

met,
1044
1986

UNIVERSIDAD DE ATACAMA
FACULTAD DE INGENIERIA
Departamento de Metalurgia



UDR-BIBLIOTECA



**ESTUDIO DE PARAMETROS DE ADSORCION
DE CIANURO DE ORO EN EL CARBON ACTIVADO**



Trabajo de Titulación presentado
en conformidad a los requisitos
para obtener el Título de:

ING. EJECUCION EN METALURGIA EXTRACTIVA

ACADEMICOS :

HUGO CARCAMO G.

MARCOS GONZALEZ M.

JOSE ALIAGA AGUIRRE
1986



"El presente trabajo de titulación se realizó en la Universidad de Atacama, y forma parte de la Investigación desarrollada en el Proyecto N°36/84, del Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico, titulado: **Investigación sobre Tratamientos de Minerales Auríferos de Baja Ley de la III Región, cuyo coordinador es el Dr. Mario Meza Maldonado.**

AGRADECIMIENTOS

- A los señores Hugo Cárcamo Gutierrez y Marcos González Moya, por su colaboración directa en este trabajo.

- Al Instituto de Investigaciones Científicas y Tecnológicas IDICTEC, de la Universidad de Atacama, bajo la dirección del Dr. Germán Cáceres Arenas y colaboradores.

INDICE

	<u>PAGINA</u>	
RESUMEN.....	1	
 <u>CAPITULO I.</u>		
"INTRODUCCION"		
I.1. ANTECEDENTES GENERALES.....	2	
I.2. OBJETIVOS DEL ESTUDIO.....	3	
 <u>CAPITULO II.</u>		
"PRINCIPIOS TEORICOS".....		5
INTRODUCCION		
II.1. QUIMICA DEL COMPLEJO CIANURADO.....	5	
II.2. ISOTERMAS DE ADSORCION.....	10	
II.3. DOBLE CAPA ELECTRICA.....	14	
II.3.1. MODELO DE HELMHOLTZ.....	15	
II.3.2. MODELO DE GOUY-CHAPMAN.....	17	
II.3.2.1. ECUACION DE BOLTZMANN.....	18	
II.3.2.2. ECUACION DE POISSON.....	19	
II.3.3. MODELO DE STERN - GRAHAME.....	21	
II.4. PROPIEDADES Y CARACTERISTICAS DEL CARBON ACTIVADO.....	27	
II.4.1. FABRICACION DEL CARBON ACTIVADO.....	27	
II.4.2. PROPIEDADES DEL CARBON ACTIVADO.....	33	
II.5. MECANISMOS DE ADSORCION.....	36	
 <u>CAPITULO III.</u>		
"DESARROLLO EXPERIMENTAL".....		41
INTRODUCCION		

III.1.	MATERIALES.....	42
III.2.	CONDICIONES EXPERIMENTALES.....	43
III.3.	DISEÑO EXPERIMENTAL.....	45
III.4.	PREPARACION DE LA SOLUCION EXPERIMENTAL	52
III.5.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y EQUIPOS	52
III.6.	UTILIZADOS.....	55
	METODO DE ANALISIS DE LAS MUESTRAS.....	55

CAPITULO IV.

"RESULTADOS Y DISCUSION".....	58
-------------------------------	----

INTRODUCCION

IV.1.	RESULTADO DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCION	59
IV.2.	DISCUSION DE RESULTADOS.....	62
IV.2.1.	ANALISIS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL.....	62
IV.2.2.	CONCLUSIONES DEL ANALISIS DEL DISEÑO...	82
IV.3.	EFFECTO DE LAS VARIABLES.....	83
IV.3.1.	EFFECTO DE LA CONCENTRACION INICIAL DE	
	ORO.....	83
IV.3.2.	EFFECTO DE LA CONCENTRACION INICIAL DE	
	CIANURO DE SODIO.....	87
IV.3.3.	EFFECTOS DEL pH DE LA SOLUCION.....	90
IV.3.4.	EFFECTO DE LA VELOCIDAD DE FLUJO.....	93
IV.3.5.	ANALISIS GENERAL DE LAS VARIABLES.....	95

CONCLUSIONES GENERALES.....	98
-----------------------------	----

RECOMENDACIONES.....	100
----------------------	-----

REFERENCIAS.....	101
------------------	-----

ANEXOS

ANEXO A.

ANEXO A.1. VARIACION DE LA CONCENTRA-

	CION DE CIANURO LIBRE, COMO FUNCION DEL pH.....	105
-	ANEXO A.2. DESARROLLO DE LA ECUACION GOUY-CHAPMANN.....	107
	<u>ANEXO B.</u>	
-	ANEXO B.1. EJEMPLO DE AJUSTE DE VARIA- BLES.....	117
-	ANEXO B.2. FUNDAMENTOS TEORICOS DEL DI- SEÑO EXPERIMENTAL.....	120
-	ANEXO B.3. EQUIPOS USADOS.....	152
-	ANEXO B.4. FUNDAMENTOS TEORICOS Y MANE- JO DEL ANALIZADOR DE POTENCIAL ZETA....	154
	<u>ANEXO C.</u>	
-	ANEXO C.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES..	178
-	ANEXO C.2. PROGRAMA COMPUTACIONAL Y RES- PUESTAS DEL ANALISIS DEL DISEÑO EXPERI- MENTAL 2 ³ Y 2 ²	184
-	ANEXO C.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE MEDICION DE POTENCIAL ZETA, DEL CAR- BON ACTIVADO.....	204
-	ANEXO C.4. REACCION DEL CIANURO LIBRE CON EL COBRE.....	211

RESUMEN

El presente trabajo está enfocado a estudiar las variables que gobiernan el proceso de adsorción de cianuro de oro en el carbón activado de una planta de extracción mediante una Lixiviación en Pila, Adsorción, Elusión y finalmente Electro-obtención.

Las variables cuantificadas son: la concentración de oro en solución, el pH, la concentración de cianuro de sodio en solución y la velocidad de flujo a través de la columna de adsorción.

Las experiencias se realizaron a escala laboratorio y han sido programas de acuerdo a los Diseños Experimentales 2^o y 2²; siendo la concentración de oro y cianuro de sodio las más significativas del proceso. Utilizando el Método de la Pendiente Ascendente, se han determinado los rangos de niveles óptimos de las variables, llegando a obtener recuperaciones del orden de 74.5% de oro desde la solución.

El mecanismo de adsorción ha podido ser explicado a través de las Isotermas de Freundlich y las mediciones de potencial zeta del carbón activado, alcanzando adsorberse 5.5 micromoles de oro por gramo de carbón, para un valor aproximado de potencial zeta de -46 m.volt.

CAPITULO I. INTRODUCCION

I.1. ANTECEDENTES GENERALES.

El tratamiento normal de un mineral de oro de baja ley (4-8 grs. de Au/ton. de mineral) es la flotación y, como alternativa la lixiviación por cianuración en pilas, adsorción mediante carbón activado, elusión y finalmente electro-Obtención, tal como lo muestra la figura 1.1.1.

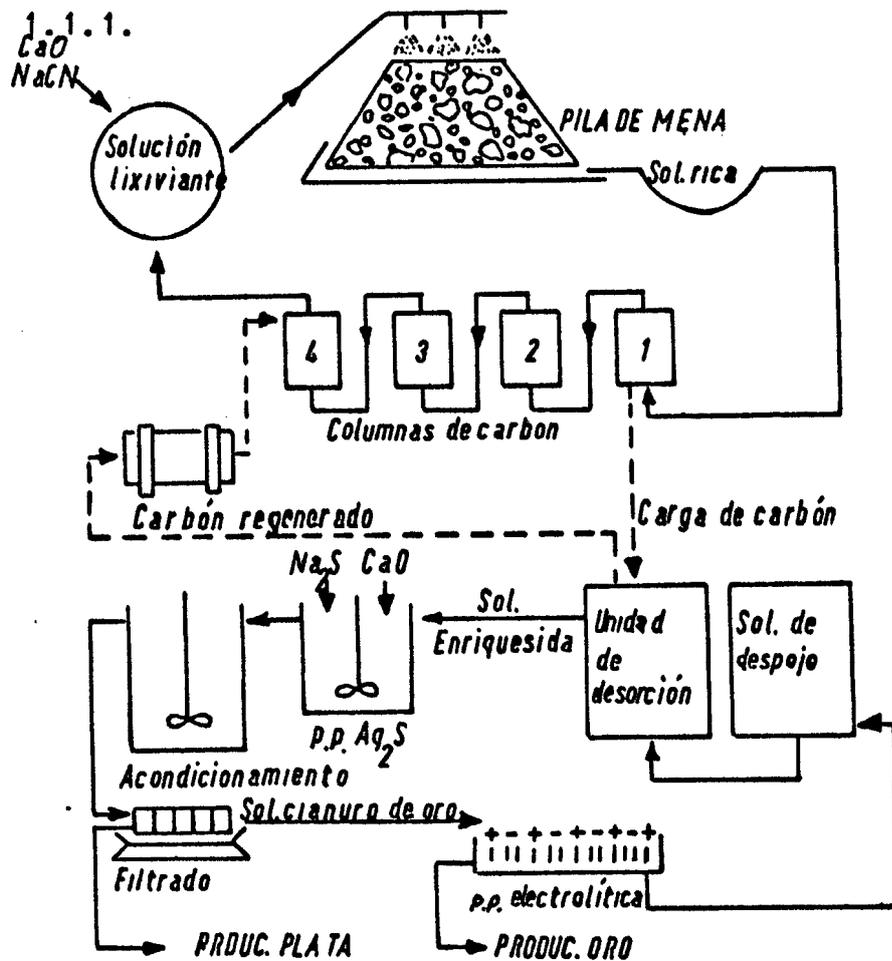


FIG. 1.1.1. DIAGRAMA DE FLUJO PARA LA EXTRACCION DE ORO MEDIANTE UNA LIXIVIACION EN PILA, ADSORCION, ELUSION (DESORCION) Y ELECTROOBTENCION

El uso del carbón activado en el proceso de adsorción del complejo cianurado, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, se justifica al presentar ventajas comparativas respecto al proceso tradicional de precipitación con zinc (mayor simplicidad desde el punto de vista operacional y son menores los costos de inversión⁽²⁾). Este proceso considera el uso del carbón activado en períodos consecutivos de carga y descarga; y su utilización es por 6 ó 7 ciclos, al término de los cuales debe ser reactivado.

Las variables del proceso de adsorción son concentración de oro en la solución, pH, concentración de cianuro en solución y velocidad de flujo de solución a través de la columna de adsorción, la concentración de otros elementos como impureza, así como el ciclo en el cual se encuentra el carbón y su granulometría.

Así, las interacciones entre los parámetros del proceso, son de sumo interés para conocer mejor éste, y aumentar la capacidad de carga del complejo cianurado de oro en el carbón activado e incrementar el número de ciclos en que puede ser usado el carbón.

I.2. OBJETIVOS DEL ESTUDIO.

El presente trabajo está dedicado a estudiar a escala laboratorio las variables principales que rigen

el proceso de adsorción de cianuro de oro de una solución industrial proveniente de una lixiviación en pila, en el carbón activado; estudiando específicamente el contenido de oro en solución, el pH, la velocidad de flujo de la solución en la columna de adsorción y el contenido de cianuro de sodio en solución; y a través de este estudio básico, establece niveles de variables óptimas para el proceso.

CAPITULO II. PRINCIPIOS TEORICOS

INTRODUCCION:

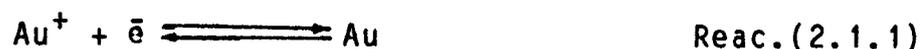
El tratamiento normal de un mineral de oro de baja ley, se realiza con las siguientes operaciones unitarias: lixiviación en pila, adsorción mediante carbón activado, elusión y finalmente electro-obtención; tradicionalmente se adopta la flotación.

