

REPUBLICA DE COLOMBIA  
MINISTERIO DE MINAS Y ENERGIA  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN GEOCIENCIAS, MINERIA Y QUIMICA  
**INGEOMINAS**

**AREA QUIMICA**

**ESTUDIO DE OPTIMIZACION DE LAS VARIABLES  
INVOLUCRADAS EN LA PRODUCCION, A  
ESCALA LABORATORIO, DE SULFATO DE  
MAGNESIO A PARTIR DE MAGNESITAS DEL  
VALLE DEL CAUCA Y MAGDALENA**

Por:

MARCELA HERNANDEZ SABOGAL  
CARLOS JULIO ESPITA ECHEVERRIA  
JAVIER C. QUINTERO PEREZ

Sanatafé de Bogotá, D.C. Febrero de 1996

## CONTENIDO

RESUMEN .....	45
1. INTRODUCCION .....	45
2. REVISION BIBLIOGRAFICA .....	45
2.1. DESCRIPCION DE LOS YACIMIENTOS .....	45
2.1.1. Magnesita - Generalidades .....	45
2.1.1.1. Magnesita en Colombia .....	46
2.2. MUESTREO DE YACIMIENTOS .....	46
2.2.1. Métodos para muestreo de yacimientos .....	47
2.3. HIDROMETALURGIA .....	48
2.3.1. Descripción de los procesos hidrometalúrgicos .....	48
2.3.2. Concentración .....	49
2.3.3. Tostación .....	49
2.3.4. Lixiviación .....	50
2.3.5. Separación sólido - líquido .....	51
2.3.6. Purificación .....	51
2.4. METODOS DE PRODUCCION DE SALES UTILIZADAS EN LA INDUSTRIA AGROQUÍMICA .....	52
2.4.1. Obtención de sulfato de magnesio heptahidratado .....	52
3. ETAPA EXPERIMENTAL .....	52
3.1. LOCALIZACION GEOGRAFICA .....	52
3.2. MUESTREO DE MAGNESITAS .....	53
3.3. CARACTERIZACION DEL MINERAL .....	54
3.3.1. Análisis espectrográfico .....	54
3.3.2. Análisis químicos .....	56
3.3.3. Análisis granulométrico y análisis de contenidos .....	57
3.4. ESTUDIO DE REACTIVIDAD .....	62
4. DISEÑO EXPERIMENTAL .....	64
4.1. DEFINICION DE VARIABLES .....	64
4.2. FORMULACION DE HIPOTESIS .....	65
4.3. DESARROLLO DEL DISEÑO EXPERIMENTAL .....	65
4.3.1. Optimización diseño experimental, Magnesitas Bolívar - Valle .....	70
4.3.2. Optimización diseño experimental, Magnesitas Santa Marta .....	84
5. CONCLUSIONES .....	96
6. BIBLIOGRAFIA .....	96

## TABLAS

1. Identificación de muestras de Magnesitas .....	54
2. Análisis espectrográfico magnesitas Bolívar - Valle y Santa Marta .....	55

	<u>Pág.</u>
3. Análisis Químicos Caracterización Magnesitas Bolívar - Valle y Santa Marta.....	57
4. Análisis Granulométrico Magnesitas Bolívar - Valle.....	58
5. Análisis Granulométrico Magnesitas Santa Marta .....	58
6. Análisis Granulométrico Complementario Magnesitas Bolívar - Valle .....	59
7. Análisis Granulométrico Complementario Magnesitas Santa Marta .....	59
8. Estudio de Reactividad Magnesitas Bolívar - Valle .....	62
9. Estudio de Reactividad Magnesitas Santa Marta .....	62
10. Definición Variables de Lixiviación de Magnesitas .....	65
11. Matriz Diseño Experimental Magnesitas Bolívar - Valle .....	66
12. Resultados Diseño Experimental Lixiviación Magnesitas Bolívar - Valle .....	66
13. Matriz Experimentación Resultados Magnesitas Bolívar - Valle .....	67
14. Diseño Experimental Lixiviación Magnesitas Bolívar - Valle .....	68
15. ANAVA Magnesitas Bolívar - Valle.....	69
16. Matriz Optimización Magnesitas Bolívar - Valle .....	70
17. Resultados Optimización Magnesitas Bolívar - Valle .....	71
18. Matriz Optimización Resultados Magnesitas Bolívar - Valle.....	72
19. ANAVA Modelo Lineal .....	73
20. Comprobación Modelo Lineal .....	74
21. Comprobación Modelo de Optimización .....	78
22. Ensayos Nuevo Modelo Lineal .....	78
23. Resultados Diseño Experimental .....	83
24. Matriz Diseño Experimental Magnesitas Santa Marta .....	84
25. Resultados Diseño Experimental Magnesitas Santa Marta .....	85
26. Matriz Experimentación Resultados Magnesitas Santa Marta.....	85

	<u>Pág.</u>
27. Diseño Experimental Lixiviación Magnesitas Santa Marta .....	86
28. ANAVA Magnesitas Santa Marta .....	86
29. Matriz Optimización Magnesitas Santa Marta .....	87
30. Resultados Optimización Magnesitas Santa Marta .....	88
31. Matriz Optimización Resultados Magnesitas Santa Marta .....	88
32. Modelo de Segundo Orden .....	89
33. ANAVA Formulación Modelo de Segundo Orden .....	90
34. Resultados Modelo de Segundo Orden .....	91
35. Modelo de Tercer Orden .....	92

## GRAFICAS

1. % Retenido vs. Diámetro de Partícula - Magnesitas .....	60
2. % Acumulado vs. Diámetro de Partícula - Magnesitas .....	61
3. % MgCO <sub>3</sub> vs. Número de Malla - Magnesitas .....	61
4. Variación de pH con respecto al tiempo Magnesitas Bolívar - Valle .....	63
5. Variación de pH con respecto al tiempo Magnesitas Santa Marta .....	63
6. Resultados Optimización Magnesitas Bolívar - Valle .....	75
7. Superficie de Respuesta Magnesitas Bolívar - Valle .....	76
8. Resultados por el Método SIMPLEX Magnesitas Bolívar - Valle .....	77
9. Superficie de Respuesta 2o. Modelo Lineal Magnesitas Bolívar - Valle .....	80
10. Superficie de Respuesta Magnesitas Bolívar - Valle .....	81
11. Corte de la Superficie de Respuesta Magnesitas Bolívar - Valle .....	82

## FIGURAS

1. Mapa de Localización del Yacimiento de Magnesita de Bolívar - Valle .....	53
--	----

## RESUMEN

El presente proyecto buscó realizar el estudio de aprovechamiento de magnesitas nacionales, con el propósito de establecer parámetros técnicos que permitan su uso como materia prima para la obtención de sales empleadas en la Industria Agroquímica.

Este estudio contempló la caracterización química y la producción a escala laboratorio de sulfato de magnesio, a partir de magnesitas de los departamentos del Valle del Cauca y Magdalena.

Fueron estudiadas siete (7) muestras de los frentes de explotación en Bolívar - Valle y nueve (9) muestras de la zona de explotación de magnesitas en Santa Marta - Magdalena.

Con el objeto de optimizar la extracción de MgO presente en las magnesitas, se utilizó una matriz de diseño experimental del tipo 23 y se lograron modelar los procesos estudiados. El método de Doolittle fué usado en la construcción de los modelos matemáticos. La significancia factorial y la optimización de los procesos se llevaron a cabo mediante análisis de varianza (ANAVA), utilizando el programa estadístico STATGRAPH 7.0.

Los resultados obtenidos a escala laboratorio son promisorios pero deberán, sin embargo, ser probados a escala piloto para realizar estudios de factibilidad técnica y económica.

## 1. INTRODUCCION

En la actualidad, los fertilizantes e insumos agrícolas en el país provienen principalmente de las importaciones y de procesos rudimentarios o de bajo nivel tecnológico. Esta última circunstancia determina productos de escasa calidad con altos contenidos de contaminantes, que generalmente producen un efecto tóxico sobre los entes (suelos, plantas y animales) que los asimilan como nutrientes. El país posee yacimientos de minerales importantes en cantidad y calidad, los cuales pueden ser utilizados como materias primas industriales para ser empleados en la industria agroquímica. El presente proyecto tiene por objeto desarrollar el estudio de los diferentes procesos utilizados actualmente para mejorar la tecnología existente, empleando magnesitas nacionales.

## 2. REVISION BIBLIOGRAFICA

### 2.1. DESCRIPCION DE LOS YACIMIENTOS.

A continuación se hace una descripción de los yacimientos de los minerales utilizados en este proyecto para la obtención de sales.

#### 2.1.1. Magnesita - Generalidades.

La magnesita puede presentarse en varios tipos de depósitos, en forma cristalina o amorfa (criptocristalina). Los depósitos menos frecuentes son los de tipo sedimentario en los cuales las capas de magnesita alternan con arcilla o caliza. Su origen supuesto es la precipitación en aguas enriquecidas en magnesio por reacción con carbonato de sodio; solamente se conocen algunos depósitos de este tipo en California.

En el segundo tipo, más clásico, la magnesita se presenta en forma de lentes producto de reemplazo en calizas dolomíticas, cristaliza en el sistema trigonal clase ditrigonal escalenoédrica, se suele presentar en masas criptocristalinas de color blanco, amarillo o pardo, compacta o terrosa; raras veces aparece en cristales aislados. Tiene brillo vitreo o sedoso; su dureza oscila entre 4 y 4,5 y el peso específico entre 2,9 y 3,1 (VILLEGAS, 1987; CIRCULO DE LECTORES, 1980).

### 2.1.1.1. Magnesita en Colombia.

Los depósitos y prospectos de magnesita son bastante escasos en Colombia. Hay que reconocer por una parte que los ambientes geológicos a los cuales se encuentran asociados ofiolitas, dolomitas, calizas dolomíticas y algunas formaciones sedimentarias particulares, son poco comunes y a veces mal conocidos en nuestro país, pero quizás por falta de exploraciones sistemáticas. Hasta ahora se han explotado solamente dos depósitos uno en Bolívar (Valle) y otro en Santa Marta (Magdalena).

- **Depósito de Bolívar (Valle).** Este es el depósito de magnesita más importante que se haya explotado en Colombia; el área de éste forma parte del macizo ultrabásico de Bolívar, se trata de una secuencia de rocas básicas y ultrabásicas; la magnesita se presenta en venas de espesor variable entre algunos milímetros y treinta centímetros, de forma irregular, prácticamente no deformada; no existe aparentemente ninguna orientación preferencial, salvo en la cercanía de algunos diques donde las venas tienden a orientarse paralelamente al dique. En general el aspecto del conjunto de venas es el de una red irregular. Diversas hipótesis han sido propuestas sobre el posible origen de la mineralización del depósito de Bolívar y aunque todas coinciden en proponer como mecanismo la acción de aguas cargadas en CO<sub>2</sub> sobre las rocas ultrabásicas, hay discrepancia en cuanto a la procedencia meteórica o hidrotermal del agua (ESCOBAR, 1991).
- **Depósito de Santa Marta.** Este depósito es del mismo tipo que el de Bolívar. Está constituido por esquistos verdes que han sido parcialmente invadidos o intruidos por serpentinitas y talco, dando la apariencia de diques tubulares de forma más o menos regular y que en general siguen la misma dirección de los esquistos verdes en que se sitúan otras rocas presentes en el área; son intrusiones de carácter ácido, de forma irregular, correspondientes a cuarzo-dioritas y diques de cuarzo que cortan en diversas direcciones a los esquistos verdes y a los diques de serpentinita.

Génesis del yacimiento. Los diques tubulares de serpentinita, al ser fracturados posiblemente fueron sometidos al ataque de soluciones carbonatadas de origen hidrotermal que, al ascender fácilmente por dichas fracturas, ocasionaron su transformación local en lentes de carbonato de magnesio (VILLEGAS, 1987; MENDEZ Y LANDEAZABAL, 1983).

## 2.2. MUESTREO DE YACIMIENTOS.

El muestreo en los yacimientos es un medio para que, con ayuda de muestras aisladas, se pueda llegar a conclusiones sobre la composición del yacimiento total o de partes del mismo. El método es sólo aproximado y es necesario un trabajo cuidadoso y sistemático para poder llegar a resultados utilizables. El muestreo puede servir para distintos fines: investigación del yacimiento, dirección del muestreo y control de la explotación. Generalmente el muestreo tiene por fin la investigación del yacimiento y no se presentan grandes dificultades si se trata de estratos de calidad uniforme y en otros casos sencillos.

Las tomas de muestras mediante perforaciones y excavaciones se utilizan primeramente para determinar las variaciones espaciales en contenido de metal que, representadas en mapas, permiten formar una idea de cómo es el yacimiento y hacer un cálculo fundamentado de las reservas; estos trabajos

generalmente no incluyen una sola mina, sino que muchas veces se extienden a todo un distrito minero y la financiación no corre a cargo de una mina aislada. Para complementar o afinar los datos de estas investigaciones generales, después se llevan a cabo muestreos más detallados para explicar las circunstancias locales de una mina dada o de una zona todavía más limitada. Estos pueden circunscribirse, en casos dados, a cuestiones muy especiales.

En los yacimientos en estratos de mucha potencia hay que formar juicio separadamente sobre las partes más ricas y más pobres, especialmente las pendientes y subyacentes de las partes merecedoras de explotación. Esto no es siempre posible por un simple examen visual.

Más difícil es valorar y establecer bases de explotación de yacimientos constituidos por venas y filones, especialmente si se trata de un filón muy alterado con una distribución muy irregular del mineral. Sin embargo, se ha indicado que con una densidad suficiente de puntos del muestreo, aún en estos casos puede ligarse a resultados utilizables. Se pueden distinguir las partes explotables de las que no lo son, así como las rocas que las limitan.

En las venas y filones se puede explicar, mediante la toma de muestras, la génesis del yacimiento. Mediante una toma de muestras sistemática se puede tener una idea sobre la distribución del mineral y las direcciones de las galerías y sobre todo las diferencias de nivel primarias y secundarias.

### **2.2.1. Métodos para muestreo de yacimientos.**

Muchas veces para efectuar el muestreo son esenciales los conocimientos anteriores que se tengan sobre el tipo de yacimiento y, con frecuencia, las puras suposiciones. Aún para yacimientos no descubiertos, se establece una limitación en los tipos posibles sobre bases geológicas generales, y después de las primeras aclaraciones (excavaciones, sondeos, análisis y estudios microscópicos).

Se puede a veces determinar claramente el tipo de yacimiento; después y para todos los tipos en los que el contenido de metal muestre diferencias, se procederá a determinar las zonas en las que deben tomarse las muestras, porque las tomadas en otras partes del yacimiento no tendrían ningún valor y podrían dar una idea totalmente falsa.

Al iniciar el estudio de un yacimiento deben realizarse estudios geológicos, físicos y mineros; estos son luego decisivos para la ejecución del muestreo sistemático.

A continuación se enuncian los métodos más importantes para la toma de muestras, teniendo en cuenta el tipo de yacimientos y la distribución del mineral, que influyen en la elección del método de muestreo:

- Muestreo en frentes visibles:
  - Muestreo por rozas.
  - Muestreo con barrenos.
  - Muestreo en el material arrancado.
  - Integración óptica.
  - Muestreo con escala patrón.
  
- Muestreo en yacimientos no descubiertos o no conocidos:
  - Muestreo con barrenos huecos a cielo abierto.
  - Muestreo mediante perforaciones en húmedo con barreno macizo.
  - Muestreo con perforación en seco con barreno macizo.
  - Muestreo mediante excavaciones y pozos.

## 2.3. HIDROMETALURGIA.

La hidrometalurgia es la rama de la metalurgia extractiva que comprende los procesos de obtención en vía húmeda de concentrados o compuestos metálicos a partir de minerales o fuentes secundarias, mediante reacciones que tienen lugar en soluciones acuosas u orgánicas que se desarrollan en la mayoría de las situaciones, a temperaturas relativamente bajas. (VAN ARSDALE, 1965)

### 2.3.1. Descripción de los procesos hidrometalúrgicos.

Los procesos de extracción de metales se han desarrollado para recuperar y producir concentrados metálicos de alta pureza a partir de minerales y concentrados intermedios.

