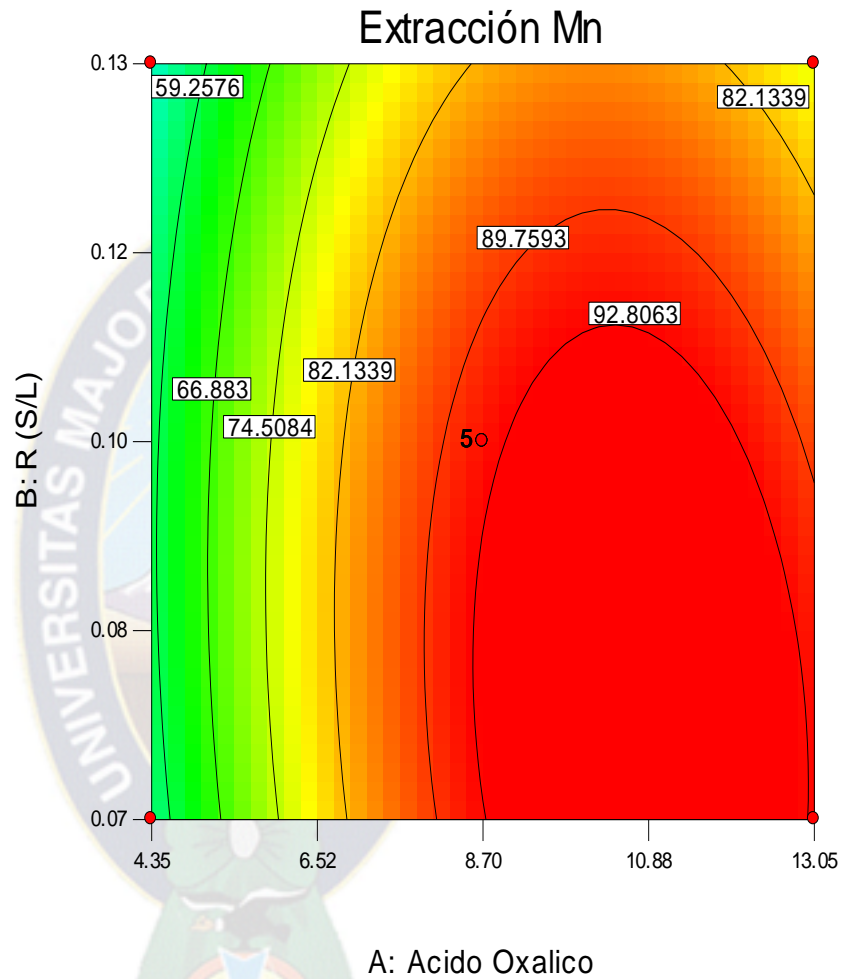
Extracción Mn

● Design Points
92.81

31.73

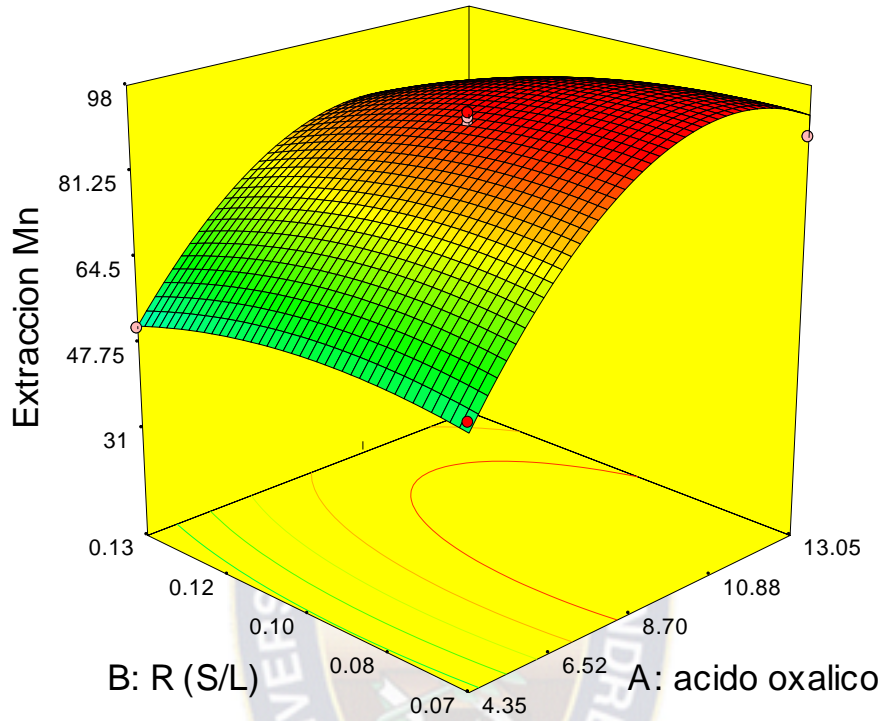
X1 = A: Acido Oxalico

X2 = B: R (S/L)