Debido a que el presente trabajo está orientado a estudiar los parámetros que gobiernan la adsorción del cianuro de oro en el carbón activado, es necesario conocer los principios teóricos en que se basan estos procesos. Se estudiará brevemente los procesos de lixiviación, adsorción (a través de las isoterms de adsorción, doble capa eléctrica y el mecanismo de adsorción), y su reacción inversa, la elusión y también algunas características del carbón activado.

II.1. QUIMICA DEL COMPLEJO CIANURADO.

El oro se encuentra en la zona de estabilidad del agua y para disolverlo requiere contactarlo con una solución con potencial ⁽⁸⁾ superior a 1.73 volt. o en

otro caso, bajar la concentración de Au^+ para hacer el potencial menor, de acuerdo a:

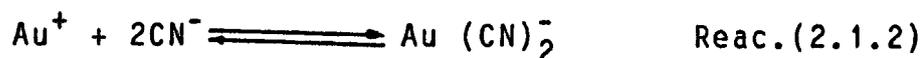


con potencial:

$$E = 1.73 + 0.06 \log [\text{Au}^+] \text{ a } T^0 \text{ ambiente.}$$

Las soluciones acuosas de cianuro son fuertemente acomplejantes de iones metálicos, formando complejos de gran estabilidad, desplazando las reacciones de oxidación al bajar la actividad del ión metálico y, por lo tanto, aumentando la oxidación del metal.

Para el oro se tiene:



$$K = 2 \times 10^{38}$$

Considerando la concentración $\text{CN}^- = 10^{-2}$ (que corresponde aproximadamente 0.05% de NaCN total), entonces:

$$\frac{[\text{Au}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Au}^+]} = 10^{-4} \times 2 \times 10^{38} = 2 \times 10^{34}$$

La reacción anterior está desplazada hacia la formación del complejo y la reacción global sería:



con potencial dado por:

$$E = -0.53 - 0.118 \log. [\text{CN}^-] + 0.0591 \log [\text{Au (CN)}_2^-]$$

Ec. (2.1.1.)

Dado que el cianuro alcalino se hidroliza en contacto con agua, genera HCN que es un ácido debil gaseoso y tóxico letal, según:

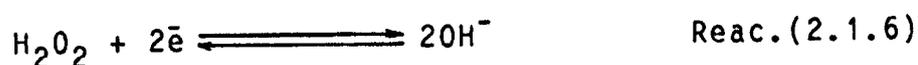
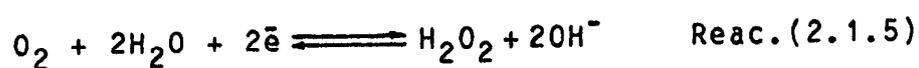


cuya constante de equilibrio es:

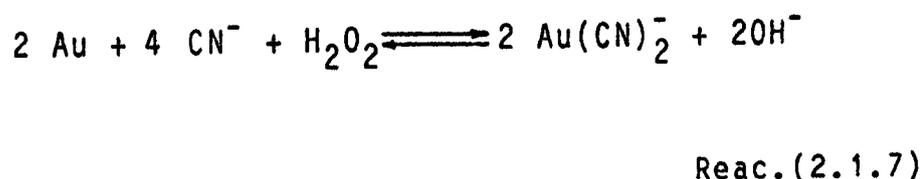
$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = 5 \times 10^{-10}$$

Basado en un balance de masa (anexo A1), se determina la concentración de cianuro libre en función de la cantidad de cianuro de sodio total y del pH de acuerdo a:

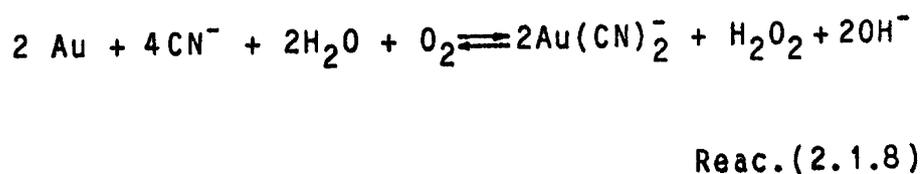
El mecanismo de lixiviación que se ha propuesto es electro-químico, y por lo tanto se necesita la presencia de un agente oxidante, y en un medio acuoso el oxígeno es esencial para el proceso. Las reacciones propuestas en un medio alcalino son:



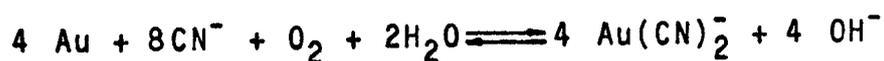
Pero el H_2O_2 , es un oxidante fuerte, que disuelve al oro según:



Algunos autores ⁽¹²⁾ proponen las siguientes reacciones para la disolución del oro:



En tanto que la primera reacción propuesta por Elsner es:



En resumen, el diagrama E v/s pH (Fig.2.1.1), muestra que el oro es estable en agua, y que el efecto del cianuro es disminuir el área de estabilidad, y muestra además zonas de lixiviación con CN^- . Por lo tanto, el oro en solución se encuentra formando un complejo aniónico, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, junto a otros iones, el cual debe ser extraído desde la solución, a través de un proceso de adsorción, los cuales se caracterizan por las isotermas de adsorción.

II.2. ISOTERMAS DE ADSORCION.

La descripción de la adsorción del ión metálico en la superficie del carbón puede representarse en función de la disminución de la concentración de oro en la solución, en la interface sólido-líquido. Generalmente estas distribuciones se expresan como la cantidad adsorbida del metal por gramo de carbón (Q), en función de la concentración del metal en la solución (C).

Se han propuesto varias relaciones entre Q y C , una de ellas es de Lagmuir, que postuló lo siguiente:

- 1) La máxima adsorción corresponde a la saturación del metal en la superficie del carbón.
- 2) El calor de adsorción es constante a pesar de que esté totalmente cubierta la superficie del carbón.
- 3) No hay interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas.

Lagmuir visualiza que la adsorción es un proceso dinámico: en el cual hay moléculas de gas que se adsorben en la superficie del carbón por un cierto tiempo, y definió la cantidad adsorbida como el punto de equilibrio en que la cinética de adsorción, es igual a la cinética de desorción.

Existen varias formas de llegar a la ecuación de Lagmuir, pero la más fácil es por la ecuación cinética. El cambio fraccional por unidad de tiempo se expresa como:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_f (1-\theta) - k_b (\theta) \quad \text{Ec. (2.2.1)}$$

$$d\theta = [k_f(1-\theta) - k_b(\theta)] dt$$

Donde:

θ = Fracción de superficie ocupada.

k_f = Constante cinética de adsorción

k_b = Constante cinética de desorción

La ecuación (2.2.1) está en equilibrio cuando la velocidad global se hace cero, luego nos dá:

$k_f(1-\theta) = k_b(\theta)$, relacionando con la cantidad adsorbida según:

$$\theta = \frac{Q}{Q_m} \quad \text{se tiene:}$$

$$Q = \frac{Q_m K C}{1 + KC} \quad \text{Ec. (2.2.2)}$$

Donde:

C = Concentración en la solución por unidad de tiempo (adsorbato).

Q = Cantidad adsorbida

Q_m = Cantidad máxima adsorbida a la temperatura dada.

K = Constante de equilibrio.

$K = K_f/K_b$ el sistema en equilibrio.

Se puede visualizar las suposiciones de Lagmuir pues la constante de equilibrio K , en la ecuación (2.2.2), no es función de la superficie cubierta por la adsorción, ya que existen sitios homogéneos y además no hay interacciones laterales entre las moléculas.

Otra ecuación de adsorción que ha sido determinada en forma empírica es la de Freundlich, que está expresada como:

$$Q = b C^n \quad \text{Ec. (2.2.3)}$$

Donde Q y C se determinan experimentalmente, b y n son constante. La ecuación de Freundlich es válida para adsorción en multicapas, en que no es aplicable la isoterma de Lagmuir.

La promulgación de Freundlich puede deducirse

teóricamente si se considera algunas suposiciones referente a la naturaleza de la superficie. La primera está basada en la ecuación de Gibb, la otra se considera que no hay sitios activados homogéneos y que la constante k de la ecuación (2.2.2) varía de acuerdo al calor de adsorción, en forma exponencial respecto a la deposición en la superficie.

Los fenómenos de adsorción están gobernados por procesos que ocurren en la doble capa eléctrica.

II.3. DOBLE CAPA ELECTRICA.

Al poner en contacto un sólido o un líquido inmisible con un electrolito, se crea una densidad de carga superficial en la interface sólido-líquido.

Como el sistema es eléctricamente neutro, la carga superficial debe balancearse con las cargas opuestas a la fase líquida. Como consecuencia de la atracción eléctrica empiezan a acumularse iones de carga opuesta en la vecindad del sólido y los iones de igual carga son repelidos.

Algunos autores ⁽¹⁵⁾ han propuesto modelos que visualizan en gran medida la estructura de la doble capa eléctrica, y la variación del potencial en función de la distancia hacia al seno del líquido.

En particular se analizarán los siguientes postulados de la doble capa eléctrica:

- Modelo de Helmholtz
- Modelo de Gouy - Chapman
- Modelo de Stern - Grahame

II.3.1. MODELO DE HELMHOLTZ.

En 1904 Helmholtz postuló que la doble capa eléctrica se comporta como un condensador de placas paralelas, constituidas por un sólido y un plano de cargas opuestas, separadas a una distancia d.

La siguiente ecuación relaciona la densidad superficial de cargas, a la distancia d, para una diferencia de potencial dado:

$$\sigma = D \psi / 4 \pi d \quad \text{Ec. (2.3.1.1)}$$

Donde

ψ = Potencial superficial

σ = Densidad superficial de carga

D = Constante dieléctrica del medio

Helmholtz considera la variación del potencial en forma lineal de la doble capa eléctrica, ver Fig.2.3.1.1.

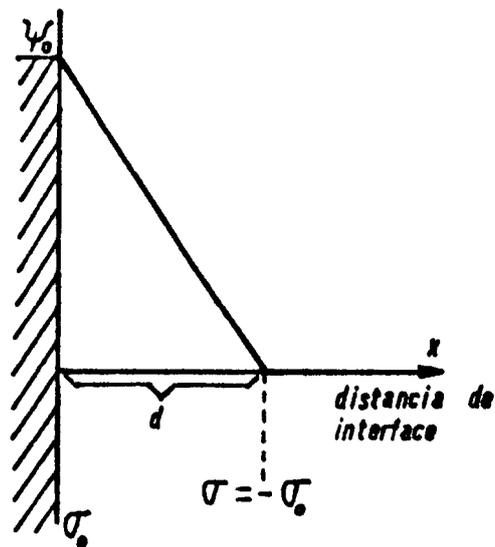


FIG.2.3.1.1. COMPORTAMIENTO LINEAL DE LA DOBLE CAPA ELECTRICA SEGUN EL MODELO DE HELMHOLTZ.

II.3.2. MODELO DE GOUY-CHAPMAN.

G. Gouy - D.A. Chapman, en 1917 publicaron el siguiente postulado, que es similar a la teoría de electrolito de Debye-Huckel desarrollada con posterioridad.

El modelo se ha estructurado de acuerdo al supuesto que existe una capa eléctrica superficial inmovilizada y otra capa difusa de contra-iones distribuida en la solución muy próxima a la superficie, haciendo las siguientes consideraciones:

- i. La carga superficial en el sólido se distribuye uniformemente en la superficie.
- ii. La carga en la solución está formada por iones puntuales que se distribuyen de acuerdo a la ley de Boltzmann.
- iii. El solvente solo afecta a la doble capa a través de su constante dieléctrica, la cual se considera constante.