La mayoría de los metales se encuentran en la naturaleza en forma de compuestos minerales y se presentan en mezclas más o menos complejas de sulfuros, óxidos, carbonatos y silicatos. Es ocasional encontrar un mineral prácticamente puro de alta ley<sup>1</sup>, que no requiera de tratamiento previo; pero en su mayoría, los minerales son de baja ley y tienen que concentrarse por métodos de beneficio para separarlos y liberarlos de su roca matriz, antes de los pasos de extracción que producen el concentrado metálico.

Por lo general, el beneficio de los minerales consiste en triturar y moler el mineral hasta un tamaño suficientemente pequeño, no más fino de lo absolutamente requerido, para la liberación del elemento o elementos metálicos del mineral de la roca de desecho que los contiene y concentrar inicialmente estos valores minerales por combinación de métodos de separación por gravedad, por permeabilidad magnética, por flotación u otros métodos. Parte del mineral beneficiado se desecha como material sin valor, mientras el concentrado del compuesto mineral va al proceso de tostación o directamente al proceso de extracción sólido-líquido para producir el concentrado metálico por tratamiento hidrometalúrgico. En esta etapa, la extracción de los valores metálicos se hace por medio de una lixiviación con un agente químico acuoso previamente seleccionado, que extrae el o los componentes de interés en forma selectiva, para separarlos del mineral y dejar el material de desecho como residuo insoluble, al cual se le debe realizar un tratamiento previo antes de su evacuación de la planta y evitar así una mayor contaminación, o se puede almacenar en un sitio específico, para después efectuar una lixiviación en botaderos<sup>2</sup> y después de hacerle lavados se lleva a un determinado lugar para efectuar un relleno.

La selección de los procesos unitarios a aplicar para la extracción y refinación reales, debe ser de tal manera que estos queden integrados en un patrón general. Existe entonces una relación entre los diferentes procesos, convirtiéndose el producto del primer proceso unitario en el material de alimentación al segundo proceso unitario y así sucesivamente, por toda una serie completa de tratamientos individuales.

Es frecuente que un metal pueda producirse a partir de un mineral o un concentrado por más de un conjunto de pasos de varias condiciones. Ciertos tipos de compuestos metálicos de los minerales se prestan a una extracción mucho más fácil por un método que por otro; por ejemplo los óxidos y los sulfatos se disuelven con rapidez y facilidad en soluciones lixiviantes, mientras que los sulfuros sólo

---

<sup>1</sup> La ley de un mineral expresa la concentración del metal o metales de interés.

<sup>2</sup> Este proceso consiste en formar pilas del mineral de residuo, inundarlas con solución lixiviante y drenar luego a piletas la solución cargada.

pueden disolverse con dificultad. Otra condición calificativa es el grado de pureza que se requiere, el cual puede ser obtenido mejor con un conjunto de métodos de extracción que con otro.

El cinc producido pirometalúrgicamente en retortas o hidrometalúrgicamente por vía de lixiviación, en ambos casos a partir de concentrados de flotación de sulfuro de cinc, ilustra esta diferencia. El cinc metálico producido por retortas todavía contiene algunas impurezas de plomo, arsénico o hierro, pero es bastante adecuado en cuanto a pureza para galvanizado o para hacer latones.

Por otra parte, el cinc hidrometalúrgico precipitado electrolíticamente de una solución lixiviante es de muy alta pureza y es el metal que se prefiere para la preparación de ciertas aleaciones de cinc.

La recuperación de una impureza, en particular si tiene un valor considerable como subproducto, es también un factor a tener en cuenta en el procesamiento de metales. Pueden considerarse como ejemplos los métodos de refinación de cobre, en los que la refinación a fuego separa muchas de las impurezas, pero no permite lograr la recuperación de los metales preciosos, mientras que la refinación electrolítica, sí logra hacer la separación de los metales preciosos como subproducto.

Los tratamientos extractivos para la mayoría de los metales no ferrosos tienen muchas características en común, tanto en el proceso pirometalúrgico como en el hidrometalúrgico.

Estos pueden subdividirse para establecer diferencias entre los tratamientos específicos para los metales no reactivos y para los metales reactivos. Los procesos unitarios más importantes dentro del proceso hidrometalúrgico son:

### **2.3.2. Concentración.**

El objetivo de la operación de concentración es aumentar el porcentaje del mineral útil a partir de la separación de la ganga. Esta etapa mejora la economía de los procesos metalúrgicos porque cuando se procesan concentrados más ricos, se aumenta la capacidad de las unidades y se disminuye el consumo de energía y fundentes por unidad de producto. Además, se disminuye la cantidad de minerales perdidos en la escoria.

En la industria de los minerales, los métodos de concentración más importantes son los métodos gravimétricos y la flotación. En los métodos gravimétricos se aprovechan las diferencias en la densidad de los minerales y muy frecuentemente se usa agua o líquidos pesados.

### **2.3.3. Tostación.**

Es común que el compuesto metalífero no esté en una forma de la que pueda separarse el metal ni fácil ni económicamente por un proceso simple y primero es necesario convertir el compuesto metálico mediante un tratamiento químico preliminar, a una forma en la que pueda procesarse con mayor facilidad.

La tostación se hace con el propósito de cambiar los compuestos metálicos insolubles en otros que sean solubles en el agente químico lixiviante, así como para volatilizar ciertas impurezas solubles que pudieran contaminar a la solución cargada. También es útil para volver porosos a los compuestos metálicos y hacerlos de esta forma más fácilmente atacables por el disolvente de lixiviación.

Es con esta finalidad que los sulfuros se convierten en óxidos, sulfatos y cloruros, los óxidos se convierten en sulfatos y cloruros y los carbonatos se convierten en óxidos.

### 2.3.4. Lixiviación.

En la mayoría de los casos, el mineral que se lleva a lixiviación es de tal naturaleza que por alguna razón no responde con facilidad a la extracción de los metales por tratamiento pirometalúrgico, o bien, puede suceder que el proceso de lixiviación sea el más simple de usar, o que la ley del mineral sea demasiado baja para justificar otro tratamiento diferente al hidrometalúrgico, el cual aunque más lento es menos costoso.

Los procesos de lixiviación en hidrometalurgia, están relacionados con la solubilización del mineral que contiene el elemento metálico de interés que ha de recuperarse mediante el contacto con disolventes.

La lixiviación de los elementos deseados se hace en forma selectiva, a fin de separarlos del resto del material no deseado, o ganga, que queda como residuo insoluble. Además del agua sola, se conocen muchos reactivos que forman soluciones acuosas capaces de disolver minerales con elementos metálicos o concentrados, entre los que se cuentan ácidos, bases y sales.

Existen varias cualidades que debe tener un reactivo para la lixiviación; el costo del mismo es una de las más importantes. Otras son su capacidad para disolver selectivamente el elemento metálico deseado, su facilidad de consecución, manejo y carga al proceso, la factibilidad de recuperación para volver a usarlo y el grado al cual corroe el equipo de proceso. Quizá el ácido sulfúrico es el disolvente que más se usa, ya que su agresividad, precio y disponibilidad general compensan su poca selectividad<sup>3</sup>. También los ácidos nítrico y clorhídrico son buenos disolventes, pero su aplicación es limitada debido a su acción altamente corrosiva, así como a su falta de selectividad y mayor costo. El amoníaco se utiliza mucho en ciertas aplicaciones y su elevado costo requiere que se le recupere, regenere y reutilice en el circuito de lixiviación. Es un disolvente altamente selectivo para níquel, cobre y cobalto en particular y no ataca a los equipos construidos en acero.

La lixiviación debe ser selectiva en mayor grado con el fin de disolver únicamente los metales cuya recuperación se desea, dejando la porción que no tiene valor como residuo insoluble. Esta selectividad puede incrementarse mediante una adecuada selección del agente lixivante, en el que los metales deseados tengan una rapidez de disolución mucho mayor que la de los elementos no deseados. Tal condición puede mejorarse a veces mediante un pretratamiento térmico, con el cual puede darse a un sulfuro una tostación oxidante<sup>4</sup> para producir un sulfato soluble en agua, o pueda darse a un óxido una tostación clorizante<sup>5</sup> controlada, para producir un calcinado metálico que se disuelva fácilmente en la solución lixivante y que deje la mayor parte del hierro en forma de óxidos, los cuales se disuelven con menor rapidez.

La concentración del disolvente elegido al igual que la temperatura tienen también influencia en la selectividad, por lo que se ajustan estos dos factores para aprovechar las diferencias inherentes de solubilidad entre los metales valiosos y las gangas de desecho.

<sup>3</sup> La poca selectividad del  $H_2SO_4$ , se refiere a que éste extrae toda clase de óxidos y sulfatos, en proporciones determinadas por las condiciones de lixiviación.

<sup>4</sup> La tostación oxidante se hace en presencia de oxígeno o cloro y con ayuda de alta temperatura, oxida los sulfuros a óxidos o sulfatos o bien a cloruros del metal a extraer.

<sup>5</sup> La tostación clorizante se hace en presencia de cloro (añadiendo  $NaCl$ ), el cual convierte las impurezas a cloruros volátiles que salen con los gases, o forman cloruros insolubles que permanecen como residuo después de la lixiviación.

Desde el punto de vista económico es importante establecer condiciones de lixiviación, para las cuales se disuelven los elementos deseados tan rápidamente como sea posible. La concentración del reactivo, la temperatura y la agitación son las principales variables controlables que influyen en el régimen de lixiviación (TERKEL, 1987).

Los minerales deben también molerse a la suficiente finura para lograr la exposición óptima y aumentar el área de contacto con la solución lixivante y deben tener bajo contenido de ganga y minerales básicos, que sólo representan consumo adicional de ácido, cuando se utiliza una solución lixivante ácida.

Otras variables que tienen efecto en los regímenes de lixiviación, son: la densidad de la pulpa o lodo por lixiviar, la disponibilidad de agitación, el tiempo de contacto que se permite entre los sólidos y el líquido, el potencial químico y el pH.

A menudo se utilizan reactivos gaseosos en las soluciones de lixiviación en hidrometalurgia, siendo el oxígeno el principal. La cantidad de oxígeno que se puede disolver en la fase acuosa depende de la presión parcial de oxígeno en equilibrio con la solución; al aumentar la presión aumenta la solubilidad. También influye la temperatura del sistema en conjunto, disminuyendo la solubilidad del gas al aumentar la temperatura.

La composición de la solución tiene también efecto sobre la solubilidad del gas al aumentar la temperatura y la solubilidad disminuye si la concentración de las sales disueltas es grande.

El papel del oxígeno disuelto es oxidar los elementos metálicos de interés y el hierro que esté presente, y ponerlos en una condición tal en la que el óxido del metal deseado sea más reactivo con la solución lixivante y el óxido de hierro sea menos reactivo. (VAN ARSDALE, 1965)

Un tipo especial de lixiviación es la bacterial, en la que varias especies de bacterias oxidantes aceleran la lixiviación en forma considerable cuando se usa ácido sulfúrico con minerales sulfurados. El efecto es acelerar la oxidación de los sulfuros para formar ácido sulfúrico y sulfatos solubles de cobre y hierro debido a la reoxidación de iones ferrosos a férricos y al posible ataque que ejercen estas bacterias sobre los sulfuros metálicos. (TERKEL, 1987)

### **2.3.5. Separación sólido-líquido.**

El proceso de separación sólido-líquido en hidrometalurgia es importante, puesto que después de la lixiviación el material de más importancia es el licor obtenido de ésta; debido a esto se hace necesario separar la torta o lodo de lixiviación (que en algunos casos puede no sólo ser ganga, sino que puede contener elementos secundarios de interés que de alguna manera se pueden recuperar) y el licor o solución cargada, que contiene el elemento metálico de interés.

Este proceso se realiza por diferentes métodos; los más utilizados son la filtración y la decantación.

### **2.3.6. Purificación.**

La solución cargada que contiene los valores de metal disuelto procedente del proceso de separación sólido-líquido, se trata de diversas maneras para precipitar el metal disuelto y recuperarlo en forma sólida. En algunos casos, debe purificarse primero el licor de lixiviación, ya sea mediante la utilización de extracción líquido-líquido o por procesos electroquímicos, para separar los metales secundarios que

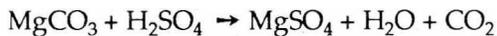
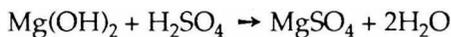
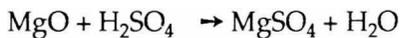
también entraron en solución durante la lixiviación, los cuales, si no se separan primero selectivamente, también se precipitan con el producto metálico valioso, contaminándolo.

En otros casos, es posible efectuar la recuperación selectiva directa del metal valioso de la solución al salir del circuito de lixiviación y separación sólido-líquido, sin necesidad de purificación preliminar, realizando una cristalización fraccionada de la solución cargada. (TERKEL, 1987)

## 2.4. METODOS DE PRODUCCION DE SALES UTILIZADAS EN LA INDUSTRIA AGROQUIMICA.

### 2.4.1. Obtención de sulfato de magnesio heptahidratado. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$

La forma comercial más importante del sulfato de magnesio se fabrica generalmente por neutralización del óxido o el hidróxido de magnesio o del carbonato básico de magnesio, con ácido sulfúrico:



La eliminación de impurezas se realiza mediante un tratamiento con exceso de óxido de magnesio para precipitar el hierro y otras impurezas, luego filtración y evaporación hasta densidad de 1,35; el  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  cristaliza por enfriamiento. (AREVALO, 1993)

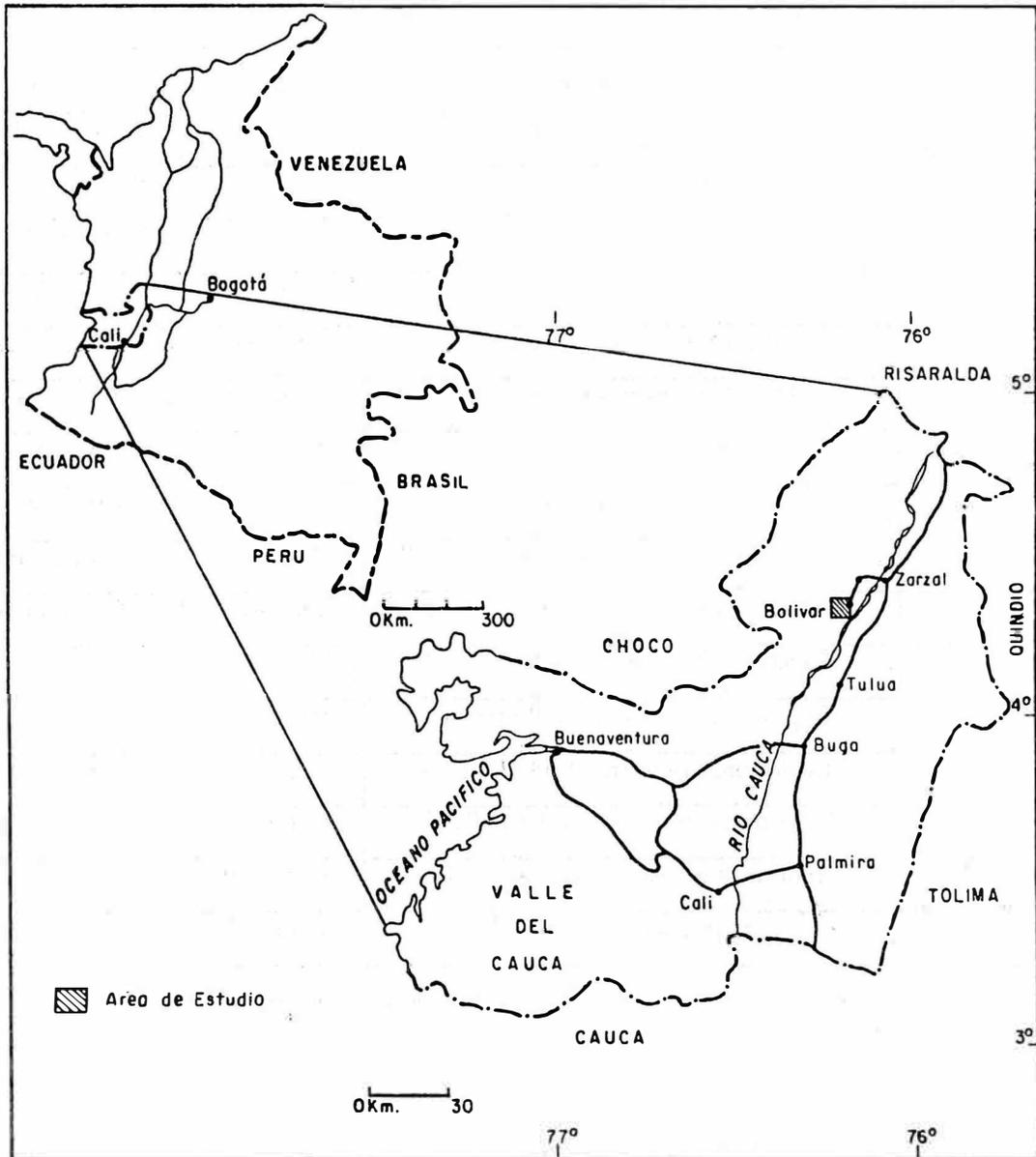
## 3. ETAPA EXPERIMENTAL

### 3.1. LOCALIZACION GEOGRAFICA.

Para realizar el estudio de obtención de sulfato de magnesio a partir de magnesita, se seleccionaron los dos yacimientos más importantes del país.