En la gráfica de superficie de respuesta en 2D podemos observar que la extracción máxima fue de 92.81% de Mn a una relación (S/L) de 0.10 % y la concentración de ácido oxálico de 8.7 %.

Grafica A-5.6



La grafica de la superficie en 3D muestra como los valores se acercan o ajustan al modelo que tiene la forma de ensilladura de caballo, el cual recomienda un modelo Cuadrático y realizando un análisis con el método de superficie de respuesta con el software Design Expert 7.0 también nos recomienda un modelo cuadrático.

ANEXO 6: Expresiones estadísticas Para el análisis del diseño experimental

Abreviación	Nombre	Formula	Observación
SST	Suma de cuadrados Total	$= \frac{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n y_{ji}^2 - C}{n}$	y=son las Respuestas n=son las observaciones k=son las repeticiones
SSE	Suma de cuadrados del Error	$= SST - SS(Tr)$	La diferencia de los cuadrados totales de los cuadrados del tratamiento
SS(Tr)	Suma de cuadrados de tratamientos	$= \frac{\sum_{i=1}^k T_i^2}{n} - C$	$C = \frac{T_i^2}{k \cdot n}$
R-MSE	Desviación estándar asociado con el error experimental	$= \sqrt{\text{ERROR RESIDUAL}}$	De la Raíz cuadrada de los errores residuales
CV	Coefficiente de Variación	$= \frac{100 \times (R - MSE)}{\text{Promedio}}$	Error porcentual basado en el promedio
PRESS	Suma de cuadrados del Residual Predicho	$= SST - SS(Tr)$	Cuando su valor es más próximo a cero es el adecuado
R-Squared	Coefficiente múltiple de regresión	$= 1 - \frac{SS_{Residual}}{SS_{Residual} + SS_{Model}}$	Llamado también coeficiente de terminación
Adj.R-Squared	Coefficiente múltiple de regresión ajustado	$= 1 - \frac{SS_{Residual}/DF_{Residual}}{\left[\frac{SS_{Residual} + SS_{Model}}{DF_{Resid.} + DF_{Model}} \right]}$	Para el número de coeficientes en el modelo
Adeq.Precisión	Precisión Adecuada	$= \frac{\text{Max}(y) - \text{Min}(y)}{\sqrt{\frac{P(P-MSE)^2}{n}}}$	Mide el contraste en la respuesta predicha asociada al error. Tiene que ser >4, P=coeficientes y

			n=número de pruebas
Error Estandar	Error estándar	$= R - \text{MSE} \cdot \frac{\sqrt{1/n_+ + 1/n_-}}{2}$	Es la desviación estándar asociada con el coeficiente estimado
Pred.R-Squared	Pred.R-Squared	$= 1 - \left[\frac{SS_{\text{press}}}{SS_{\text{Residual}} + SS_{\text{Model}}} \right]$	Mide el aumento de la variación en los nuevos datos por el modelo
\hat{t}	\hat{t}	=Para " H_0 " es el número de desviaciones estándar que el coeficiente está lejos de cero	La desviación del coeficiente por el error estándar



APENDICE DE FOTOS
PREPARACION DE LA MUESTRA



Mineral de pirolusita



Reducción de tamaño



Pulverización de muestra

ANALISIS QUIMICO DEL COMUN CABEZA



Homogenización de la muestra



Determinación de sílice



Ataque de muestra



Filtración



Dilución de muestras



Lecturas en el equipo de absorción

MINERAL PRE-CONCENTRADO



Concentrado en mesa

LIXIVIACION DE PIROLUSITA



Licor lixiviado



Residuo del lixiviado

ANALISIS QUIMICO DEL LIXIVIADO



Ataque del producto final



Diluciones de la muestra lixiviada



Lectura en el equipo de absorción atómica