Este modelo se basa en tres relaciones fundamentales:

- Ecuación de Boltzmann
- Ecuación de Poisson
- Constante de Debye-Huckel

II.3.2.1. ECUACION DE BOLTZMANN

La distribución de los iones en la solución la describe la ecuación de Boltzmann según:

$$n_i = n_{i0} e^{-(Z_i e \psi / KT)} \quad \text{Ec. (2.3.2.1.1)}$$

Donde:

K = constante de Boltzmann

T = temperatura absoluta

n_i = concentración de iones i en un punto donde el potencial es ψ .

n_{i0} = concentración en el seno del líquido

Z_i = valencia del ión, considerado el signo

e = carga del electron.

Se puede concluir de la Ec.(2.3.2.1.1), que el aumento de la concentración de iones negativos, se efectúa en zonas de potencial positivo, repeliéndose en zonas de potencial negativo. Inversamente para iones positivos.

La ec. 2.3.2.1.1, se puede expresar como:

$$n_i = n_{i0} \cdot e^{-(W_i/KT)} \quad \text{Ec}(2.3.1.1.2)$$

Donde:

W_i = Trabajo necesario para atraer un ión desde el seno del líquido hasta una distancia x dado el potencial ψ y se define como:

$$W_i = Z_i e \psi \quad \text{Ec.}(2.3.2.1.3)$$

II.3.2.2. ECUACION DE POISSON.

La carga espacial de la doble capa eléctrica debe satisfacer la ecuación de POISSON:

$$\nabla^2 \psi = -4\pi \rho / D \quad \text{Ec.}(2.3.2.2.1)$$

donde:

ψ = Potencial de la doble capa eléctrica en un punto \underline{P} a la distancia \underline{x} .

ρ = Carga espacial neta por unidad de volumen en el punto \underline{P} .

∇ = Operador laplaciano.

D = Constante dieléctrica.

Se define ρ como: La suma de las cargas iónicas por unidad de volumen, dada por:

$$\rho = \sum z_i n_i \quad \text{Ec. (2.3.2.2.2)}$$

Y el electrolito mono-mono

$$\text{valente } z_+ = -z_- = z_i \quad \text{Ec. (2.3.2.2.3)}$$

Luego Gouy-Chapmann propone la siguiente relación (desarrollo Anexo A2), entre el potencial ψ y la distancia entre la placa plana.

$$\psi = \psi_0 e^{-KX} \quad \text{Ec. (2.3.2.1)}$$

Donde:

K = Constante de Debye-Huckel

A una distancia $X = 1/K$, se llama espesor de la doble capa y se tiene:

$$X = (DKT / 8 \pi e^2)^{0.5} \cdot 1/Z \cdot (n_{i0})^{-0.5}$$

Ec.(2.3.2.2)

para el agua a 25°C, tenemos:

$$X = 3/(n_{i0})^{0.5} \cdot Z$$

Ec.(2.3.2.3)

La distancia $1/K$ varía de acuerdo a la concentración del electrolito de la solución y valencia de los contra-iones de la doble capa eléctrica.

II.3.3. MODELO DE STERN-GRAHAME.

Se han obtenido datos experimentales de la capacidad de la doble capa eléctrica, los que demuestran que la teoría de Gouy-Chapmann no es válida para concen-

tracciones altas de electrolito.

Stern en 1924 y posteriormente Grahame publicaron un modelo corregido de la teoría de la doble capa eléctrica, cuyas correcciones son:

- a) Considerar dimensiones finitas para los iones de la primera capa iónica, próxima a la pared. Stern propone que es un error despreciar el tamaño iónico en la vecindad próxima a la superficie.
- b) Considerar la factibilidad de una adsorción específica. Proponen que los contra-iones se sitúan en dos capas; la primera es una capa inmóvil en la superficie del sólido (máxima concentración de contra-iones/cm²), de grosor y corresponde a los iones de adsorción específica, la otra corresponde a una capa difusa formada por cargas puntuales.
- c) Define una distancia d desde un plano $x=0$; si se adsorben iones a una distancia $x < d$, corresponden a los iones de adsorción específica, para aquellos $x > d$, serán iones indiferentes. Los iones que se encuen-

tran entre los planos $x = 0$ y $x = d$ se consideran de tamaño definido, no así para una distancia $x > d$, que se consideran como cargas puntuales.

La caída de potencial se divide en:

- i. $\psi_0 - \psi_d$, es la que contiene los iones de adsorción específica (o capa de Stern), y se considera como un condensador molecular.
- ii. ψ_d hasta $\psi = 0$, que contiene a los iones de la capa difusa y se comporta como el modelo de Gouy-Chapmann (reemplazar ψ_0 por ψ_d para $x=d$)

La Fig.2.3.3.1, representa la doble capa eléctrica de acuerdo a la teoría de Stern.

El potencial en el plano de separación entre la capa fija de líquido próximo en la superficie del sólido y la otra en el seno de la solución se denomina "Potencial Zeta" o Potencial Electro-cinético ζ .

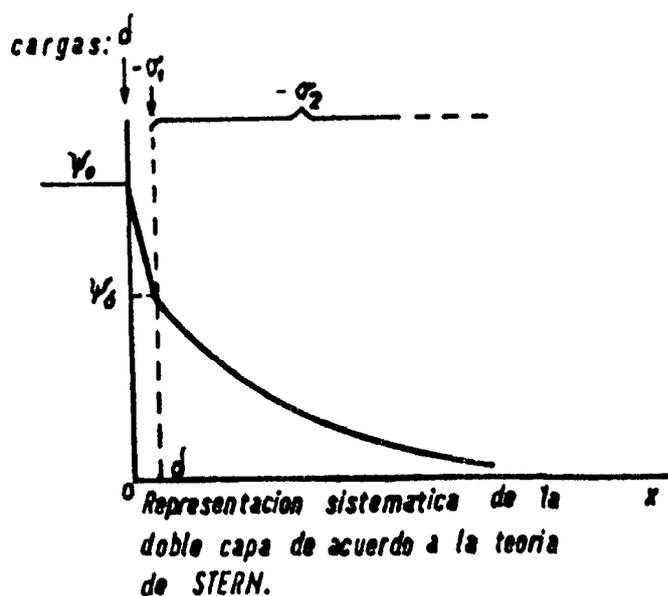
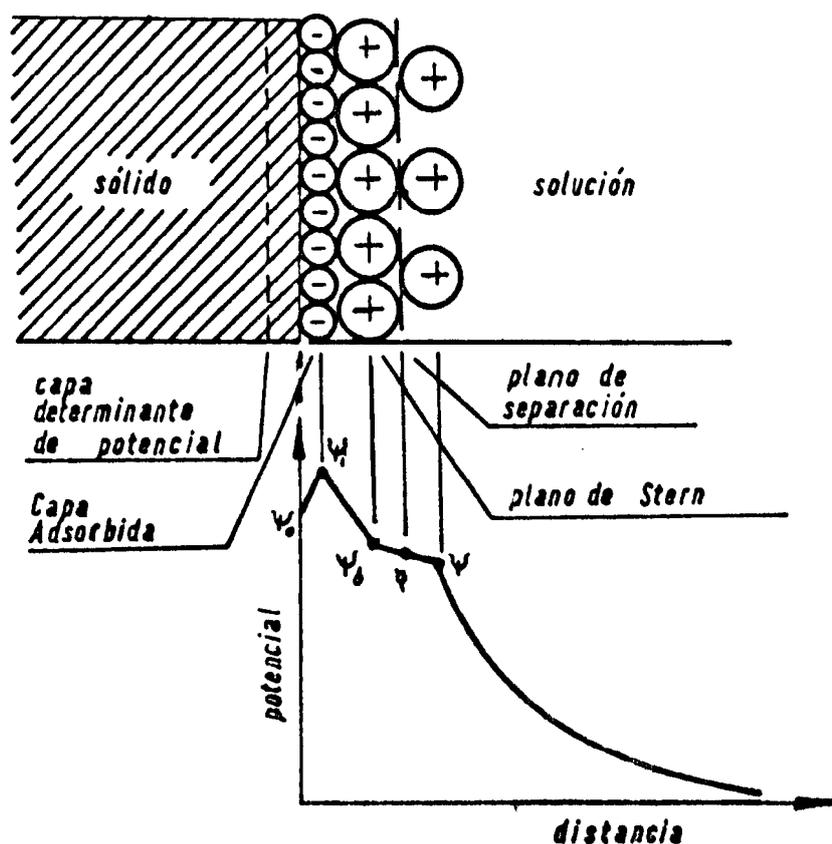


FIG. 2.3.3.1. (I)

Se entiende por capa interna de Helmholtz al plano trazado por el centro de las cargas de los iones de adsorción específica; y el plano externo de Helmholtz aquel trazado en el centro geométrico de los contra iones hidratados de la doble capa compacta, ver figuras 2.3.3.2 y 3.

La siguiente figura representa en forma esquemática el modelo de Stern y el concepto de potencial zeta.



Modelo de Stern para la doble capa eléctrica y concepto de potencial - Z.

FIG. 2.3.3.2.

La próxima figura representa los planos de Helmholtz y la variación del potencial desde la superficie del sólido; el potencial en el plano delta es Ψ_δ (para el caso a y b), en el plano beta es Ψ_β (caso c).

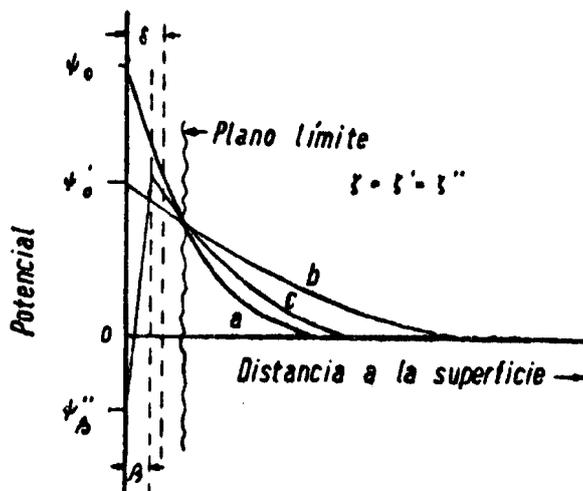
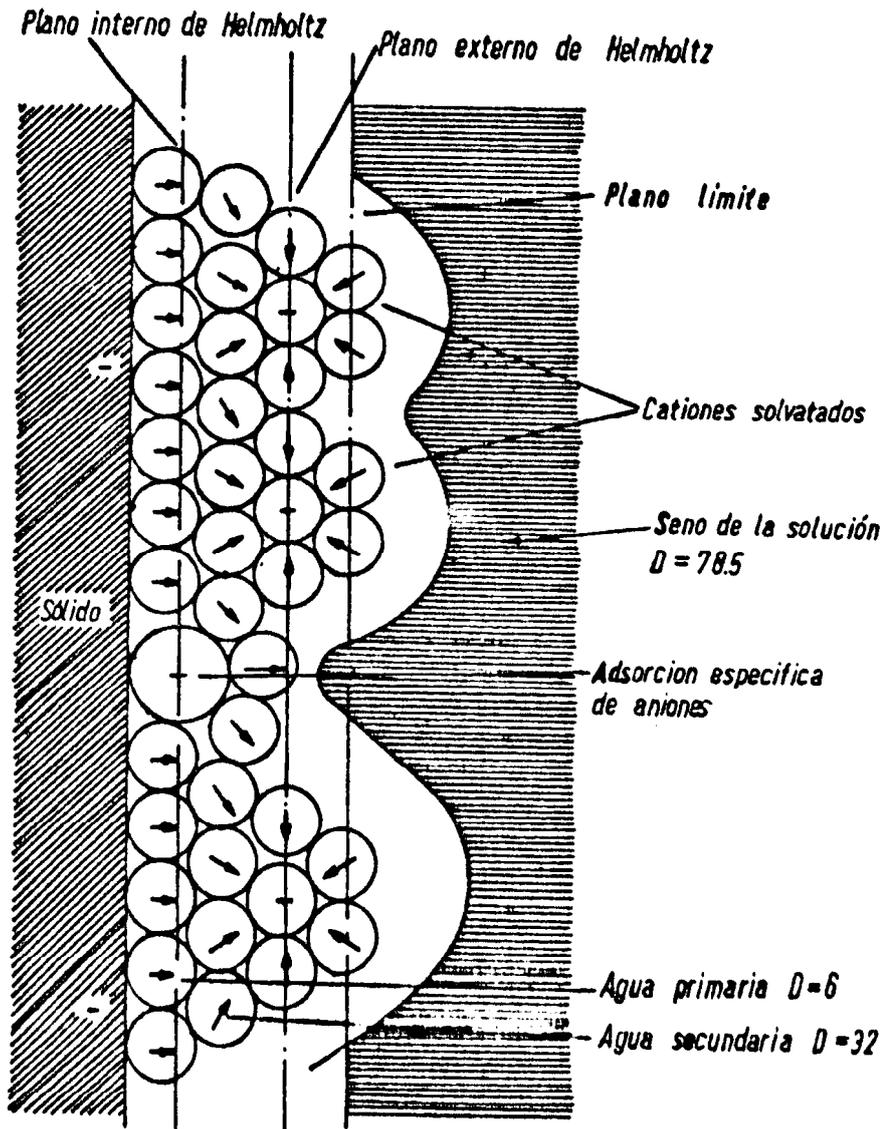