**Bolívar - Valle.** Este yacimiento se encuentra localizado en el Departamento del Valle del Cauca, al sur-este del municipio de Bolívar. El acceso a la mina se logra por la vía que comunica con el municipio de Roldanillo (ver mapa de localización del yacimiento).

**Santa Marta.** Este depósito se halla localizado en el municipio de Santa Marta, en el perímetro urbano (Cerca a la Quinta de San Pedro Alejandrino) en el Departamento del Magdalena.



Mapa de localización del Yacimiento de Magnesita de Bolívar - Valle

### 3.2. MUESTREO DE MAGNESITAS.

Para realizar el estudio experimental se tomaron muestras de los dos yacimientos, se efectuó un muestreo sistemático tanto para las muestras de los yacimientos como para las de producción, siguiendo las recomendaciones descritas en la literatura (PROSKE, 1966), con el objeto de determinar las características fisicoquímicas de cada material. Se consideraron además algunos desechos para estudiar la posibilidad de beneficiarlos, sin lograr resultados promisorios. Se recolectaron en total 16 muestras, identificadas en la Tabla 1.

TABLA 1. IDENTIFICACION DE MUESTRAS DE MAGNESITAS

Muestra Número	Referencia	Tipo	Lugar
1	Desechos Bolívar	Magnesita	Bolívar - Valle
2	Desechos Carlitos	Magnesita	Bolívar - Valle
3	Finos Bolívar	Magnesita	Bolívar - Valle
4	Finos Carlitos	Magnesita	Bolívar - Valle
5	Magnesita más quebradiza	Magnesita	Bolívar - Valle
6	Magnesita menos quebradiza	Magnesita	Bolívar - Valle
7	Desechos Vera del Camino	Magnesita	Bolívar - Valle
8	Explominas, muestra bruta	Magnesita	Santa Marta
9	Explominas muestra escogida Punto. 1	Magnesita	Santa Marta
10	Explominas muestra Prod. Punto. 1	Magnesita	Santa Marta
11	Explominas muestra Prod. Punto. 2	Magnesita	Santa Marta
12	Explominas muestra Prod. Punto. 3	Magnesita	Santa Marta
13	Explominas muestra Prod. Punto. 4	Magnesita	Santa Marta
14	*Explominas muestra Prod. (A+B+C)	Magnesita	Santa Marta
15	*Explominas muestra escogida (A+B+C)	Magnesita	Santa Marta
16	Explominas Residuo (RL)	Magnesita	Santa Marta

\* Estas muestras se obtuvieron mezclando proporciones iguales de tres frentes de explotación .

La muestra 13 se obtuvo mediante mezcla de mineral en bruto. La muestra 14 se obtuvo mediante mezcla de mineral escogido.

### 3.3. CARACTERIZACION DEL MINERAL.

La caracterización química del mineral proveniente de los dos yacimientos se realizó por medio de técnicas espectrográficas (Espectros de Emisión - Semicuantitativo) y análisis químicos cuantitativos por vía húmeda empleando HCl en el ataque.

Para conocer la distribución de tamaño de partícula se realizó análisis granulométrico en cada caso.

#### 3.3.1. Análisis espectrográfico.

De acuerdo con las características de cada material y con base en la revisión bibliográfica (TERKEL, 1987) se seleccionaron las muestras 1, 3, 4, 5, 9, 11, 14, 15 y 16 para realizar el análisis espectrográfico; los resultados obtenidos en esta parte se muestran en la Tabla 2.

**TABLA 2 ANALISIS ESPECTROGRAFICO MAGNESITAS BOLIVAR-VALLE Y SANTA MARTA**

MUESTRA ELEMENTO	1	3	4	5	9	11	14	15	16
Fe %	0,7	1,5	0,5	N	N	1	1,5	L 0,05	1
Mg %	G10	G10	G10	G10	G10	G10	G10	G10	G10
Ca %	0,15	0,3	0,1	0,07	L 0,05	0,15	0,3	0,07	0,2
Ti %	0,005	0,005	L 0,002	N	N	0,02	0,01	N	0,01
Mn (ppm)	200	300	100	N	20	200	200	50	150
Ag (ppm)	N	N	N	0,5	N	N	N	N	N
As (ppm)	N	N	N	N	N	N	N	N	N
Au (ppm)	N	N	N	N	N	N	N	N	N
B (ppm)	L 10	L 10	L 10	L 10	L 10	L 10	L 10	L 10	L 10
Ba (ppm)	L 20	150	N	N	N	L 20	L 20	N	L 20
Be (ppm)	N	N	N	N	N	N	N	N	N
Bi (ppm)	N	N	N	N	N	N	N	N	N
Cd (ppm)	N	N	N	N	N	N	N	N	N
Co (ppm)	20	70	10	L 5	L 5	70	50	L 5	30
Cr (ppm)	500	700	300	L 10	10	1000	300	15	500
Cu (ppm)	L 10	L 10	L 10	L 10	L 10	L 10	L 10	L 10	L 10
Ga (ppm)	N	N	N	N	N	N	N	N	N
La (ppm)	N	N	N	N	N	20	N	N	N
Mo (ppm)	L 5	L 5	L 5	N	N	7	L 5	N	L5
Nb (ppm)	N	N	N	N	N	N	N	N	N
Ni (ppm)	150	200	70	20	50	500	300	70	300
Pb (ppm)	L 10	L 10	10	30	N	N	N	N	N
Pd (ppm)	N	N	N	N	N	N	N	N	N
Pt (ppm)	N	N	N	N	N	N	N	N	N
Sb (ppm)	H	H	H	N	N	H	H	N	H
Sc (ppm)	N	N	N	N	N	N	N	N	N
Sn (ppm)	N	L 10	N	N	N	N	N	N	N
Sr (ppm)	N	N	N	N	N	N	N	N	N
V (ppm)	L 20	20	L20	N	N	20	20	N	20
W (ppm)	N	N	N	N	N	N	N	N	N
Y (ppm)	N	N	N	N	N	N	N	N	N
Zr (ppm)	N	N	N	N	N	150	N	N	N
Zn (ppm)	L 200	N	N	N	N	N	N	N	N

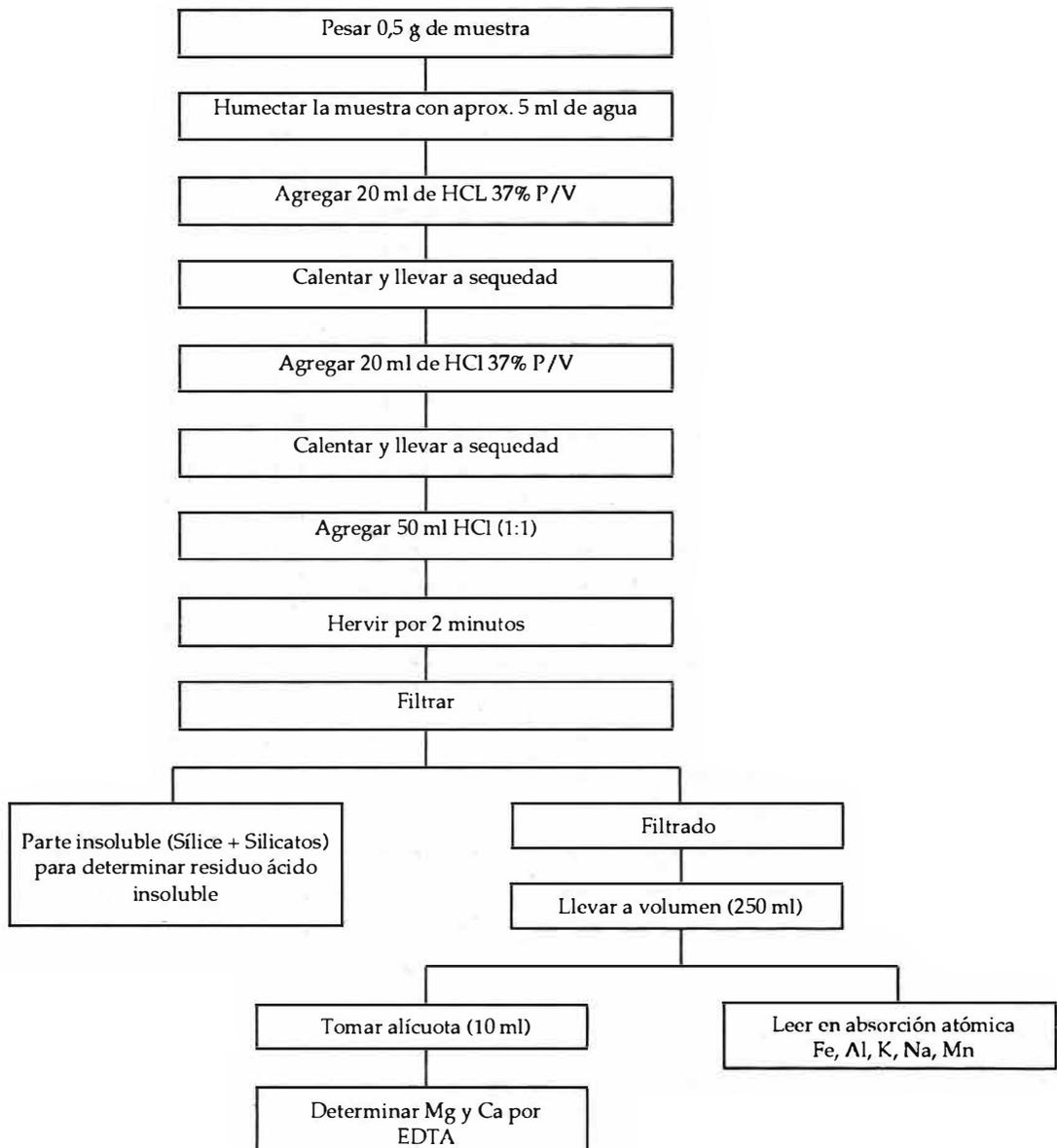
G = Mayor que el indicado a continuación de la G  
 N = Elemento no detectado en el límite de detección  
 L = Elemento detectado pero por debajo del límite de determinación o del valor indicado a continuación de la L  
 H = Elemento no determinado por encontrarse interferida su longitud de onda  
 - = Elemento no determinado por encontrarse en alta proporción

El objeto principal de este análisis es determinar las principales impurezas asociadas al mineral; esto permite seleccionar las muestras con mejores características para la obtención de sulfato de magnesio. Por tratarse de un método semicuantitativo, es necesario analizar cuantitativamente cada una de estas muestras mediante caracterización química.

### 3.3.2. Análisis químicos.

Estos análisis se realizaron por ataque con HCl; el objeto de esta técnica es colocar en solución todos los elementos que no estén asociados en forma de silicatos. El procedimiento seguido se muestra a continuación:

Diagrama de Flujo - Análisis químicos de magnesitas



Estos análisis se complementan con las determinaciones de humedad a 105°C y pérdidas por calcinación a 1000°C. En la Tabla 3 se resumen los resultados obtenidos mediante este método. Con base en los resultados obtenidos en las tablas 2 y 3, se seleccionaron las muestras No. 5 y 9 las cuales representan cada yacimiento, teniendo en cuenta tres aspectos principales: su alto contenido de MgCO<sub>3</sub>, su bajo porcentaje de Residuo Acido Insoluble y su bajo contenido de contaminantes (Fe, Al, Mn, K, Na, Ca).

**TABLA 3 ANALISIS QUIMICOS CARACTERIZACION MAGNESITAS BOLIVAR - VALLE Y SANTA MARTA. (resultados expresados como % en masa).**

MUESTRA	CaO	CaCO <sub>3</sub>	MgO	MgCO <sub>3</sub>	P x C	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	R.A.I.	SUMATORIA
1			22,73	47,62	24,71	9,63	0,77	0,17	0,02	0,19	41,28	99,5
2			17,7	37	19,28	8,47	1,13	0,14	0,04	0,56	52,31	99,63
3			17,27	36,23	18,86	12,65	0,47	0,21	0,02	0,06	49,23	98,77
4			32,72	68,35	35,86	5,45	0,22	0,09	0,01	0,02	26,03	100,4
5			46,15	96,52	50,31	0,16	0,09	0,06			2,9	99,67
6			41,17	85,99	44,89	8,37	0,09	0,06			5,17	99,75
7			13,38	27,98	14,73	3,66	2,01	0,12	0,03	0,43	64,57	98,93
8			22,68	47,44	24,79	0,73	0,63	0,06	0,04	0,13	50,34	99,4
9			42,98	89,9	46,99	0,84	<0,05	0,03	0,01	0,05	8,4	99,3
10	0,28	0,5	22,93	47,96	25,37	7,46	0,47	0,1	0,02	0,37	42,82	100,32
11			20,54	42,99	22,52	5,68	0,55	0,1	0,25		49,96	99,6
12			22,76	47,59	24,93	5,95	0,53	0,08		0,2	45,23	99,68
13			26,29	54,98	29	5,07	0,43	0,05		0,11	38,27	99,22
14			24,17	50,54	26,47	5,95	0,3	0,1		0,04	42,32	99,35
15			42,28	88,36	46,12	0,87	0,09	0,03		0,01	9,93	99,93
16			21,65	45,27	23,71	5,58	0,44	0,06		0,11	47,11	98,66

### 3.3.3. Análisis granulométrico y análisis de contenidos.

Debido al alto contenido de MgCO<sub>3</sub>, de las magnesitas seleccionadas (No. 5 para Bolívar - Valle y No. 9 para Santa Marta), en esta parte se buscó determinar la distribución en cuanto al tamaño de partícula, para cada una de las muestras; se realizaron dos ensayos para cada mineral. Los primeros se efectuaron con 300 g de los testigos provenientes del muestreo, los cuales se encontraban a malla 4.

Los resultados se pueden observar en las tablas 4 y 5.

TABLA 4. ANALISIS GRANULOMETRICO MAGNESITAS BOLIVAR - VALLE

Malla #	Diámetro Part. (mm)	Muestra (g)	% Ret.	% Acum.	% Paso	% MgCO <sub>3</sub>
+12	1,70	164	54,85	54,85	45,15	96,10
+35	0,50	70	23,41	78,26	21,74	95,50
+50	0,30	17	5,69	83,95	16,05	94,21
+80	0,18	17	5,69	89,64	10,36	96,55
+100	0,15	3	1,00	90,63	9,37	93,82
+120	0,125	4	1,34	91,98	8,02	93,57
FONDO		24	8,03	100,01	-----	94,15
TOTAL		299	100,01			

TABLA 5. ANALISIS GRANULOMETRICO MAGNESITAS SANTA MARTA

Malla #	Diámetro Part. (mm)	Muestra (g)	% Ret.	% Acum.	% Paso	% MgCO <sub>3</sub>
+12	1,700	191	63,88	63,88	36,12	87,70
+35	0,500	66	22,07	85,95	14,03	87,70
+50	0,300	12	4,01	89,96	10,04	83,45
+80	0,180	10	3,34	93,30	6,70	82,86
+100	0,150	2	0,67	93,97	6,03	73,20
+120	0,125	1	0,33	94,30	5,70	72,36
FONDO		17	5,69	99,99	-----	72,36
TOTAL		299	99,99			

Al apreciar los resultados obtenidos en las tablas 4 y 5 se observa que éste análisis granulométrico no es muy representativo, debido a que los materiales tanto de Bolívar - Valle como de Santa Marta son muy gruesos y tienden a quedar retenidos sobre los tamices de malla 12 y 35 (% ret = 78,26 y 85,95 respectivamente).