Fig.2.3.3.3. Variación del potencial en la doble capa para: a) altas concentraciones, ión determinante de potencial, b) bajas concentraciones, ión determinante de potencial y c) presencia de ión adsorbido específicamente, que va a determinar el punto cero de carga. Nota, el potencial ζ para los 3 casos deberían ser iguales.

II.4. PROPIEDADES Y CARACTERISTICAS DEL CARBON ACTIVADO.

INTRODUCCION.

Se analiza brevemente las propiedades más importantes del carbón activado; tal como su área de exposición, la granulometría, la estructura de poros, peso específico y composición química (cadenas de carbón), que participa en la activación del carbón.

II.4.1. FABRICACION DEL CARBON ACTIVADO.

La fabricación del carbón activado se realiza por carbonización de materiales de carbón. Se crea una estructura compleja de poros, por lo que poseen una gran área superficial. El material carbonoso está compuesto de cascara de coco, semillas de fruta, carbón bituminoso, madera, azúcar, etc.

En la carbonización ocurre una descomposición pirolíticas de hidrógeno y oxígeno. Los átomos de carbón se semi-ordenan formando sólidos conocidos, que por lo general son muy irregulares debido a la formación de poros durante la activación. La activación ocurre

en dos etapas; en la primera hay una desorganización de los carbones y preferencialmente la formación de poros pequeños (microporos y poros de transición), al terminar esta etapa no más del 10% de peso total falta de reaccionar. La segunda etapa ocurre la solidificación y la formación de poros más grandes (macroporos), haciendo decrecer el área específica del material, en la última etapa de quemado del carbón.

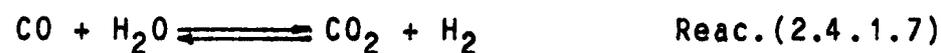
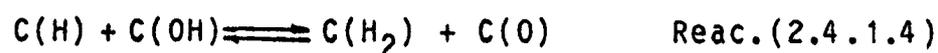
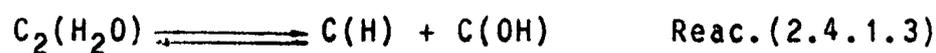
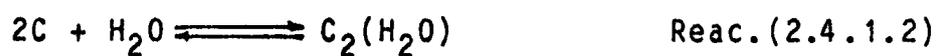
La activación se efectúa a altas temperaturas entre 700 y 1000°C y en ausencia de oxígeno. El oxígeno ataca fuertemente al carbón, decreciendo el área de exposición. El carbón es ayudado a reaccionar con catalizadores tales como óxidos, carbonatos alcali-metálicos, Fe, Cu y otros metales.

La siguiente reacción representa la activación del carbón en agua:



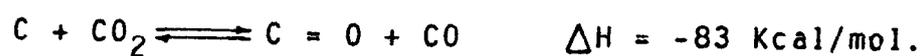
se sabe que en la reacción aparece hidrógeno pero no monóxido de carbono.

Long y Sykes, proponen que en la primera etapa ocurre la adsorción de las moléculas de agua, posteriormente la disociación y adsorción de las moléculas de oxígeno e hidrógeno, dadas por las reacciones siguientes:



Los paréntesis significan que la molécula se adsorbe en la superficie del carbón.

Solamente el 2% de la superficie total participa en reacción. Los carbones de muy baja actividad son los que actúan con la máxima valencia. Los sitios donde hay enlaces simples ayudan a reaccionar y, los que contienen doble enlace reaccionan con el monóxido de carbono y el dióxido de carbono. El mecanismo explicado depende del hidrógeno y no del monóxido de carbono. La reacción del dióxido y el monóxido de carbono con carbones de enlace divalente, está dada como sigue:



Reac.(2.4.1.8)



Reac.(2.4.1.9)

El hidrógeno se produce de acuerdo a las Reac.(2.4.1.5) y Reac.(2.4.1.7), pero también pueden reaccionar con carbones divalentes, formando enlaces simples.



Reac.(2.4.1.10)

Este mecanismo no ha sido completamente explicado, debiendo considerar como variables de la química orgánica, que ocurre en ciertos lugares de la superficie del carbón y la posición de los átomos de carbón en su estructura, pues estos se oxidan preferencialmente los que están en la superficie; además la estructura del carbón es importante, porque si fuera idéntica a la del grafito, tendrían capas de carbonos en la superficie ayudando a la reacción.

Un estudio ⁽²⁾ de difracción de rayos-x ha indicado que la estructura del carbón activado es casi amorfa, pero en las regiones de átomos ordenados es similar a la del grafito. Este mismo estudio ha indicado que el tamaño de estos micro-cristales se incrementan dependiendo de la temperatura de activación y de las propiedades del carbón, teniendo presente que las propiedades dependen exclusivamente de la temperatura.

En las siguientes figuras se representa la estructura del carbón activado y el grafito, puede verse que las capas de átomos de carbono es considerablemente desordenada y separadas.

La figura 2.4.1.1. y 2, muestra la estructura del carbón activado, la separación entre los átomos de carbono, tal como lo muestra la figura 2.4.1.2., se debe a intersticios ocupados por grupos funcionales orgánicos y oxígeno que provienen de adicionar al carbón cáscara de coco, pepas de frutas, u otros.

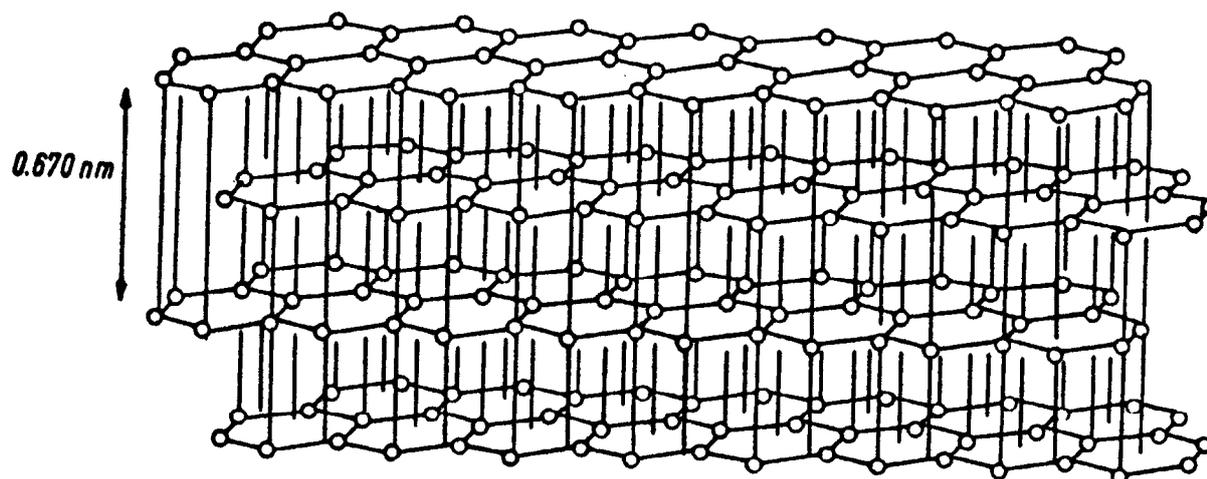


FIG. 2.4.1.1. Representación esquemática de la estructura del grafito. Los círculos denotan la posición de los átomos de carbono, donde las líneas horizontales representan los enlaces carbono-carbono.

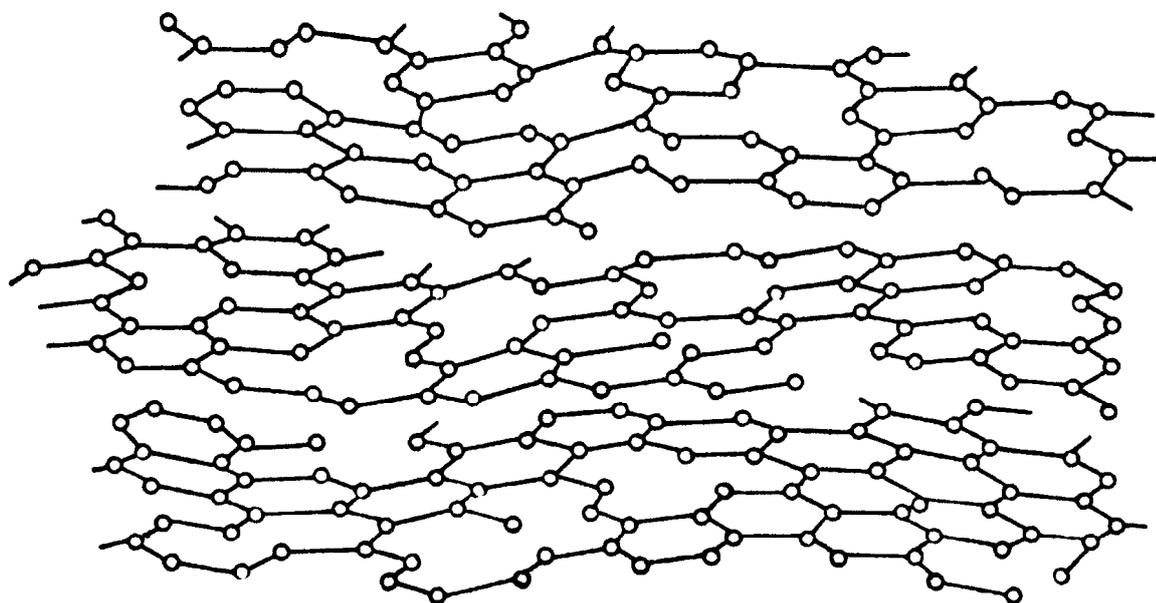


FIG.2.4.1.2. Representación esquemática de la estructura del carbón activado. Contiene oxígeno con grupos funcionales orgánicos, que se encuentran separando al grafito en el sistema.

II.4.2. PROPIEDADES DEL CARBÓN ACTIVADO.

Una característica importante del carbón activado es la porosidad y ciertamente no se conoce por completo.

Dubinín, clasificó los poros en tres tipos, que son macroporos, poros de transición y microporos. Los macroporos contribuyen poco al área superficial del carbón, tienen un radio efectivo de 1000 - 2000 Å. Los

poros de transición tienen un radio efectivo de 20-1000 Å y el 5% aporta al área total. Los microporos tienen el 95% del área total superficial del carbón y tiene un rango de diámetro de 10-20 Å, siendo el más importante en la adsorción.

Los grupos funcionales ayudan a crear nuevos sitios activados, algunos investigadores ^(1, 2) han propuesto algunos de estos grupos, que son más de 10, por ejemplo: CO, CO₂, grupos carboxilatos, grupos hidroxifenil, anhídridos, ciclo peroxidos, etc.

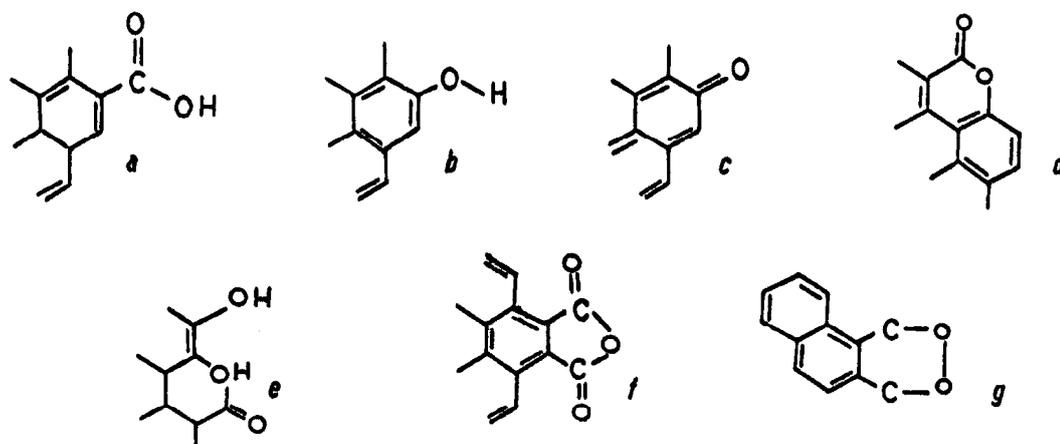


FIG.2.4.2.1. Estructura de algunas oxidaciones superficiales propuestas para el carbón activado: a) ácido carboxílico, b) hidroxifenol, c) tipos quinone grupos carbonil, d) normal, e) tipos lactones fluorescencias f) ácidos anhídricos carboxílicos y g) ciclo peroxido.

Un papel importante que desempeñan los grupos funcionales es dar propiedades hidrofílicas a la superficie del carbón, pues es de naturaleza polar, al adsorberse moléculas de agua y lo más probable que se formen enlaces de hidrógeno. La naturaleza hidrofílica es favorecida por la conductividad eléctrica, debido a la estructura parecida del grafito, considerándose este como una superficie metálica.

Las propiedades del carbón dependen exclusivamente de la temperatura, por lo tanto a diferentes temperaturas de activación, este puede adsorber cationes o aniones. Al volatilizarse los elementos que componen el carbón produce poros y cenizas; la cantidad de cenizas aumenta cuando se incrementa la temperatura, por lo que también varían las propiedades del carbón. Se asume que la composición de las cenizas es: K_2O , Na_2O , CaO , MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , P_2O_5 , SO_3^- , Cl^- , Y, estas impurezas pueden limpiarse con ácido clorhídrico o ácido fluorhídrico, después de la activación.

La siguiente tabla muestra algunas propiedades más importantes del carbón.

TABLA 2.4.2.1.

PROPIEDADES FISICAS DEL CARBON ACTIVADO

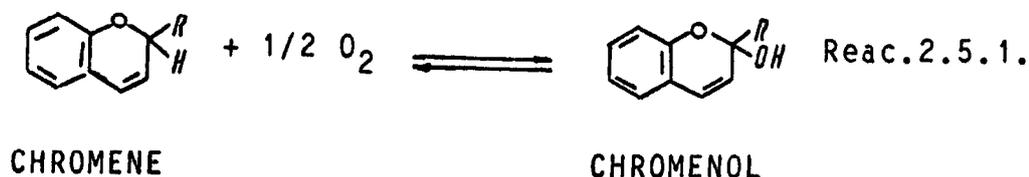
Area superficial m ² /g . de carbón.....	1000-1250
Densidad del carbón g./cm ³	0.80-0.85
Densidad real del carbón g./cm ³	2 - 2.22
densidad aparente del carbón g./cm ³	0.45-0.48
Porosidad volumétrica cm ³ / g.	0.7 - 0.85
Porcentaje de hueco	38 - 45
Calor específico (a 100 °C) Kcal/Kg. °C	0.20-0.25
Dureza	95 - 90
Porcentaje de cenizas	1 - 4

II.5. MECANISMO DE ADSORCION.

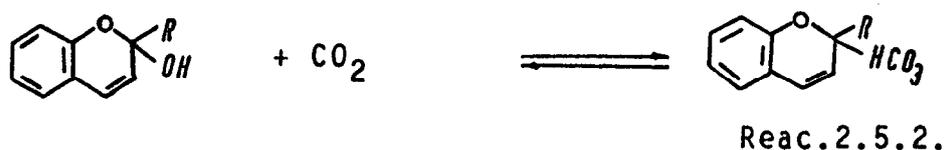
El mecanismo de adsorción del cianuro de oro en el carbón activado se basa fundamentalmente en la adsorción específica de los iones $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ sobre los sitios activados del carbón, y esta adsorción específica esta gobernada por fuerzas de tipo físico y químico (fisisorción y quimisorción).

(2,4,13)
 Diversas teorías han intentado explicar esta adsorción específica, como es el Modelo de Energía de Solvatación Iónica, de acuerdo a esta teoría el grado y tipo de hidratación iónica es el principal factor que determina la adsorción específica. Si hay una cierta cantidad de iones estables en solución, se producirá primeramente una hidratación en la superficie del carbón, quedando los iones en otra capa (hidratación débil); debido a la movilidad eléctrica, las mismas moléculas de agua provocan su desorción en forma ordenada para que el ión $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ entre en contacto con la superficie.

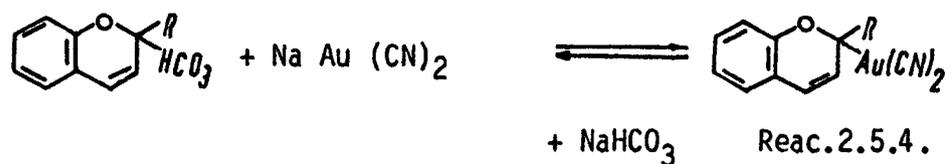
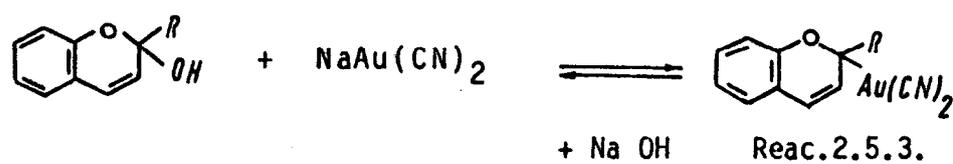
La superficie del carbón desplaza al agua, por la oxidación de los grupos funcionales Chromene a Chromenol dado por:



También el carbón puede reaccionar con un grupo hidróxido y el CO_2 que se encuentra en la superficie o en solución, formando un bicarbonato, dado por:



Luego de alcanzar el equilibrio entre las moléculas de agua y la superficie del carbón, el NaAu(CN)_2 , va a tener gran afinidad en los sitios activos del carbón, desplazando el hidróxido o al carbonato para adsorberse específicamente el ión Au(CN)_2^- en el carbón, de acuerdo a:



Estos cambios que ocurren en la superficie del carbón dependen de la fuerza iónica de la solución y del pH. Al crecer la fuerza iónica, resulta un decrecimiento de la cantidad de agua en la superficie y el aumento de los iones en la doble capa eléctrica. Los cationes que son adsorbidos en la doble capa, proporcionan sitios adicionales (sitios cationicos) para la adsorción del ión $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, y CN^- ; se establece que el ión CN^- no es adsorbido específicamente y, causa un efecto negativo sobre la adsorción del cianuro de oro, debido a la competencia entre estos iones por los sitios catiónicos. Este mecanismo de adsorción involucra la formación de una multicapa de iones, tal como se muestra en la figura 2.5.1.

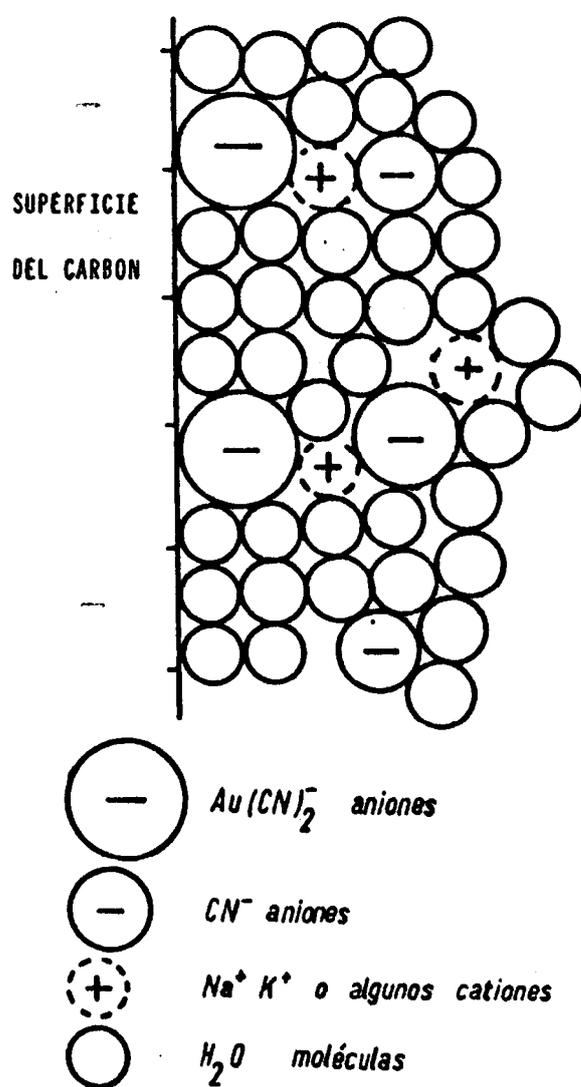


FIG. 2.5.1. Representación esquemática del Mecanismo de Adsorción del Cianuro de Oro en el Carbón Activado.

(IV)

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

INTRODUCCION.

Las Isotermas de adsorción se obtienen de datos experimentales de la concentración de oro en solución, que recircula ascendentemente a través de la columna de adsorción, extrayendo muestras a intervalos de tiempo definido.

Las experiencias se definen de acuerdo a los Diseños Experimentales, este método permite obtener de sus resultados la máxima información con el mínimo de experiencias. El análisis de los resultados se realiza por métodos estadísticos, por lo tanto todos los datos están sujetos a un error experimental, determinando la influencia real del parámetro (efecto) e interacciones. El método de optimización se basa en un modelo matemático lineal en la zona de la superficie respuesta.

Se muestran los equipos usados en las experiencias, también se hace referencia al manejo del analizador

de potencial zeta y, la preparación de la solución experimental a partir de la solución madre (de Planta Industrial).

III.1. MATERIALES.

El carbón utilizado en este estudio es de procedencia U.S.A., adquirido por la Cía Minera Brass, para la Planta de Cianuración ubicada en la localidad de Inca de Oro, a 100 kms. de la ciudad de Copiapó. El carbón es de tipo granular, fabricado de cáscara de coco y activado a altas temperaturas. Su granulometría varía de la malla 6 a la 20 (3.327 - 1.18 mm. respectivamente), posee el 68% y 98% de acumulado cernido en la malla 10 y 14 respectivamente, con un área superficial de 1.5 a 3.00 m²/g. de carbón, en esas mallas. Según datos de poros el 80% del área total lo contribuyen los microporos de 18 a 21 Å de diámetro.