Debido a que estos tamaños de partícula presentan problemas de reactividad y no son manejables en la etapa de lixiviación, se procedió a realizar dos ensayos de granulometría adicionales, moliendo los minerales a malla 20 con el objeto de obtener un tamizado más representativo y poder establecer el tamaño de partícula que presenta mayor concentración de  $MgCO_3$

Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 6 y 7.

**TABLA 6. ANALISIS GRANULOMETRICO COMPLEMENTARIO MAGNESITAS BOLIVAR - VALLE**

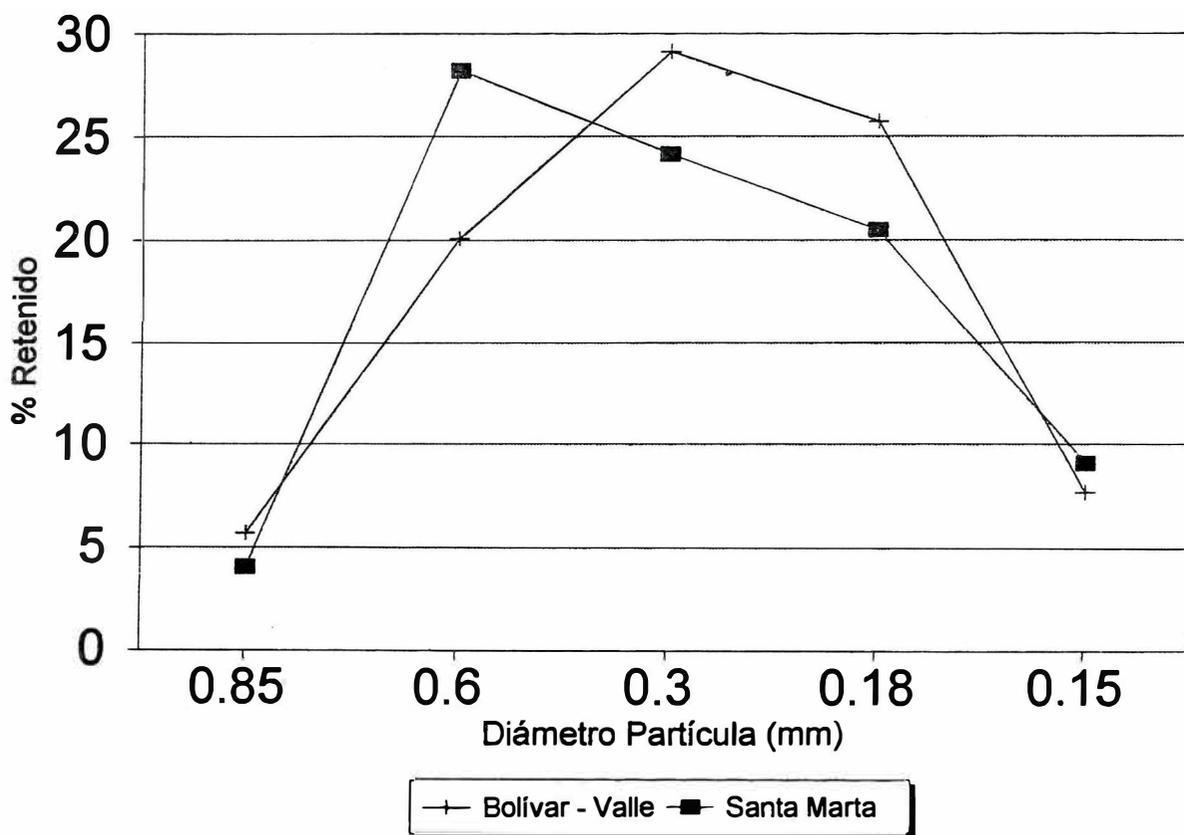
Malla #	Diámetro Part. (mm)	Muestra (g)	% Ret.	% Acum.	% Paso	% $MgCO_3$
+20	0,85	17	5,69	5,69	94,31	90,10
+30	0,60	60	20,07	25,76	74,24	89,18
+50	0,30	87	29,10	54,86	45,14	89,60
+80	0,18	77	25,75	80,61	19,39	87,35
+100	0,15	23	7,69	88,30	11,70	85,72
FONDO		35	11,71	100,01	-----	81,03
TOTAL		299	100,01			

**TABLA 7. ANALISIS GRANULOMETRICO COMPLEMENTARIO MAGNESITAS SANTA MARTA**

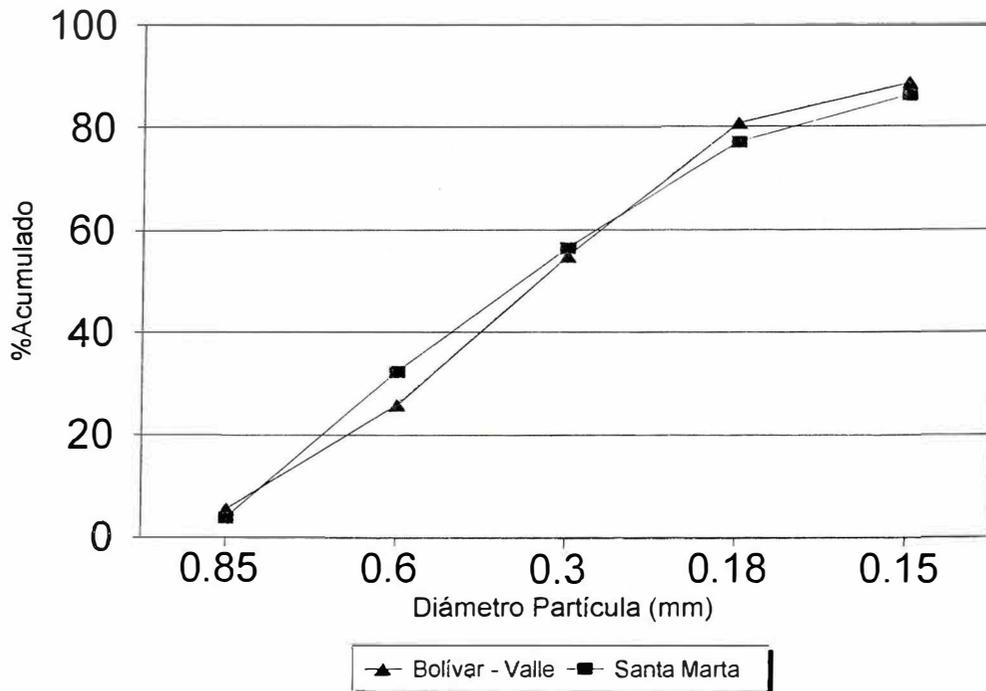
Malla #	Diámetro Part. (mm)	Muestra (g)	% Ret.	% Acum.	% Paso	% $MgCO_3$
+20	0,85	12	4,03	4,03	95,97	87,70
+30	0,60	84	28,19	32,22	67,78	87,70
+50	0,30	72	24,16	56,38	43,62	83,45
+80	0,18	61	20,47	76,85	23,15	77,50
+100	0,15	27	9,06	85,91	14,09	73,20
FONDO		42	14,09	100	-----	72,36
TOTAL		298	100			

En las tablas 6 y 7 se observa para las magnesitas de Bolívar - Valle y Santa Marta que las fracciones contenidas en las mallas 20, 30, 50 y 80 presentan los mayores porcentajes de retención y los mayores contenidos de  $MgCO_3$ .

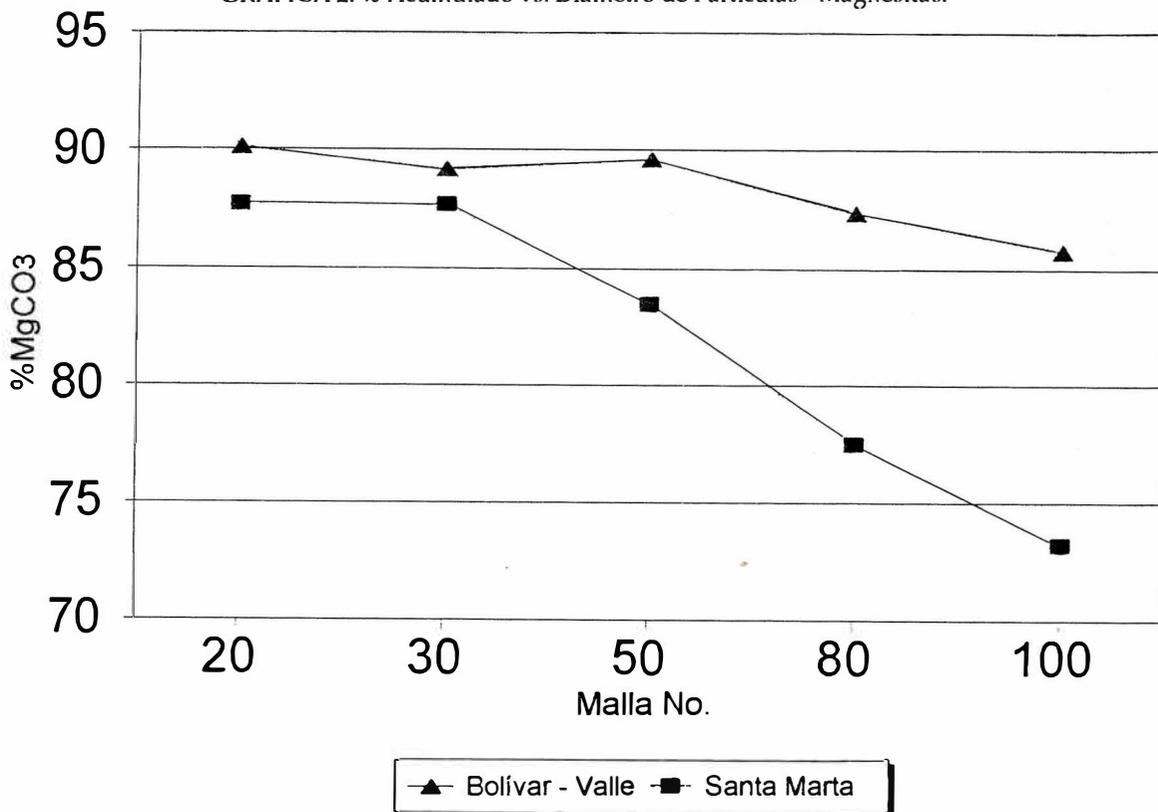
Las gráficas 1 (%Retenido vs. Diámetro Partícula mm), 2 (% Acumulado vs. Diámetro Partícula mm) y 3 (% $MgCO_3$  vs. No. Malla) muestran el comportamiento de cada uno de los minerales ; con base en los resultados obtenidos en el análisis granulométrico se puede inferir que las mallas 20, 30, 50 y 80 presentaron las mejores características, por lo tanto se consideraron para realizar el estudio de reactividad.



GRAFICA 1. % Retenido vs. Diámetro de Partícula - Magnesitas



GRAFICA 2. % Acumulado vs. Diámetro de Partículas - Magnesitas.



GRAFICA 3. % MgCO<sub>3</sub> vs. Número de Malla - Magnesitas.

### 3.4. ESTUDIO DE REACTIVIDAD.

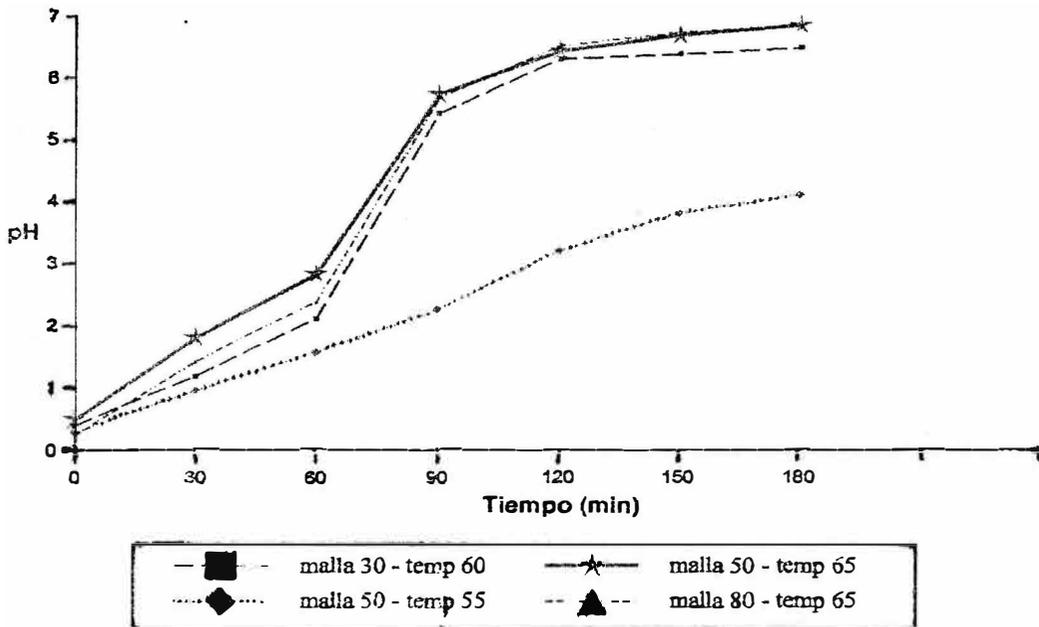
El objetivo principal de este estudio es determinar el comportamiento de los dos minerales considerados a diferentes mallas, para lograr establecer el tiempo de reacción en cada caso. Con esto se buscó además limitar el número de variables que intervendrían posteriormente en el diseño experimental. Se realizaron nueve ensayos con el objeto de establecer el tiempo de reacción; las condiciones y los resultados de estos ensayos se aprecian en las tablas 8 y 9 y el comportamiento se puede ver en las gráficas 4 y 5.

**TABLA 8. ESTUDIO DE REACTIVIDAD MAGNESITAS BOLIVAR - VALLE. TIEMPO (MIN) - PH**

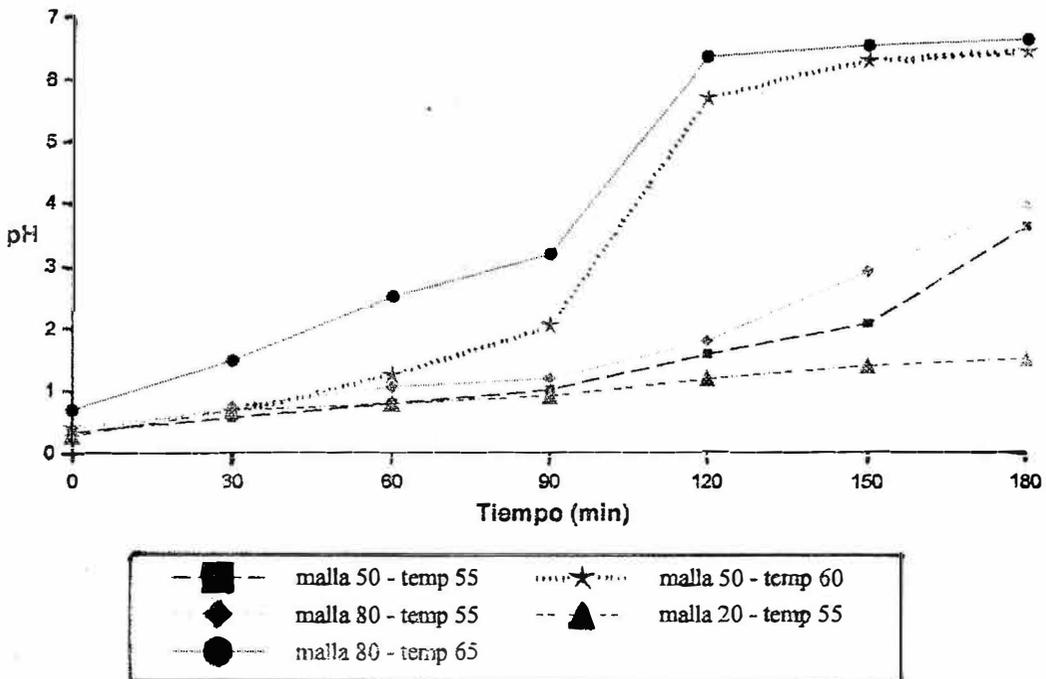
Ensayo No.	1	2	3	4
Tiempo (min)	pH T = 60°C Malla = 30 [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 7.5%]	pH T = 65°C Malla = 50 [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5%]	pH T = 55°C Malla = 50 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10%	pH T = 65°C Malla = 80 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10% .
0	0,40	0,50	0,30	0,25
30	1,20	1,80	0,97	1,43
60	2,11	2,82	1,58	2,38
90	5,40	5,70	2,25	5,65
120	6,27	6,40	3,20	6,50
150	6,35	6,65	3,80	6,70
180	6,45	6,80	4,10	6,80

**TABLA 9. ESTUDIO DE REACTIVIDAD MAGNESITAS SANTA MARTA. TIEMPO (MIN) - PH**

Ensayo No.	5	6	7	8	9
Tiempo (min)	T = 55°C Malla = 50 [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10 %]	T = 60°C Malla = 50 [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10 %]	T = 55°C Malla = 80 [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 13 %]	T = 55°C Malla = 20 [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 13 %]	T = 65°C Malla = 80 [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 7%]
0	0,32	0,39	0,27	0,26	0,68
30	0,56	0,65	0,74	0,68	1,48
60	0,80	1,25	1,06	0,80	2,53
90	1,01	2,04	1,20	0,92	3,20
120	1,59	5,70	1,80	1,20	6,35
150	2,07	6,27	2,90	1,40	6,52
180	3,60	6,40	3,95	1,50	6,60



GRAFICA 4. Variación de pH con respecto al tiempo Magnesitas Bolívar - Valle.



GRAFICA 5. Variación de pH con respecto al tiempo Magnesitas Santa Marta.

Los ensayos 1, 2, y 4 para la magnesita de Bolívar reportaron los mejores resultados, es decir se logra la neutralización de la reacción en un tiempo inferior a los demás ensayos; sin embargo, el ensayo 1 permite trabajar a tamaños de partícula mayores (malla 30) y temperatura inferior (60°C) en comparación con los ensayos 2 y 4 los cuales trabajan a mayor temperatura y menor tamaño de partícula. Como se expresó anteriormente, las condiciones de operación del ensayo 1 son más convenientes por costos de operación del proceso. El ensayo 6 reportó las mejores condiciones de acuerdo con los criterios anteriores para la magnesita de Santa Marta.

Como conclusión de esta preexperimentación, se puede decir que para los dos tipos de magnesita es posible obtener la sal ( $MgSO_4$ ) por lixiviación, variando la temperatura de reacción, el % de ácido sulfúrico y la malla de liberación; sin embargo, los ensayos permitieron determinar las zonas de mejor respuesta, las cuales se muestran a continuación para cada mineral.

Mineral	Temp. de reacción	[ $H_2SO_4$ en %]	Malla(#)Serie U.S.Std.
Santa Marta	60°C	10%	50
Bolivalle	60°C	7,5%	30

Estas condiciones se obtuvieron después de efectuar un rastreo de temperatura, %  $H_2SO_4$  y número de malla para cada mineral.

Como se observó, a pesar de que los dos minerales poseen un contenido similar de  $MgCO_3$ , en ellas, la concentración de  $H_2SO_4$  y el número de malla varía; es menor para el mineral de Bolívar - Valle que para el mineral de Santa Marta.

Una de las causas que justifica este hecho, es el contenido y el porcentaje de impurezas debido al diferente origen de tipo geológico.

#### 4. DISEÑO EXPERIMENTAL.

Esta sección está encaminada a la consecución de las mejores condiciones para la obtención de sulfato de magnesio mediante técnicas de diseño de experimentos que conllevan a su vez a determinar las mejores variables a utilizar en el diseño de los diferentes equipos inherentes al proceso.

##### 4.1. DEFINICION DE VARIABLES.

Las variables que intervienen en este diseño experimental son:

**TABLA 10. DEFINICION VARIABLES DE LIXIVIACION DE MAGNESITAS**

Variable	Tipo	Clasificación	Denominación
% Recup. MgO	Dependiente	Respuesta	Y (1 y 2)
Temperatura	Independiente	Variable	X <sub>1</sub>
Tiempo de reacción	Independiente	Constante	-----
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en %]	Independiente	Variable	X <sub>2</sub>
Vel. de agitación	Independiente	Constante	-----
Relación S/L	Independiente	Constante	-----
pH	Dependiente	Constante	-----
Tamaño partícula	Independiente	Variable	X <sub>3</sub>

#### 4.2. FORMULACION DE HIPOTESIS.

Como una manera de confrontar los resultados numéricos del diseño experimental y poder sacar conclusiones se tomaron dos hipótesis.

La hipótesis nula (H<sub>0</sub>) : Se acepta cuando F<sup>6</sup> (calculado por el método de Yates) sea menor que el Ft (tabulado) F<Ft y se interpreta: las variables (tamaño de partícula, temperatura y concentración de ácido) y/o sus interacciones no son significativas y no afectan la variable de respuesta con un 95% de confiabilidad.

La hipótesis alterna (H<sub>1</sub>): Se acepta cuando F>Ft y se interpreta: las variables (tamaño de partícula, temperatura y concentración de ácido) y/o sus interacciones son significativas y afectan la variable de respuesta con un 95% de confiabilidad (COCHRAN, 1964).

#### 4.3. DESARROLLO DEL DISEÑO EXPERIMENTAL.

La experimentación se desarrolló realizando ensayos con sus respectivos duplicados, en los cuales se tomaron en cuenta las variables que en la etapa de preexperimentación demostraron ser las más significativas en la extracción del magnesio. Se tomaron valores cercanos a los obtenidos en el estudio de reactividad para poder medir su significancia y la de sus interacciones; inicialmente se diseñó y realizó el modelo para la magnesita de Bolívar y posteriormente para la de Santa Marta.

En esta primera etapa se pretende mediante la organización del diseño de experimentos, encontrar las variables que más influyen sobre el porcentaje de magnesio extraído.

Uno de los tipos de diseño de experimentos más utilizados debido al menor número de experiencias y a la mayor información que suministra, son los del tipo (2<sup>K</sup>), en el cual 2 significa que se trabaja cada variable en dos niveles y K significa el número de variables a controlar, en este caso 3.

Por lo tanto dan ocho experimentaciones en cada caso organizadas de la siguiente manera:

<sup>6</sup> F corresponde a la distribución de Fisher.

TABLA 11. MATRIZ DISEÑO EXPERIMENTAL MAGNESITAS BOLIVAR - VALLE

Ensayo	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Temp. ° C (X <sub>1</sub> )	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en %] (X <sub>2</sub> )	Tamaño Part. (X <sub>3</sub> )
1	-	-	-	55	5	10
a	+	-	-	65	5	10
b	-	+	-	55	10	10
ab	+	+	-	65	10	10
c	-	-	+	55	5	50
ac	+	-	+	65	5	50
bc	-	+	+	55	10	50
abc	+	+	+	65	10	50
0				60	7,5	30

Nota: -, + significan los niveles de cada variable; (-), en el valor inferior y (+), en el nivel superior.

Los rangos de trabajo se obtuvieron a partir de las mejores condiciones encontradas en la preexperimentación alrededor de los puntos centrales o valores óptimos obtenidos en esta parte (Nivel 0). Los ensayos se realizaron al azar y los resultados se presentan a continuación en la Tabla 12.

TABLA 12. RESULTADOS DISEÑO EXPERIMENTAL LIXIVIACION MAGNESITAS BOLIVAR - VALLE

Número Ensayo	Temp. °C	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] %	Malla #	pH Final	% Res. Insol.	% Res. Ac. Insol.	% MgO Ext.	Ensayo
1	65	10	50	6,05	9,21	49,85	95,56	abc
2	55	5	10	2,10	12,56	32,60	91,05	1
3	60	7,5	30	5,82	9,86	38,55	93,70	0
4	65	5	10	3,60	9,25	32,25	93,46	a
5	60	7,5	30	5,94	11,39	40,00	92,89	0
6	55	10	10	2,09	9,65	38,20	93,83	b
7	60	7,5	30	5,20	9,73	44,50	94,55	0
8	55	5	50	2,60	9,26	49,50	95,39	c
9	60	7,5	30	5,99	10,16	38,85	93,56	0
10	55	10	50	3,03	9,68	46,00	94,95	bc
11	60	7,5	30	5,95	9,74	40,25	94,06	0
12	65	5	50	6,05	9,67	43,09	94,48	ac
13	65	10	10	2,77	10,06	40,70	93,62	ab
14	55	5	10	2,10	11,33	33,80	91,55	1
15	55	10	50	3,20	9,22	47,00	95,19	bc
16	65	10	50	5,80	9,76	45,10	94,67	abc
17	65	5	10	3,70	9,92	33,10	93,04	a
18	55	10	10	2,27	10,30	41,85	93,67	b
19	55	5	50	2,20	11,93	40,30	92,40	c
20	65	5	50	5,80	9,50	45,70	94,76	ac
21	65	10	10	2,80	9,14	3,35	93,72	ab

Tiempo de reacción = 2 horas

Velocidad de agitación = 350 R.P.M.

En la Tabla 13 se presentan los resultados organizados según la matriz de experimentación.

**TABLA 13. MATRIZ EXPERIMENTACION RESULTADOS MAGNESITAS BOLIVAR - VALLE**

Ensayo	Variables			Variable Respuesta. (% MgO Ext.)		Valor Promedio $\bar{Y}$
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	
1	-	-	-	91,05	91,55	91,30
a	+	-	-	93,46	93,04	93,25
b	-	+	-	93,83	93,67	93,75
ab	+	+	-	93,62	93,72	93,67
c	-	-	+	95,39	92,40	93,90
ac	+	-	+	94,48	94,76	94,62
bc	-	+	+	94,95	95,19	95,07
abc	+	+	+	94,67	95,56	95,12

Con base en los resultados de la Tabla 13 se procedió a realizar el análisis de varianza para cada grupo de ensayos por dos métodos diferentes, (análisis factorial y Yates) encontrándose resultados iguales.

Los cálculos para realizar el ANAVA se muestran a continuación; los resultados y conclusiones de estos análisis se encuentran en las tablas 14 y 15.

Cálculo Factor Corrección:

$$C = G^2 / 16 = 140876,36$$

$$S.C \text{ factores} = \frac{(COLEFE)^2}{R \cdot 2^K}$$

$$16 = 2^K R$$

Donde:

K = Número de variables

S.C = Suma de Cuadrados

R = Réplicas = 2

COLEFE = Columna Efecto

TABLA 14. DISEÑO EXPERIMENTAL LIXIVIACION MAGNESITAS BOLIVAR - VALLE

ENSAYO	$Y_1$	$Y_2$	$\bar{Y}$	TRATM.	COL 1	COL 2	COLUMNA EFECTO	SUMA DE CUADRADOS	$Y_1^2$	$Y_2^2$
1	91,05	91,55	91,3	182,6	369,1	743,94	1501,34		8290,1	8381,4
a	93,46	93,04	93,25	186,5	374,84	757,4	5,28	1,74	8734,77	8656,44
b	93,83	93,67	93,75	187,5	377,03	3,74	9,08	5,15	8804,07	8774,07
ab	93,62	93,72	93,67	187,34	380,37	1,54	-5,42	1,84	8764,7	8783,44
c	95,39	92,4	93,9	187,79	3,9	5,74	13,46	11,32	9099,25	8537,8
ac	94,48	94,76	94,62	189,24	-0,16	3,34	-2,2	0,3	8926,47	8979,46
bc	94,95	95,19	95,07	190,14	1,45	-4,06	-2,4	0,36	9015,5	9061,14
abc	94,67	95,56	95,12	190,23	0,09	-1,36	2,7	0,46	8962,41	9131,71
	751,45	749,89	1501,34						70597,27	70305,46

Cálculo suma cuadrados del total =  $S_c = (Y_1^2 + \dots + Y_2^2) - C = 26,37$

Cálculo suma cuadrado de los tratamientos =  $(\text{sum}(t_1^2 / 2) - C = 21,18$

Cálculo suma cuadrados de los bloques =  $S_{c\ bl} = ((B_1^2 + B_2^2) / 8) - C = 0,15$

Cálculo suma cuadrados del error =  $S_{c\ err} = S_{c\ tot} - S_{c\ trat} - S_{c\ bl} = 26,37 - 21,18 - 0,15 = 5,04$

**TABLA 15. ANAVA MAGNESITAS BOLIVAR - VALLE**

	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado Medio	F calculado	F tabulado	
					0,05	0,01
Bloques	0,15	1	0,15			
Tratamientos	21,17	7	3,02			
a	1,74	1	1,74	2,42	5,59	12,25
b	5,15	1	5,15	7,15*	5,59	12,25
ab	1,84	1	1,84	2,56	5,59	12,25
c	11,32	1	11,32	15,72**	5,59	12,25
ac	0,30	1	0,30	0,42	5,59	12,25
bc	0,36	1	0,36	0,50	5,59	12,25
abc	0,46	1	0,46	0,64	5,59	12,25
ERROR	5,02	7	0,72			
TOTAL	26,34	15				

Para que la variable o su interacción sea representativa, se debe cumplir que el F calculado sea mayor al F tabulado encontrado en tablas con el número de grados de libertad del error y del tratamiento; por lo tanto los tratamientos que contienen asterisco (\*) son significativos en un 95% y doble asterisco (\*\*) en un 99%.

De acuerdo con lo anterior, las variables más representativas son b (concentración de ácido sulfúrico) y c (#malla) lo cual se puede observar en los resultados de la Tabla 13, ya que al aumentar la concentración del 5% al 10% se produjo un aumento de la respuesta del 91.30% (Ensayo1) a 93.75% (Ensayo b) estando X<sub>1</sub>, X<sub>3</sub> en el nivel inferior y del 94.62% (Ensayo ac) al 95.12% (Ensayo abc) con X<sub>1</sub>, X<sub>3</sub> en el nivel superior.

Estos incrementos en la respuesta no son tan significativos, como los que se obtienen con la disminución en el número de malla del #10 al #50. Es así como cuando  $X_1, X_2$  están en el nivel inferior la respuesta cambia del 91.30% (Ensayo 1) al 93.90% (Ensayo c) y cuando  $X_1, X_2$  están en el nivel superior la respuesta cambia del 93.67% (Ensayo ab) al 95.12% (Ensayo abc).

De este análisis se concluye lo siguiente:

Teniendo en cuenta que la temperatura, según el ANAVA es el parámetro que presenta menor influencia en la variable de respuesta, en la etapa de optimización se decidió mantenerla constante. Se trabajó en el valor superior (65°C), ya que en este nivel se encontraron los mejores valores de respuesta.

La optimización se va a efectuar únicamente con dos variables (concentración de ácido sulfúrico y número de malla).