La Solución Madre pertenece a la misma compañía recién mencionada, esta solución es el producto de una Lixiviación en Pilas. El mineral lixiviado son Relaves provenientes de un circuito de Amalgación-Flotación que contienen oro. Es importante hacer notar que estos relaves traen reactivos de flotación y otras impurezas

metálicas, que provocan problemas en la lixiviación (en este estudio no se consideran) y en la adsorción; por lo tanto, la solución rica es compleja y difícil de predecir su real contenido. Los 20 litros de solución contienen:

COMPOSICION DE LA SOLUCION MADRE

Oro.....	8.48	mg/l
Cianuro de Sodio.....	7.08	g/l
Cobre	1.84	g/l
Fierro Total	80.10	mg/l
Sodio	15.75	g/l
Cloruro	1.64	g/l

III.2. CONDICIONES EXPERIMENTALES.

Las experiencias programadas conducen a determinar el **plano respuesta**, también da la referencia para avanzar hacia el óptimo en el sistema cianuro de oro-carbón activado. Por lo tanto se obtendrá:

1. Isotermas de adsorción para el cianuro de Au a temperatura ambiente.

2. Adsorción a diferentes concentraciones iniciales de Au, NaCN y pH.
3. El efecto que provoca en el sistema carbón - solución el pH, concentración de oro en solución, velocidad de flujo de la solución en la columna de adsorción y concentración de cianuro de sodio en solución.

La siguiente tabla resume las condiciones experimentales y de operación

TABLA 3.2.1.

CONDICIONES EXPERIMENTALES		
Carbón Activado.....	3.0	g
Volúmen de Solución Experimental.....	500.0	ml.
Concentración de Oro	8.43 - 4.41	mg/l
Concentración de Cianuro de Sodio	11.73 - 6.00	g/l
pH	13.0 - 10.4	pH
Velocidad de flujo	5.38 - 2.48	ml/s-cm ²
Temperatura	20	°C
Tamaño del Carbón	-10 - + 14	Mallas Ty

III.3. DISEÑO EXPERIMENTAL.

Los Diseños Factoriales 2^n permiten obtener el máximo de información, con el número mínimo de experiencias; estos diseños permiten estudiar los efectos de todas las combinaciones de n variables (o factor), tomando en cada una de ellas dos niveles experimentales, el Nivel Superior e Inferior, y donde $2^n = N$, indica el número de experiencias que deben realizarse para las distintas combinaciones experimentales.

Para el estudio de parámetros de adsorción se han definido las siguientes variables:

1. **Variables Dependientes o Respuestas:** Es el porcentaje de recuperación de oro desde la solución, determinada de los datos experimentales de la cinética de adsorción.
2. **Variables Independientes:** Estas variables han sido definidas de acuerdo a la literatura ^(7,13,14) disponible y, en base al mecanismo de adsorción, los cuales son: El pH de la solución, concentración de oro en solución en mgr/l. y la concentración de cianuro de sodio en solución en gr./l.

Las variables anteriores se denominan **Variables Principales**, la cuarta variable es la velocidad de flujo en ml/s-cm².

Los niveles experimentales que han sido definidos de acuerdo a las soluciones de trabajo en la planta de cianuración (propietario Cía. Minera Brass), se muestra en la Tabla 3.3.1.

TABLA 3.3.1.

DEFINICION DE NIVELES EXPERIMENTALES			
	N I V E L E S		
	SUPERIOR +	CENTRAL 0	INFERIOR -
A : pH	13.0	11.70	10.40 pH
B : Au Solución	8.43	6.37	4.31 mg/l
C : NaCN Solución	11.73	8.87	6.00 g/l
D : Flujo (Q)	5.38	3.93	2.48 ml/s-cm ²

El diseño 2³ se puede considerar como un cubo en tres dimensiones, correspondiendo cada combinación experimental a un vértice, cuyas coordenadas son ± 1 . Luego se deben buscar los vectores ortogonales unitarios, que represente una recta en un plano, para estos propósi-

tos es necesario codificar las variables principales (A, B y C) entre ± 1 . Así por ejemplo para la variable B tenemos:

$$\begin{array}{l} x_2 = \frac{4.31 - a_1}{b_1} = -1 \\ x_2 = \frac{8.43 - a_1}{b_1} = +1 \end{array} \quad \begin{array}{l} a_1 = 6.37 \\ b_1 = 2.06 \end{array}$$

Resolviendo el sistema tenemos:

$$B = 6.37 + 2.06 x_2 \quad \text{Ec.3.3.1.}$$

En la planificación de las experiencias se ha utilizado la **Técnica del Confundido**, en la cual se hace un diseño 2^{4-1} con la variable D (Velocidad de Flujo), confundida con la interacción ABC; para estos propósitos se define la **Matriz de Diseño**, la **Matriz de Variables Independientes**, el **Vector Observación** o Respuesta Experimental (Y) y **Bloque**. Todos estos conceptos ^(9,19,20) están bien definidos en Anexo B2, usualmente se denota de la siguiente forma:

TABLA 3.3.2.

DEFINICION DEL DISEÑO 2³

Nº EXP.	COMBINACION EXP.	X MATRIZ DE VARIABLES INDEPENDIENTE								TECNICA DEL CONFUNDIDO		
		MATRIZ DE DISEÑO				INTERACCIONES				VECTOR OB SERVACION	BLO- QUE I	BLO- QUE II
		I	X ₁ A	X ₂ B	X ₃ C	AB	AC	BC	X ₄ ABC=D			
1	1	+	-	-	-	+	+	+	-	Y ₁	1+P ₁	
2	a	+	+	-	-	-	-	+	+	Y ₂		a+P
3	b	+	-	+	-	-	+	-	+	Y ₃		b+P
4	a b	+	+	+	-	+	-	-	-	Y ₄	ab+P ₁	
5	c	+	-	-	+	+	-	-	+	Y ₅		c+P
6	a c	+	+	-	+	-	+	-	-	Y ₆	ac+P ₁	
7	b c	+	-	+	+	-	-	+	-	Y ₇	bc+P ₁	
8	abc	+	+	+	+	+	+	+	+	Y ₈		abc+P
9		+	0	0	0	0	0	0	0	Y ₉		
10		+	0	0	0	0	0	0	0	Y ₁₀		
11		+	0	0	0	0	0	0	0	Y ₁₁		
12		+	0	0	0	0	0	0	0	Y ₁₂		

La columna I de la matriz X consiste de signos positivos (+1), se usa para estimar la media. La combinación experimental a significa que el factor A está en el

nivel superior y los demás están en el nivel inferior, idénticamente para los demás factores. El Vector AB se obtiene tomando los productos internos del vector A y B, en forma idéntica se generan las otras columnas. Se han agregado al diseño cuatro experiencias más, para determinar el error experimental, el 0 significa que las experiencias deben realizarse en el centro del diseño (nivel central).

Para calcular los efectos principales e interacciones, se toman los productos interiores del vector observación (Y_i) con los correspondientes elementos del factor deseado de la matriz X y, se divide el resultado por 2^{n-1} , es decir:

$$E_X = \frac{Y_i \cdot \text{vector } X}{2^{n-1}} \quad \text{Ec.3.3.2.}$$

Donde:

n = Para efectos principales

$\frac{n(n-1)}{2}$ = Para efectos de las interacciones de 2º orden.

$\frac{n(n-1)(n-2)}{6}$ = Para efectos de las interacciones de 3º orden.

En general 2^n y 2^{n-p} (p N° de variables confundidas), permiten estimar los coeficientes del modelo lineal, cuyo plano respuesta esta dado en la siguiente ecuación:

$$Y = B_0 X_0 + \sum_{i=1}^n (B_i X_i) \quad \text{Ec.3.3.3.}$$

Donde:

Y = Respuesta predicha por el modelo

B_0 = Medio o gran promedio

B_i = Efecto principal unitario (coeficiente)

X_0 = Variable muda cuyo valor es siempre 1.

$X_i = \pm 1$ con $i = 1, 2, 3, \dots, n$

Se ha utilizado el **Método de Doolittle Abreviado**, para ajustar el modelo, basado en el método de los mínimos cuadrados, el cual trata de minimizar la expresión:

$$R = (Y - Y_i)^2 \longrightarrow 0 \quad \text{Ec.3.3.4.}$$

Donde:

R = Residuo

Y = Respuesta predicha por el modelo

Y_i = Respuesta de la combinación experimental.

El modelo lineal propuesto cuyos coeficientes deseamos estimar, se puede escribir en forma matricial como:

$$[\hat{Y}_i] = [X] [\hat{B}]$$

$$[X]^T [\hat{Y}_i] = [X]^T [X] [\hat{B}] \quad \text{Ec.3.3.5.}$$

$$[\hat{B}] = [X^t X]^{-1} [X^t Y] \quad \text{Ec.3.3.6.}$$

Al desarrollar la ecuación anterior se obtienen las denominadas **Ecuaciones Normales**. La solución al sistema de ecuación generado, permite determinar los coeficientes del modelo lineal ajustado, también entrega un análisis de varianza para decidir si el modelo propuesto se ajusta a los resultados experimentales. Este método es claramente explicado en el Anexo B2.

Posteriormente para optimizar los niveles experimentales se ha utilizado el **Método de la Pendiente Ascendente**, que permite encontrar la región experimental de máxima o mínima respuesta, basado en el plano ajustado. Este método propone los niveles experimentales, en que deben asignárseles a las variables para esperar un incremento positivo de la respuesta (% de recuperación de oro desde la solución), este método se explica detalladamente en el Anexo B2.

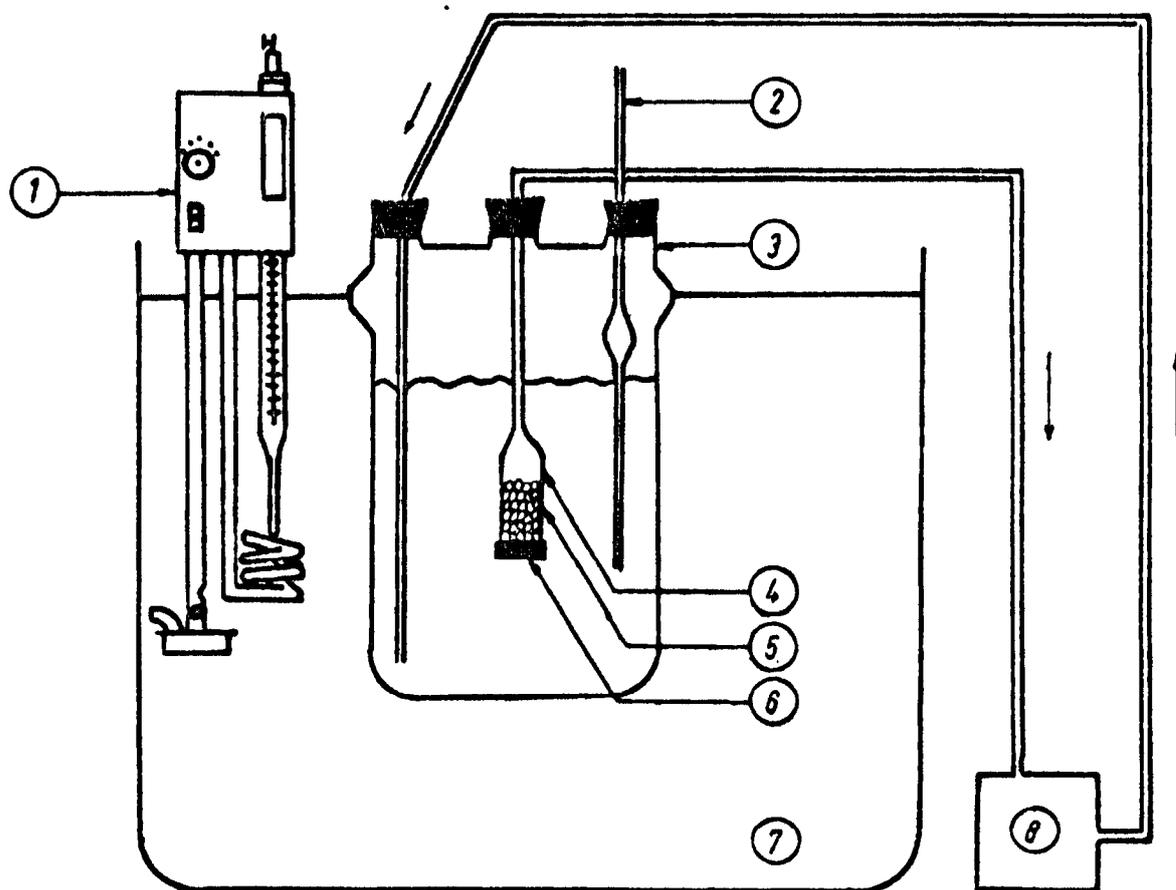
III.4. PREPARACION DE LA SOLUCION EXPERIMENTAL.