### 4.3.1. Optimización Diseño Experimental, Magnesitas Bolívar - Valle

Después de conocer que las variables que más afectan el proceso de lixiviación son la concentración de  $H_2SO_4$  y el tamaño de partícula, se procedió a determinar los valores óptimos de cada una de ellas por diferentes métodos. Se seleccionó el modelo rotacional central compuesto, por ser el más adecuado para manejar los datos; este modelo se basa en la determinación de otros ensayos, mediante los puntos estrella ( $\infty$ ), dados por la relación  $2^{(k/4)}$ , para las variables que se van a optimizar  $K = 2$  por lo consiguiente  $\infty \approx 1,4142$ , la matriz experimental y los niveles de las variables quedaron de acuerdo con el análisis de varianza, estructurado de la siguiente forma:

TABLA 16. MATRIZ OPTIMIZACION MAGNESITAS BOLIVAR - VALLE. [T = 65°C (CTE)]

Ensayo	Variable		[% $H_2SO_4$ ] $X_1$	Tamaño Part. $X_2$
	$X_1$	$X_2$		
1	-	-	5	10
a	+	-	10	10
b	-	+	5	50
ab	+	+	10	50
	$\infty$	0	11	30
	$-\infty$	0	4	30
	0	$\infty$	7,5	60
	0	$-\infty$	7,5	4
	0	0	7,5	30
	0	0	7,5	30
	0	0	7,5	30
	0	0	7,5	30
	0	0	7,5	30

Los resultados de estos ensayos realizados al azar se presentan en la Tabla 17.

**TABLA 17. RESULTADOS OPTIMIZACION MAGNESITAS BOLIVAR - VALLE**

Ensayo #	Temp. °C	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] %	Malla #	pH	%Residuo Insol.	%Residuo Ac. Insol.	%MgO Ext.
1	65	5	10	2,60	11,80	34,50	92,47
2	65	7,5	30	6,00	10,89	26,15	92,20
3	65	4	30	6,41	9,53	26,70	93,26
4	65	5	50	6,43	10,61	26,65	92,16
5	65	10	50	6,32	9,86	29,50	93,37
6	65	11	30	6,39	9,31	30,60	93,06
7	65	7,5	30	6,30	9,38	29,56	93,64
8	65	10	10	6,12	10,46	28,60	92,40
9	65	7,5	30	6,30	10,74	27,55	92,15
10	65	7,5	60	6,20	10,70	36,50	93,43
11	65	7,5	30	6,34	10,56	28,15	92,59
12	65	10	10	5,90	11,50	31,65	92,44
13	65	7,5	30	6,50	10,55	25,95	92,96
14	65	7,5	4	1,25	26,43	43,20	74,09
15	65	11	30	6,40	10,31	27,00	92,67
16	65	10	50	6,30	10,41	30,30	93,46
17	65	5	50	6,50	10,29	25,25	93,03
18	65	4	30	6,40	9,35	29,65	93,67
19	65	5	10	2,50	13,22	27,75	91,00
20	65	7,5	60	6,41	10,65	38,65	94,08
21	65	7,5	4	1,53	22,70	34,95	75,63

TABLA 18. MATRIZ OPTIMIZACION RESULTADOS MAGNESITAS BOLIVAR - VALLE. [T = 65°C]

Ensayo	Variables		Variables Respuestas (% MgO Ext.)		Valor Promedio $\bar{Y}$
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>1</sub>	
1	-	-	92,47	91,00	91,74
a	+	-	92,44	92,40	92,42
b	-	+	92,16	93,03	92,60
ab	+	+	93,37	93,46	93,42
	∞	0	93,06	92,67	92,87
	-∞	0	93,26	93,67	93,47
	0	∞	93,43	94,08	93,76
	0	-∞	74,09	75,63	74,86
	0	0	92,20		
	0	0	93,64		
	0	0	92,15		
	0	0	92,59		
	0	0	92,96		

Después de obtener los resultados se procedió a plantear el modelo de primer orden de la siguiente forma:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2$$

Para obtener cada uno de los coeficientes ( $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ) se utilizó el método Doolittle (8), para el cual hay que resolver el siguiente sistema:

			$\Sigma XY$
4	∅	∅	370,18
∅	4	∅	1,50
∅	∅	4	1,86

De donde:

$$b_0 = \frac{370,18}{4} = 92,545$$

$$b_1 = \frac{1,5}{4} = 0,375$$

$$b_2 = \frac{1,86}{4} = 0,465$$

Con estas constantes, el modelo lineal que se propone es el siguiente:

$$Y = 92,545 + 0,375X_1 + 0,465X_2$$

Para observar si el modelo se ajusta o no a un comportamiento lineal de los ensayos encontrados a nivel experimental, hay que efectuar un análisis de varianza:

TABLA 19. ANAVA MODELO LINEAL

Fuente	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado Medio
Suma bruta de cuadrados	34259,7404	4	
Debida a $b_0$	34258,3081	1	34258,3081
Debida a $b_1$	0,5625	1	0,5625
Debida a $b_2$	0,8649	1	0,8649
Residual	0,0049	1	0,0049
Desajuste	-1,45895	-7	0,2084
Error	1,46385	8	0,1830

TABLA 20. COMPROBACION MODELO LINEAL

X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y calc.	Y exp.
-1	-1	91,71	91,74
+1	-1	92,46	92,42
-1	+1	92,64	92,60
+1	+1	93,39	93,42
1,4142	∅	93,08	92,87
-1,4142	∅	92,01	93,47
∅	1,4142	93,20	93,76
∅	1,4142	91,89	74,86

Cálculo del Cuadrado del Coeficiente de Determinación Múltiple R<sup>2</sup>

$$R^2 = \frac{\text{SC asociados a los } b_1}{\text{Suma Bruta de Cuadrados}} * 100 = \frac{34259,7355}{34259,7404} * 100 \quad R^2 = 99,99\%$$

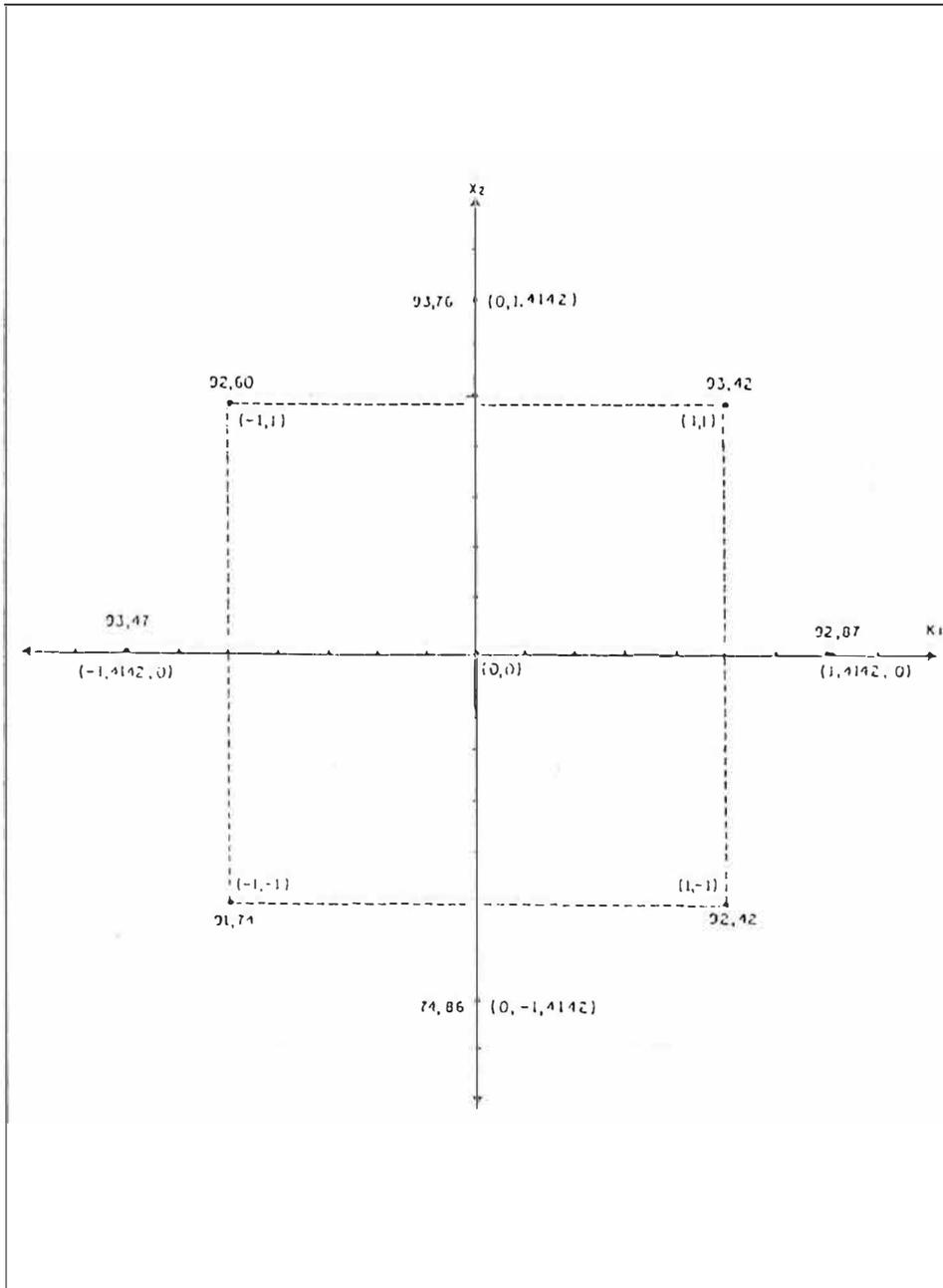
Lo cual quiere decir que la ecuación encontrada explica el 99,99% de variación de los datos con respecto al modelo, sin tener en cuenta los puntos estrella.

Para este caso se trató de encontrar un modelo lineal que cubriera todo el rango de experimentación (-1,4142 a 1,4142) sin mucho éxito, ya que éste método no permitió descartar el ensayo (∅ - 1,4142), el cual está muy alejado del valor promedio encontrado para los demás ensayos.

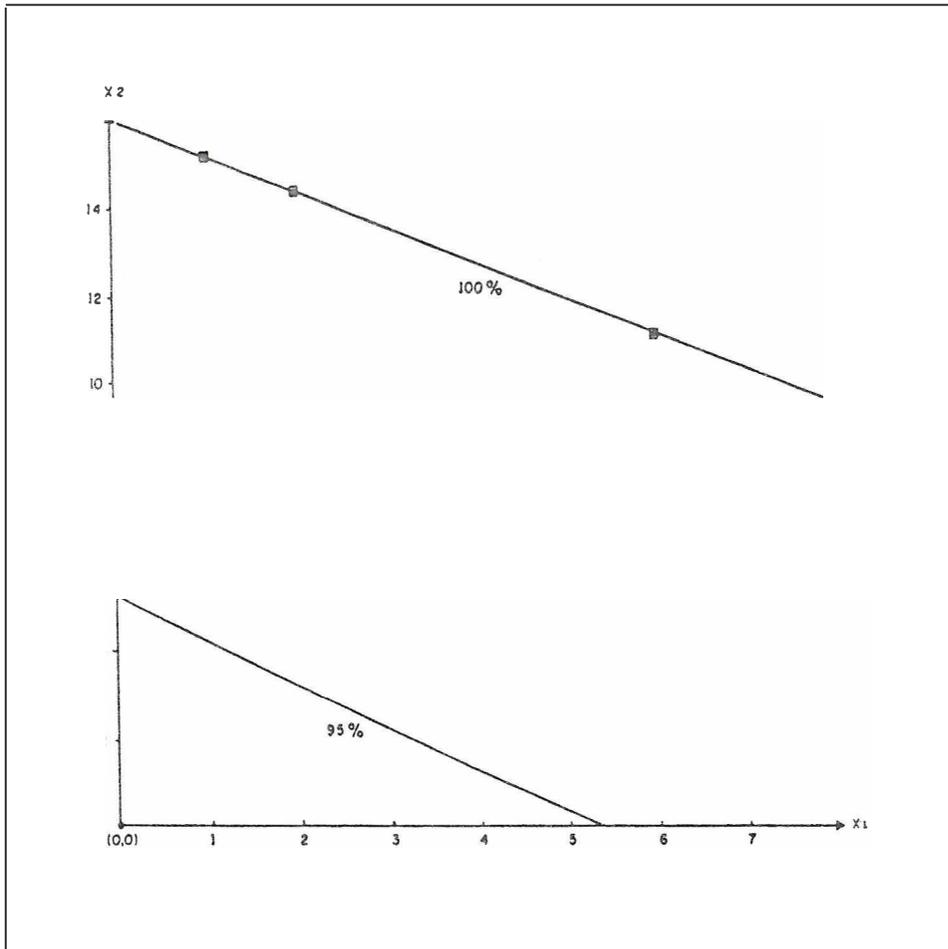
Como conclusión, del análisis de varianza se puede observar que al ser el cuadrado medio de la falta de ajuste muy cercano al del error experimental, la desviación de un comportamiento lineal es muy poca, y es poco probable que se correlacione con modelos de orden superior.

Con el fin de encontrar los mejores valores de respuesta para el tratamiento con la magnésita de Bolívar - Valle, se procedió a ubicar la zona del cuadrante en donde era más probable encontrar estos resultados.

A continuación se presenta la Gráfica 6, en la que se puede observar que el promedio de respuestas es ligeramente mayor para el primer cuadrante que para los demás; para comprobarlo se procedió a tomar el modelo matemático y a partir de él encontrar la zona con porcentaje de recuperación por encima del 95%, como se puede ver en la Gráfica 7.

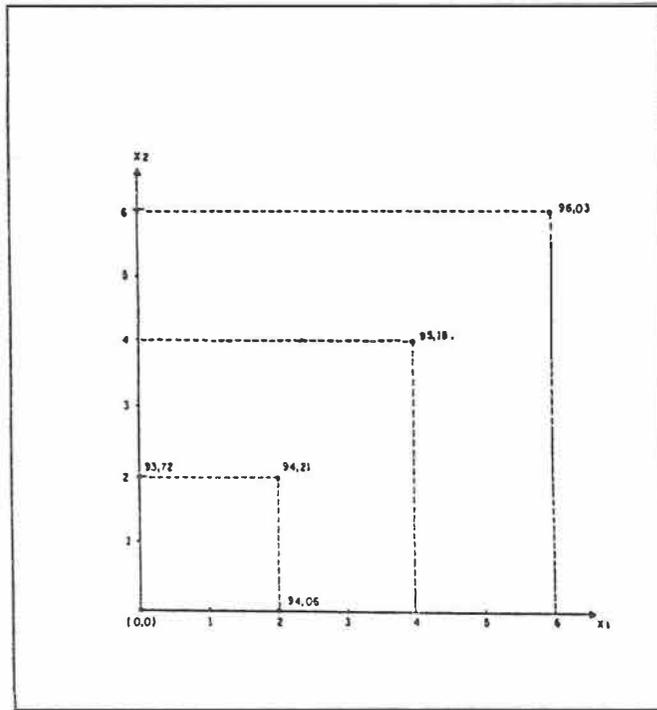


GRAFICA 6. Representación gráfica de los Resultados Optimización Magnesitas Bolívar-Valle



GRAFICA 7. Superficie de Respuesta Magnesitas Bolívar-Valle, Cuadrante I

Según el método estadístico hay una zona bastante amplia en donde es posible encontrar porcentajes de recuperación mayores que los hasta aquí reportados, por lo que se decidió utilizar el método gráfico simplex para determinar esta región óptima, partiendo del punto central para el primer cuadrante, y a su vez comprobar en éste el modelo lineal encontrado para el primer rango de trabajo.



GRAFICA 8. Representación Gráfica de los Resultados por el Método SIMPLEX  
Magnesitas Bolívar - Valle

Se tomó la base del triángulo equilátero con un lado equivalente a 2, con el fin de explorar una región más amplia.

Los nuevos ensayos corresponden a las coordenadas

Ensayo	X1	X2	Y1	Y2	Y
	∅	∅			
1	∅	2	93,85	93,59	93,72
2	2	∅	94,15	93,97	94,06
3	2	2	94,21		94,21

De acuerdo con los resultados anteriormente expuestos, no se pudieron encontrar porcentajes de recuperación mayores al 94%, por lo que se decidió explorar en regiones más alejadas (4,4); (6,6)

4	4	4	95,28	95,01	95,15
5	6	6	96,15	95,91	96,03

Como se necesita un mayor consumo de ácido y moler más finamente para obtener porcentajes de recuperación mayores, se decidió primero confrontar los resultados obtenidos con el modelo lineal que se encontró anteriormente, con el fin de observar el comportamiento de esta ecuación en zonas alejadas del rango inicial para el cual fué determinado.