Para cada experiencia se ha considerado 500 ml. de solución, a concentraciones de Au, NaCN y pH deseado.

Fijando primeramente la concentración de Au deseado, se mide la cantidad necesaria de solución madre y diluido a 500 ml. Luego la variable pH debe ajustarse considerando la variable NaCN, con su concentración final. Se sabe que la concentración de cianuro libre varía en función del pH (ver Ec.2.1.1. y Anexo A1). Con esta ecuación se sabe teóricamente la cantidad de NaCN que debe agregarse en exceso, de tal forma que al ajustar el pH deseado (HNO_3 para pH ácido y NaOH para pH básico), quede ajustado el cianuro de sodio en la solución experimental (ver ejemplo de ajuste de variable en Anexo B1).

III.5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y EQUIPOS UTILIZADOS.

La Fig.3.5.1. representa esquemáticamente los equipos usados para la adsorción, (ver Anexo B3). Inicialmente se agrega a los 500 ml de solución experimental al reactor Vessel, mientras este permanece en el baño termos-



- 1- Controlador de temperatura
- 2- Pipeta
- 3- Reactor
- 4- Columna
- 5- Carbón
- 6- Filtro
- 7- Agua destilada
- 8- Bomba peristáltica

FIG.3.5.1. Representación esquemática de los equipos usados para la adsorción del cianuro de oro en el carbón activado.

tático con agua destilada, hasta alcanzar una temperatura constante de 20°C, el controlador de temperatura mantiene recirculando el agua, entregando el calor necesario para mantener la temperatura de trabajo.

La próxima etapa comienza al cargar el carbón activado en la columna (3 gr. de tamaño 10 x 14 mallas), esta se instala en el reactor Vessel y se conecta con la bomba peristáltica, que permite recircular la solución experimental ascendentemente a través de la columna; ajustando la velocidad de flujo deseado en el controlador de flujo. Para mantener homogénea la solución se agita periódicamente. El tiempo cero se considera en el momento en que la solución empieza a pasar por la columna.

La columna está fabricada de un tubo Pyrex de longitud 9.00 cm. de diámetro 1.60 cm., en la parte inferior y la superior donde va conectada hacia la bomba peristáltica tiene un filtro de acero inoxidable (malla 28), adherida con un pegamento adecuado.

Periódicamente a cada experiencia se ha pipeteado 20 ml. de solución de muestra del reactor para análisis químico. Al extraer la última muestra del reactor, esta representa el 32% del volumen total, por lo que no

se considera significativo el error en este estudio. La extracción de la última muestra se hizo al cabo de tres horas, considerado tiempo óptimo para que el sistema alcance el equilibrio de la adsorción del cianuro de oro.

Las mediciones del potencial zeta se realizaron en el Zeta Potencial Analyzer, MIC P/N: 120/42801/00; efectuando mediciones de potencial zeta para el carbón activado en agua bidestilada en función del pH. En el Anexo B4 se analiza el procedimiento y fundamentos del analizador de potencial zeta.

III.6. METODO DE ANALISIS DE LAS MUESTRAS.

Las experiencias programadas del diseño experimental 2^o y 2^o determinan las curvas de adsorción del cianuro de oro en el carbón activado, para esto se ha extraído muestras de solución experimental a los 4, 30, 60, 90, 120 y 180 minutos de cada experiencia. Cada muestra representa una media del 2.80% en peso de la cantidad de oro en solución.

El Atomic Absorption Spectrophotometer, Serie AA-775 (de Varian Techtron PT LTda. Springuale, Australia; autor técnico E. Rothery), determina la concentración del elemento de interés desde soluciones. En términos generales, la lámpara permite hacer pasar a un nivel superior de energía el elemento en cuestión, que se manifiesta en la luminosidad de esta lámpara, midiendo así el espectro de luz, basados en los datos proporcionados al instrumento; que son la concentración de otros iones presentes en la solución muestra, estos datos se denominan Matriz. Por este método se ha determinado las concentraciones de Au, Cu, Fe y Na de las soluciones muestras, que corresponden a todos los puntos experimentales del diseño.

Para el Cianuro, se ha determinado su concentración por el "Método de Liebig"; que consiste en titular la muestra con nitrato de plata, usando como indicador yoduro de potasio, hasta alcanzar un color amarillo lechoso.

El "Método de Volhard" se ha utilizado para determinar la concentración de cloro; que consiste en titular la muestra con nitrato de plata, usando como

indicador cromato de potasio, hasta alcanzar un color amarillo-rojo ladrillo.

Todos los análisis se realizaron en el Instituto de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (IDICTEC), de la Universidad de Atacama.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIONINTRODUCCION.

Todas las Isotermas de Adsorción se obtuvieron a diferentes concentraciones de cianuro de oro y sodio, como también a diferentes pH y velocidad de flujo, a través de un diseño 2^4-1 , sirviendo como base las concentraciones de la Planta Industrial.

(2,3,7,13,14)
Numerosos investigadores concuerdan que la temperatura es una variable que índice en la adsorción, pero no es una variable manipulable en el proceso industrial, de aquí que se considera como una constante en nuestro estudio, y las experiencias se realizaron a temperatura ambiente (20°C).

Para hacer un análisis minucioso de las variables, se utilizará la información que entrega los diseños factoriales y el comportamiento de cada factor en el sistema solución cianurada - carbón activado. El efecto de las variables están graficados en función de las

constante de la ecuación de Freundlich (b y n) y los micromoles de oro adsorbido por gramo de carbón (Q).

IV.1. RESULTADO DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCION.

Las Isotermas de Adsorción para el diseño 2' se muestran en la figura 4.1.1., los datos experimentales se encuentran en el Anexo C1; estas curvas están graficadas en función de los micromoles de oro adsorbido por gramo de carbón en función del tiempo en minutos.

De acuerdo a las Isotermas de Freundlich ($Q = bC^n$), los datos experimentales de la investigación dan un buen ajuste con este modelo, los cuales se muestran en la Fig.4.1.2. Los valores obtenidos de las constantes b y n de la ecuación de Freundlich están dados en la Tabla 4.1.1.

Las curvas de adsorción alcanzan el equilibrio alrededor de las tres horas.

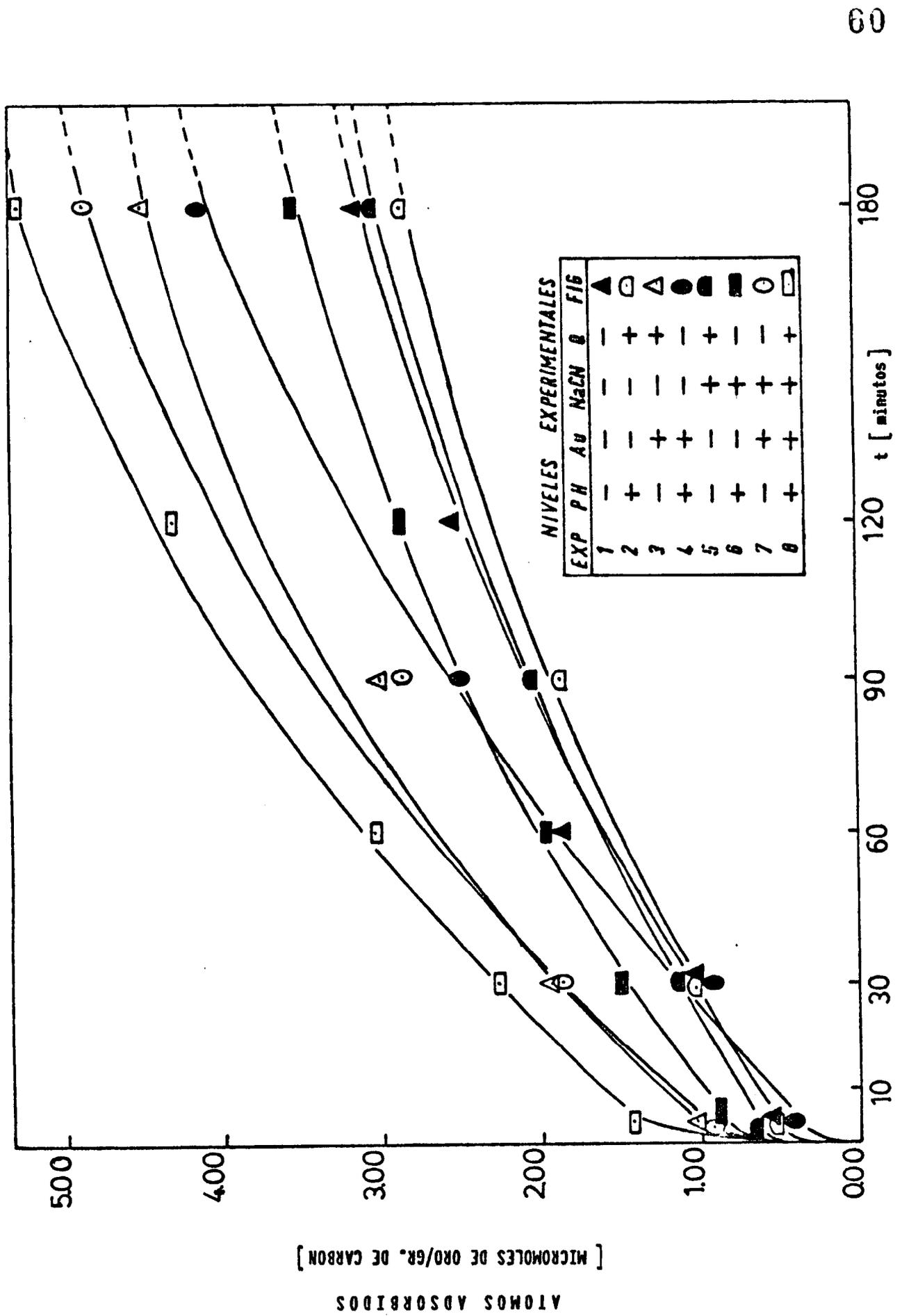


FIG. 4.1.1. Isothermas de adsorción del cianuro de oro en el carbón activado a temperatura ambiente (20°C), como función del tiempo en minutos. Las ocho experiencias representan el diseño experimental 2³.