Estos valores se relacionan a continuación:

**TABLA 21. COMPROBACION MODELO DE OPTIMIZACION**

Ensayo	Y exp.	Y calc.
1	93,72	93,48
2	94,06	93,30
3	94,21	94,23
4	95,15	95,91
5	96,03	97,59

Y exp. = Valor de respuesta encontrada a nivel experimental.

Y calc. = Valor de respuesta determinado por el primer modelo lineal.

Como se observa en la tabla anterior, se pierde un poco la correlación con la ecuación previamente encontrada, por lo que se decidió plantear un nuevo modelo lineal con los resultados obtenidos:

**TABLA 22. ENSAYOS NUEVO MODELO LINEAL**

X <sub>0</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	$\bar{Y}$	X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>
1	0	2	93,85	93,59	93,72	0	4	0
1	2	0	94,15	93,97	94,06	4	0	0
1	4	4	95,28	95,01	95,15	16	16	16
1	6	6	96,15	95,91	96,03	36	36	36
$\Sigma 4$	$\Sigma 12$	$\Sigma 12$				$\Sigma 56$	$\Sigma 56$	$\Sigma 52$

El procedimiento se presenta a continuación

1. Planteamiento de las ecuaciones:

$$\sum X_0 X_0 + \sum X_0 X_1 + \sum X_0 X_2 = \sum X_0 Y$$

$$\sum X_1 X_0 + \sum X_1 X_1 + \sum X_1 X_2 = \sum X_1 Y$$

$$\sum X_2 X_0 + \sum X_2 X_1 + \sum X_2 X_2 = \sum X_2 Y$$

2. Reemplazando los valores correspondientes, se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones:

$$4b_0 + 12b_1 + 12b_2 = 378,96$$

$$12b_0 + 56b_1 + 52b_2 = 1144,90$$

$$12b_0 + 52b_1 + 56b_2 = 1144,22$$

3. Al resolver el sistema se tiene el siguiente modelo lineal:

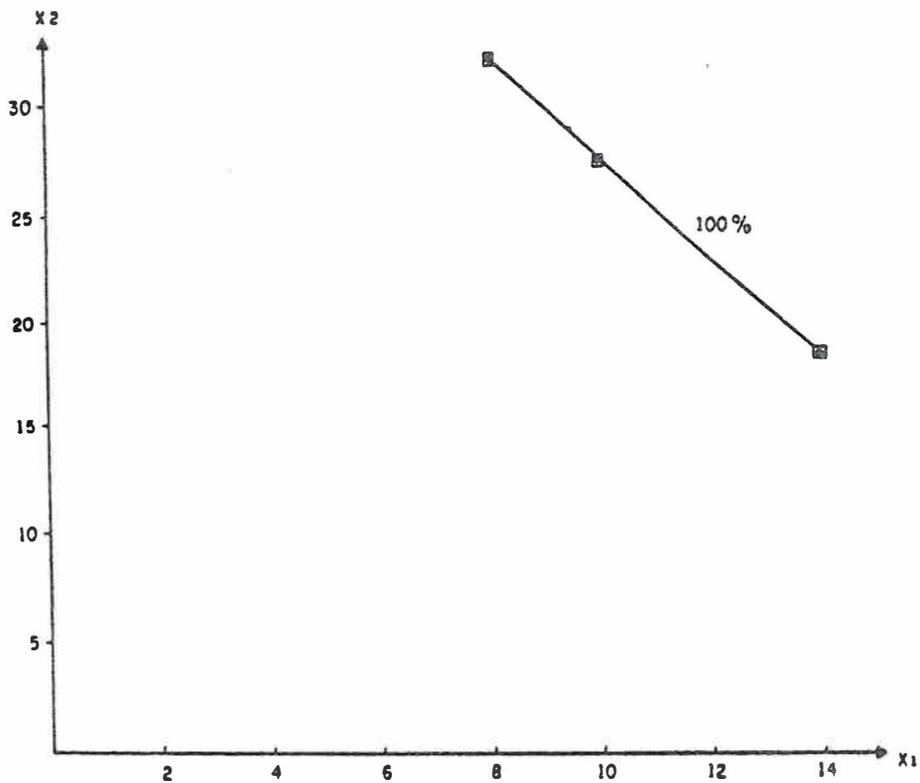
$$Y = 93,4602 + 0,2982 X_1 + 0,1284 X_2$$

Con un coeficiente de determinación de 99,74% para el rango : (Ver Gráfica 9)

$$2 < X_1 < 6$$

$$2 < X_2 < 6$$

Para los ensayos efectuados en la parte de optimización, la ecuación más adecuada es la planteada anteriormente, por lo que con este nuevo modelo se obtiene la siguiente superficie para un valor de respuesta del 100 %:



GRAFICA 9. Representación gráfica de la Superficie de Respuesta 2o. Modelo Lineal Magnesitas Bolívar - Valle

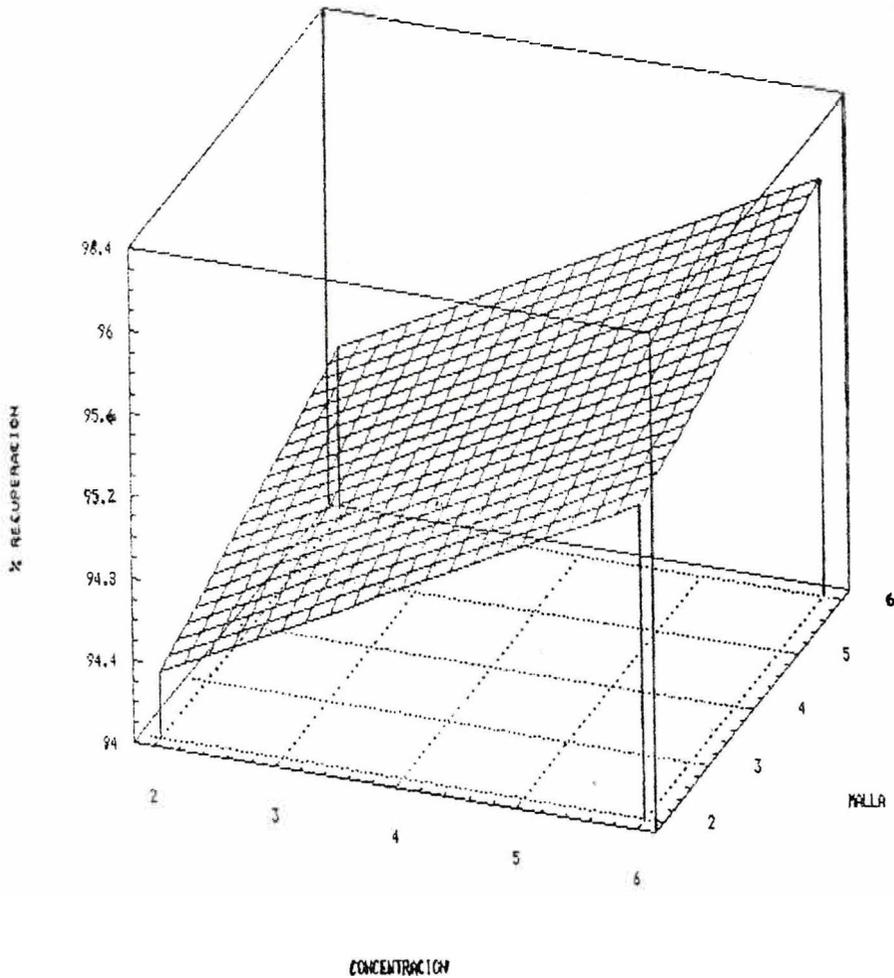
Con esta nueva superficie encontrada a nivel teórico, se decidió efectuar ensayos para observar y analizar el comportamiento con lo real. La discusión de estas gráficas se presenta a continuación.

**Discusión Superficie de Respuesta Bolívar.** El modelo matemático de las respuestas en la reacción de lixiviación de la magnesita de Bolívar - Valle no suministra una explicación del mecanismo del proceso, pero es una descripción matemática muy aproximada del comportamiento de los datos obtenidos. Por lo tanto, la interpretación de este modelo de lixiviación requiere de un cuidadoso análisis, el cual puede ser desarrollado mediante la representación gráfica de los resultados en dos y tres dimensiones.

Las gráficas de respuestas individuales en dos dimensiones de (Y) contra diferentes variables de proceso ( $X_1, X_2 \dots X_n$ ) pueden detectar los efectos y las tendencias más importantes; sin embargo, las gráficas en tres dimensiones permiten la visualización de los efectos de las interacciones entre pares de variables del proceso sobre la variable de respuesta. Esto facilita el establecimiento de correlaciones dinámicas entre varios factores y la identificación de la ruta para la optimización del proceso.

La Gráfica 10 muestra una representación típica en tres dimensiones de la superficie de respuesta estimada para la lixiviación de la magnesita de Bolívar - Valle; esto es, el porcentaje de MgO extraído en función de la concentración de ácido sulfúrico y el tamaño de partícula (número de malla), para

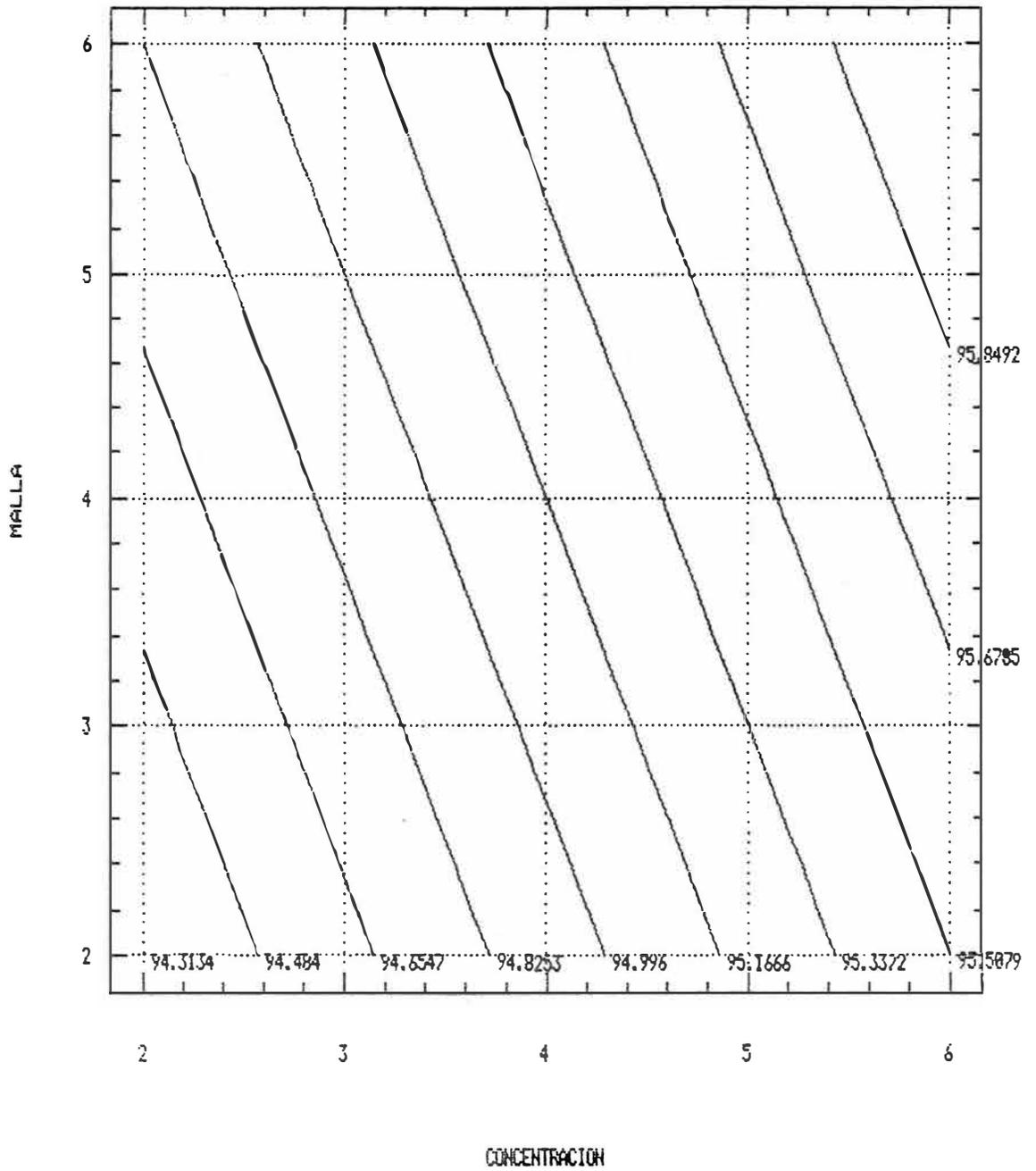
valores constantes de temperatura, velocidad de agitación y tiempo de reacción. La Gráfica 10 confirma la evidencia de la naturaleza planar de la superficie de respuesta y muestra un efecto de interacción importante entre la concentración de ácido y el tamaño de partícula, ya que el incremento en los niveles de estas dos variables de 2,2 a 6,6 aumenta el porcentaje de MgO extraído desde 94,35 hasta 95,85 % dentro de la región considerada en este estudio. Aparentemente la cinética y el equilibrio de la extracción de MgO se ven favorecidos al incrementar los niveles de las variables, ya que por una parte se aumenta el área superficial de las partículas de  $MgCO_3$  al disminuir el tamaño de partícula y de otro lado se cuenta con suficiente cantidad de ácido sulfúrico para facilitar la disolución.



GRAFICA 10. Superficie de Respuesta Magnesitas Bolívar - Valle

La Gráfica 11, muestra un corte típico de la superficie de respuesta discutida anteriormente; aquí se observan las diferentes regiones en donde es posible obtener los porcentajes de extracción de MgO, señalados en este gráfico.

Las decisiones acerca de cuál región deberá ser seleccionada, dependen en general de las facilidades de operación con que se cuente y del estudio comparativo de costos del proceso.



GRAFICA 11. Corte de la Superficie de Respuesta Magnesitas Bolívar - Valle

De acuerdo con la forma de la línea recta, hay dos alternativas: Trabajar con valores bajos de concentración de ácido sulfúrico y un número de malla muy grande o trabajar con altas concentraciones de ácido y un número pequeño de malla. Se decidió trabajar con esta última alternativa, ya que con la primera el número de malla se salió de los límites de la serie Tyler. Los nuevos ensayos programados fueron los siguientes:

**TABLA 23. RESULTADOS DISEÑO EXPERIMENTAL**

[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] %	# MALLA	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	$\bar{Y}$
51,25	230	17,5	10	96,71	96,48	96,60
45,75	325	15,4	15	95,97	96,09	95,03

Con estos resultados se puede concluir que por más que se incremente el número de malla y la concentración de ácido sulfúrico, no es posible aumentar en forma apreciable el porcentaje de recuperación; por lo tanto no vale la pena consumir ácido en altos niveles de concentración y moler muy finamente, lo cual conlleva a altos consumos de energía, para obtener un incremento en la respuesta de sólo una décima. Cuando se llevan a cabo lixiviaciones con reacción química es muy difícil obtener rendimientos por encima del 95%, ya que la presencia de inertes que reaccionan con el disolvente pueden enmascarar la acción de éste sobre el soluto a extraer, porque se cierran a nivel interno de las partículas los canales (capilares, espacios vacíos) por los cuales el soluto se difunde hacia el disolvente. Desde este punto de vista, se puede concluir que para la magnesita de Bolivalle el rendimiento de la reacción es del 95 %; por lo tanto es satisfactorio a nivel experimental de laboratorio trabajar con el siguiente rango:  $2 < X_1 < 4$ ;  $2 < X_2 < 4$ , lo que equivale a decir que se recomienda trabajar en un rango de concentración de ácido sulfúrico entre 12,5 % y 17,5 % y un número de malla entre 70 y 100; con esto se asegura un bajo consumo de ácido y energía en la operación de molienda a una temperatura constante de 65°C.

Para la obtención del MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O a nivel de laboratorio, se procedió a realizar la purificación y la cristalización de la solución proveniente de la lixiviación bajo las condiciones encontradas anteriormente en el diseño experimental.

La purificación consistió esencialmente en eliminar el exceso de hierro proveniente de la etapa de lixiviación, mediante calentamiento de la solución a 60°C, durante 30 minutos, con lo cual se logró flocular gran parte del hierro a pesar de que su contenido no era muy alto pero sí sobrepasaba los requerimientos de la norma ICONTEC I 794; el hierro floculado fué filtrado y el licor que contenía el MgSO<sub>4</sub> fué sometido a evaporación controlada, con el objeto de obtener el MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O. Los cristales resultantes fueron caracterizados químicamente; los resultados se aprecian a continuación:

Magnesio (expresado como MgSO <sub>4</sub> ) .....	99,10%
Pérdidas por calcinación (contenido de agua) .....	50,75%
Materia insoluble en agua .....	0,06%
Hierro (expresado como Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) .....	0,04%

Aluminio (expresado como Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) .....	0,06%
Plomo (expresado como PbO) .....	0,01%
pH Solución (1:20) .....	6,20

Estos parámetros serán la base para definir los ensayos a nivel piloto.

#### 4.3.2. Optimización del Diseño Experimental, Magnesitas Santa Marta.

Para el diseño experimental de la magnesita de Santa Marta se procedió a hacer el mismo tratamiento matemático que para la de Bolívar (Valle) y los resultados se pueden observar a partir de la Tabla 24.

TABLA 24. MATRIZ DISEÑO EXPERIMENTAL MAGNESITAS SANTA MARTA

Ensayo	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Temp. ° C (X <sub>1</sub> )	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en %] (X <sub>2</sub> )	Tamaño Part. (X <sub>3</sub> )
1	-	-	-	55	7	20
a	+	-	-	65	7	20
b	-	+	-	55	13	20
ab	+	+	-	65	13	20
c	-	-	+	55	7	80
ac	+	-	+	65	7	80
bc	-	+	+	55	13	80
abc	+	+	+	65	13	80
0				60	10	50

Nota: -, + significan los niveles de cada variable; (-), en el valor inferior y (+), en el nivel superior.

**TABLA 25. RESULTADOS DISEÑO EXPERIMENTAL MAGNESITAS SANTA MARTA**

No. Ensayo	Temp. °C	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] %	Malla #	pH (2h)	R.A.I. (%)	% MgO Ext.	Ensayos
5	55	7	20	1,30	38,49	86,16	1
8	65	7	20	1,94	57,06	92,60	a
10	55	13	20	1,50	52,06	90,21	b
12	65	13	20	1,24	64,97	96,66	ab
2	55	7	80	1,94	39,64	80,59	c
13	65	7	80	6,40	41,32	81,13	ac
6	55	13	80	1,58	44,70	85,71	bc
3	65	13	80	2,66 3,10	48,26 48,10	87,33 87,60	abc
11	60	10	50	1,83	40,34	86,72	0
1	60	10	50	4,71 4,77	36,76 35,41	83,96 83,71	0
7	60	10	50	5,45	34,03	85,46	0
4	60	10	50	4,80	37,49	84,46	0
9	60	10	50	6,25	40,94	85,21	0
2	55	7	80	1,90	42,66	83,83	c
3	65	13	80	2,78	50,16	88,95	abc
5	55	7	20	1,24	48,84	90,21	1
6	55	13	80	1,46	48,30	83,02	bc
8	65	7	20	1,71	54,16	91,89	a
10	55	13,7	20	0,92	59,56	94,75	b
12	65	13,7	20	1,46	42,56	92,36	ab
13	65	7,26	80	3,09	63,84	92,72	ac
6	55	13,7	80	1,79	38,94	80,05	bc
3	65	13,7	80	5,80	41,02	81,40	abc
3	65	13,7	80	5,06	46,54	84,91	abc
6	55	13,7	80	1,74	38,98	80,05	bc
10	55	13,7	20	1,12	50,30	90,45	b
13	65	13,7	20	3,25	38,05	91,41	ab

En la Tabla 26 se presentan los resultados organizados según la matriz de experimentación.

**TABLA 26. MATRIZ EXPERIMENTACION RESULTADOS MAGNESITAS SANTA MARTA**

Ensayos	Variables			Variables Rta. % MgO Ext.	Variables de Rta. % MgO Ext.	Valor Promedio
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y
1	-	-	-	86,16	90,21	88,19
a	+	-	-	92,60	91,89	92,25
b	-	+	-	90,21	90,45	90,33
ab	+	+	-	91,41	92,36	91,89
c	-	-	+	80,59	83,83	82,21
ac	+	-	+	81,13	92,72	86,93
bc	-	+	+	85,71	83,02	84,37
abc	+	+	+	87,33	87,60	87,47

TABLA 27. DISEÑO EXPERIMENTAL LIXIVIACION MAGNESITAS SANTA MARTA

Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	$\bar{Y}$	TRAT. T	COL. 1	COL. 2	COL. EFECTO	Suma de cuadrados	Y <sub>1</sub> <sup>2</sup>	Y <sub>2</sub> <sup>2</sup>
86,16	90,21	88,19	176,37	360,86	725,29	1407,22		7423,55	8137,84
92,60	91,89	92,25	184,49	364,43	681,93	26,86	45,09	8574,76	8443,77
90,21	90,45	90,33	180,66	338,27	11,23	8,96	5,02	8137,84	8181,20
91,41	92,36	91,89	183,77	343,66	15,63	-8,24	4,24	8355,79	8530,37
80,59	83,83	82,21	164,42	8,12	3,57	-43,36	117,51	6494,75	7027,47
81,13	92,72	86,93	173,85	3,11	5,39	4,40	1,21	6582,08	8597,00
85,71	83,02	84,37	168,73	9,43	-5,01	1,82	0,21	7346,20	6892,32
87,33	87,60	87,47	174,93	6,20	-3,23	1,78	0,20	7626,53	7673,76
695,14	712,08		1407,22					53268,76	63483,73

TABLA 28. ANAVA MAGNESITAS SANTA MARTA

	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado Medio	F calculado	F tabulado	
					0,10	0,05
Bloques	196,08	1				
Tratamientos	173,48	7	24,78			
a	45,08	1	45,08	1,25*	3,59	5,59
b	5,02	1	5,02	0,14		
ab	4,24	1	4,24	0,12		
c	117,51	1	117,51	3,25*		
ac	1,21	1	1,21	0,03		
bc	0,85	1	0,85	0,02		
abc	0,77	1	0,77	0,02		
ERROR	252,86	7	36,12			
TOTAL	622,42	15				

Según el análisis de varianza, ningún tratamiento alcanza a ser significativo ni aún con un 90% de confianza, lo cual quiere decir que ningún cambio en el nivel de las variables, alcanza a afectar en forma significativa el valor de la respuesta y esto puede ser causado en parte por el error experimental.

Efectuando un análisis a los resultados de la Tabla 25, las variables que más afectan la respuesta son la temperatura ( $X_1$ ) y el número de malla ( $X_3$ ) siendo muy poco significativa la concentración de  $H_2SO_4$ , por lo que se deja esta variable para la etapa de optimización en un valor constante del 7%, por razones de costos.

**Optimización.** Después de conocer cuáles son las variables que más afectan el proceso de lixiviación, se procedió a determinar los valores óptimos de cada una de ellas.

Entre todos los métodos, se seleccionó el Modelo Rotacional Central Compuesto, por ser el más adecuado para manejar los datos. Este modelo se basa en la determinación de otros ensayos mediante los puntos estrella ( $\infty$ ), dados por la relación  $2^{K/4}$ .

Para las dos variables que se van a optimizar  $K = 2$ , entonces  $\infty = 1,4142$ .

La matriz queda construída de la siguiente manera:

**TABLA 29. MATRIZ OPTIMIZACION MAGNESITAS SANTA MARTA [(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 7% CTE.]**

Ensayo	Variable		[% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] $X_1$	Tamaño Part. $X_2$
	$X_1$	$X_2$		
1	-	-	65	20
a	+	-	75	20
b	-	+	65	50
ab	+	+	75	50
	$\infty$	0	77	35
	$-\infty$	0	63	35
	0	$\infty$	70	60
	0	$-\infty$	70	16
	0	0	70	35
	0	0	70	35
	0	0	70	35
	0	0	70	35
	0	0	70	35

TABLA 30. RESULTADOS OPTIMIZACION MAGNESITAS SANTA MARTA  
[(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 7 %]

Ensayo No.	Temperatura °C	Malla #	% Residuo Insoluble	% Residuo Acido Insoluble	% MgO Ext.
1	65	20	14,69	72,06	97,17
2	63	35	16,06	74,50	97,38
3	75	20	14,45	73,20	97,49
4	77	35	15,89	74,05	97,56
5	75	50	23,07	70,60	96,28
5'	75	50	21,70	69,90	96,58
6	70	60	25,04	69,95	96,35
6'	70	60	26,47	68,65	95,68
7	65	50	22,09	67,20	95,67
8	70	16	14,96	61,35	95,41
1'	65	20	16,78	65,20	95,85
2'	63	35	17,74	68,00	96,49
3'	75	20	15,60	69,60	97,37
4'	77	35	19,39	68,15	96,93
5''	75	50	24,81	71,05	95,87
6''	70	60	20,06	71,90	96,43
7'	65	50	20,56	68,30	96,05
8'	70	16	14,17	56,80	95,22
0	70	35	16,41	71,72	97,32
0	70	35	16,48	73,85	97,55
0	70	35	17,59	69,61	96,70
0	70	35	16,41	72,40	9,24
0	70	35	16,78	71,40	97,01

Nota: n' y n» son duplicados y 0 es el punto central.

TABLA 31. MATRIZ OPTIMIZACION RESULTADOS MAGNESITAS SANTA MARTA

Ensayo	Variables		Variables Respuesta % MgO Ext.		Valor Promedio $\bar{Y}$
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	
1	-	-	97,17	95,85	96,51
a	+	-	97,49	97,37	97,43
b	-	+	95,67	96,07	95,86
ab	+	+	96,28	96,58	96,43
	∞	0	97,56	96,93	97,25
	- ∞	0	97,38	96,49	96,94
	0	∞	96,35	96,43	96,39
	0	- ∞	95,41	95,22	95,32
	0	0	97,32		
	0	0	97,55		
	0	0	96,70		
	0	0	97,24		
	0	0	97,01		

En vista de que no se ajustan los datos a un modelo lineal, entonces se propone uno de segundo orden dado por la siguiente expresión:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_1X_2 + b_4X_1^2 + X b_5X_2^2$$

Para encontrar cada uno de los coeficientes se utilizan las siguientes ecuaciones, dadas por el método Doolittle:

$$b_0 = 0,2 (OY) - 0,1 \sum (i \ i \ y)$$

$$b_i = 0,125 (i \ Y)$$

$$b_{ii} = 0,125 (i \ i \ Y) + 0,01875 \sum (i \ i \ Y) - 0,1 (OY)$$

$$b_{ij} = 0,25 (i \ j \ Y)$$

Cada uno de los términos entre paréntesis se determinan al expandir la matriz principal.

TABLA 32. MODELO DE SEGUNDO ORDEN

X <sub>0</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	Ȳ	Y calc2.	Y calc3.
1	-	-	+	+	+	96,51	96,20	96,47
1	+	-	-	+	+	97,43	96,86	97,24
1	-	+	-	+	+	95,86	96,34	95,67
1	+	+	+	+	+	96,43	96,65	96,39
1	1,4142	0	0	2	0	97,25	97,48	96,05
1	-1,4142	0	0	2	0	96,94	96,80	95,74
1	0	1,4142	0	0	2	96,39	95,87	97,52
1	0	-1,4142	0	0	2	95,32	95,92	96,45
1	0	0	0	0	0	97,32	97,16	97,164
1	0	0	0	0	0	97,55	97,16	97,164
1	0	0	0	0	0	96,70	97,16	97,164
1	0	0	0	0	0	97,24	97,16	97,164
1	0	0	0	0	0	97,01	97,16	97,164
1	1,9284	-0,1368	-0,35	774,61	769,61	1257,95		

Y real = 96,765

Y calc. = 96,76

$$\sum_{i=1}^k i i Y = i i Y = 774,61 + 769,65 = 1544,26$$

$$b_0 = 0,2 (1257,95) - 0,1 (1544,26) = 97,164$$

$$b_1 = 0,24105$$

$$b_2 = 0,0171$$

$$b_3 = b_{12} = -0,0875$$

$$b_4 = b_{11} = 0,125 (774,61) + 0,01875 (1544,26) - 0,1 (1257,95) = -0,01388$$

$$b_5 = b_{22} = 0,125 (769,65) + 0,01875 (1544,26) - 0,1 (1257,95) = -0,63388$$

Por lo tanto la ecuación queda expresada de la manera siguiente:

$$Y = 97,164 + 0,24105X_1 - 0,01710X_2 - 0,0875X_1X_2 - 0,01388 X_1^2 - 0,63388 + 0,01875 X_2^2$$

TABLA 33. ANAVA FORMULACION MODELO DE SEGUNDO ORDEN

	Suma de Cuadrados	$\theta$
Términos 1er. orden	$\sum_{i=1}^K b_i (iY)$	K
Términos 2do. orden	$b_0 + \sum_{i=n}^K b_{i.i} (i i Y)$	$K(K+1)/2$
Error Experimental	$\sum (Y_i - \bar{Y}_i)^2$	Puntos. centrales $n_1 - 1$
TOTAL	$\sum_{i=N}^K Y_i^2 - G^2/N$	$n_1 + n_2 - 1$

**TABLA 34. RESULTADOS MODELO DE SEGUNDO ORDEN**

	S.C.	GL	CM = SC/GL
Términos 1er. orden	$0,24105(1,9284) - 0,1368 (- 0,017) = 0,467185$	2	0,23359
Términos 2do. orden	$97,164 + (-0,01388 \times 774,61 + (-0,63388 \times 769,65) = 401,4573$	3	
Error Exp.	0,4182	4	0,1046
Falta de Ajuste	406,02	3	135,339
TOTAL	$121731,1627 - 121726,0156 = 5,14713$	12	0,4289

Como el cuadrado medio de la falta de ajuste es mayor que el del error experimental, el modelo no se ajusta, por lo que hay que proponer uno de tercer orden.

Coefficiente de Correlación:

$$y = \pm \sqrt{\frac{\sum (Y_{est.} - Y_{real})^2}{\sum (Y_{prom. real} - Y_{real})^2}} = \sqrt{\frac{3,3297}{5,147}} = 0,804$$

Modelo de tercer orden.

$$Y_0 = b_0 + b_1X_1 - b_2X_2 - b_3X_1X_2 + b_4 X_1^2 - b_5X_2^2 + b_5X_2^2 + b_5X_2^2 b_5X_2^2 b_5X_2^2$$

Para encontrar los valores de los coeficientes se expande el modelo por mínimos cuadrados de la siguiente manera:

- $13b_0 + b_1 \sum X_1 + b_2 \sum X_2 + b_3 \sum X_1^2 + b_4 \sum X_2^2 + b_5 \sum X_1 X_2 + b_6 \sum X_1^2 X_2 + b_7 \sum X_1 X_2^2 + b_8 \sum X_1^3 + b_9 \sum X_2^3 = \sum Y$
- $b_0 \sum X_1 + b_1 \sum X_1^2 + b_2 \sum X_1 X_2 + b_3 \sum X_1^3 + b_4 \sum X_1 X_2^2 + b_5 \sum X_1^2 X_2 + b_6 \sum X_1^3 X_2 + b_7 \sum X_1^2 X_2^2 + b_8 \sum X_1^4 + b_9 \sum X_1 X_2^3 = \sum X_1 Y$
- $b_0 \sum X_2 + b_1 \sum X_1 X_2 + b_2 \sum X_2^2 + b_3 \sum X_1^2 X_2 + b_4 \sum X_2^3 + b_5 \sum X_1 X_2^2 + b_6 \sum X_1^2 X_2^2 + b_7 \sum X_1 X_2^3 + b_8 \sum X_1^3 X_2 + b_9 \sum X_2^4 = \sum Y X_2$