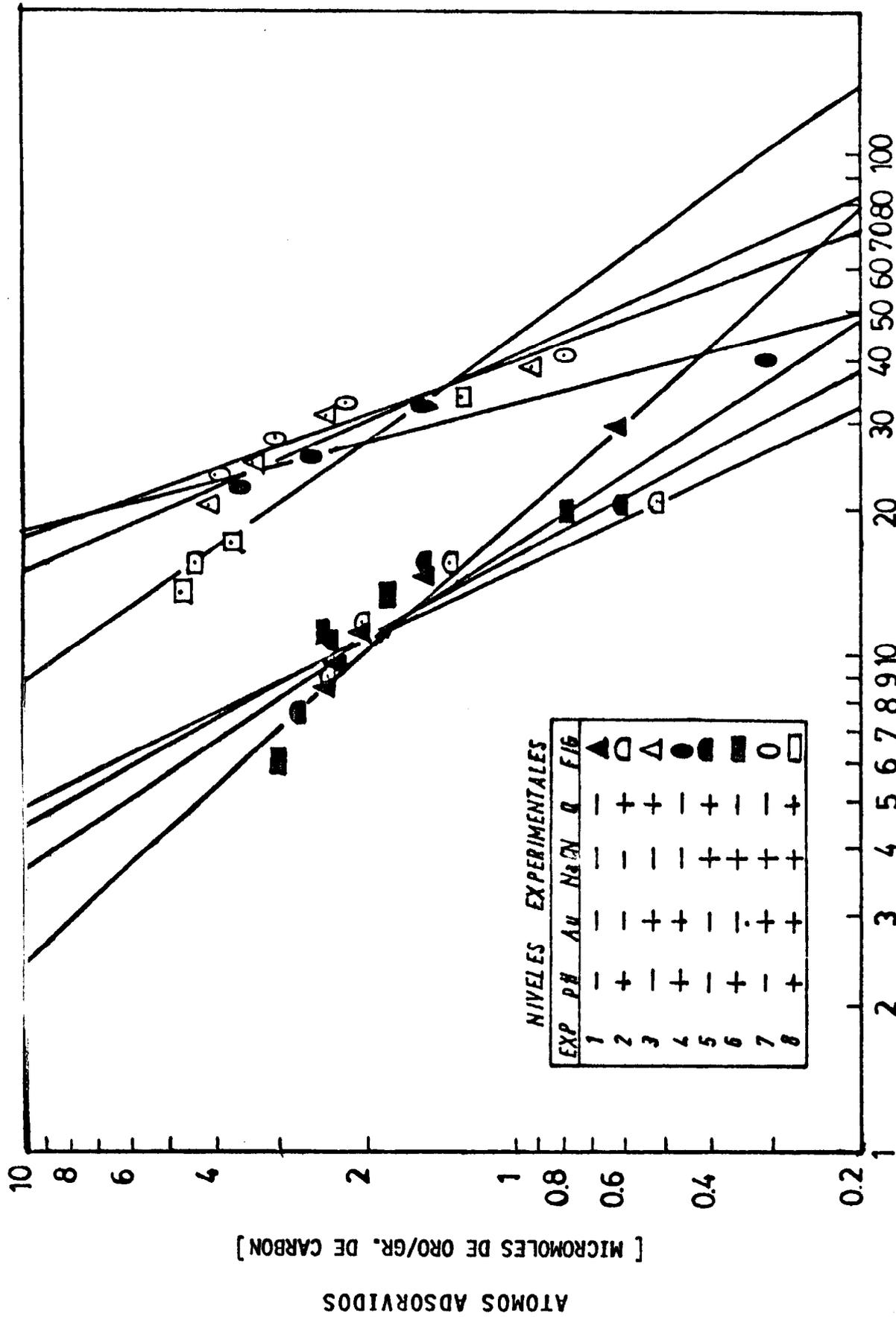


FIG.4.1.2. Isotermas de Adsorción del Cianuro de Oro en el Carbón Activado, de acuerdo a la Ecuación de Freundlich.

TABLA 4.1.1.

VALORES DE LAS CONSTANTES DE FREUNDLICH $Q = bC^n$			
DISEÑO 2 ³	EXPERIENCIA	b	n
	1	295.46	- 2.11
	2	196.92	- 1.91
	3	4 191.79	- 2.25
	4	5930 61.86	- 3.80
	5	69.16	- 1.49
	6	26.41	- 1.10
	7	36685.96	- 2.84
	8	194.04	- 1.38

IV.2. DISCUSION DE RESULTADOS

IV.2.1. ANALISIS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL.

Como se ha planteado anteriormente el diseño factorial permitirá analizar cuatro variables en el sistema solución cianurada - carbón activado, de tal forma que se pueda llegar a determinar los niveles óptimos de las variables en estudio, tomando como base las Isotermas de adsorción.

La Fig.4.2.1.1, se obtuvo a partir de los datos experimentales de las Isotermas y, representa el porcentaje de recuperación de oro desde la solución como función del tiempo. En las recuperaciones se considera el oro que se extrae en cada muestra para análisis químico.

Todos los resultados del diseño 2³ se encuentran en el Anexo C2.

Antes de analizar las variables, es prioridad investigar si el modelo lineal inicial es válido, en los niveles elegidos de los factores y, probar que existe correlación entre las respuestas experimentales y las del modelo.

El plano respuesta está dado por la siguiente ecuación:

$$Y_R = 64.16 + 2.4 x_1 - 6.5 x_2 + 4.9 x_3 + 2.3 x_4 \quad \text{Ec.4.2.1.1.}$$

Las respuestas experimentales del diseño y del plano están dadas en la siguiente Tabla:

TABLA 4.2.1.1.
RESPUESTAS DEL DISEÑO 2º

RESPUESTAS EXPERIMENTALES	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7	Y8	NIVEL CENTRAL			
									Y9	Y10	Y11	Y12
	62.98	59.91	52.86	44.57	67.44	76.10	47.40	69.35	77.78	74.38	74.24	62.93
RESPUESTAS DEL PLANO	60.99	70.41	52.55	52.73	75.59	75.77	57.91	67.33	64.16	64.16	64.16	64.16

La ecuación 4.2.1.1. representa el plano respuesta, cuyas variables están codificadas en valores adimensionales (± 1), pero el interés está en detectar la cima del cerro (óptimo) en función de las medidas o unidades medibles en el Laboratorio; por ello que es necesario descodificar la ecuación 4.2.1.1., obteniéndose la ecuación del plano, cuyas variables toman valores reales, dado por la siguiente ecuación:

$$Y_R = 40.93 + 1.85 X_1 - 3.17 X_2 + 1.74 X_3 + 1.59 X_4$$

Ec. (4.2.1.2.)

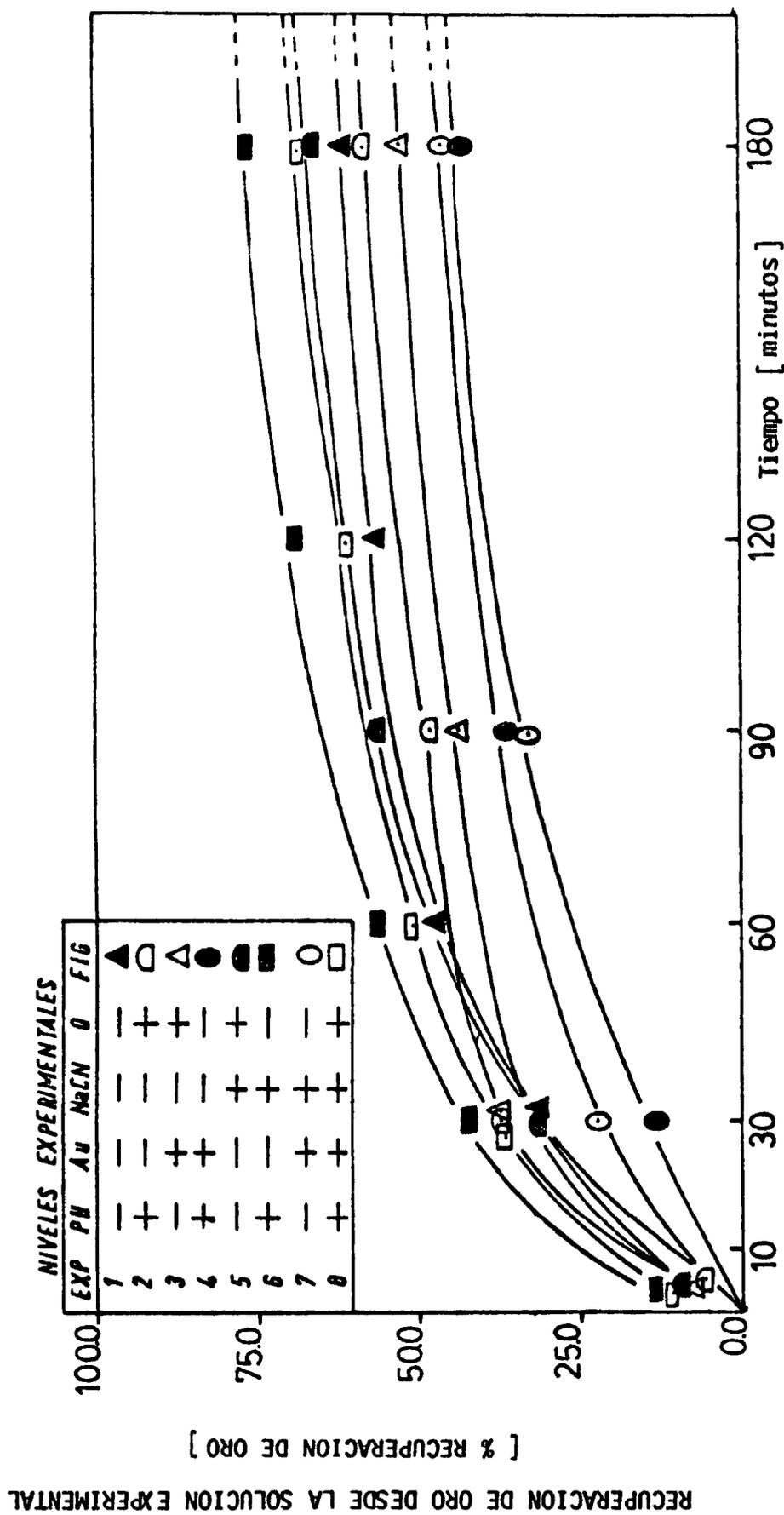


FIG. 4.2.1.1. Avance de las respuestas (% de recuperación de oro desde la solución experimental), del diseño 2^o con función del tiempo de adsorción del cianuro de oro en el carbón activado, hasta alcanzar el equilibrio.

Donde:

Y_R = Respuesta del plano (descodificado)

X_i = Factores o variables, para:

$i = 1$: pH [pH]

$i = 2$: Au [mg/l]

$i = 3$: NaCN [g/l]

$i = 4$: Q [ml/s-cm²]

Respecto al modelo lineal adoptado, se debe verificar si se ajusta a las respuestas del plano; para estos propósitos se hace un análisis de varianza (ANAVA), dado en la Tabla 4.2.1.2.

TABLA 4.2.1.2.

ANALISIS DE VARIANZA DEL DISEÑO 2³ (ANAVA)

FUENTE DE VARIACION	SUMA DE CUADRADOS	GRADO LIBERTAD	VARIANZA
Suma Bruta de cuadrado	50785.77	12	
Debido a B_0 (Prom.)	49399.35	1	
Debido a B_1 (A)	46.32	1	46.32 *
Debido a B_2 (B)	341.19	1	341.19 **
Debido a B_3 (C)	199.45	1	199.45 **
Debido a B_4 (D)	42.75	1	42.75 *
Suma Residual	754.97	7	107.85 *
Error Experimental	125.91	3	41.97
Desajuste	629.07	4	157.26 *

* No es significativo

** Es significativo

Para docimar las variables se hace el test estadístico F , y se establecen las siguientes hipótesis nulas:

1. H_0 : Varianza del residuo $<$ varianza del error experimental. Si se acepta H_0 (no es significativo), significa que las diferencias detectadas en el residuo corresponden al error experimental, por lo tanto se acepta el modelo.
2. H_0 : Varianza del desajuste $<$ varianza del error experimental. Si se rechaza H_0 (es significativo), se concluye que el modelo parece ser inadecuado.
3. H_0 : Varianza del efecto = varianza del error experimental. Si se rechaza H_0 , se concluye que el factor influye en el sistema analizado.

La solución a esta hipótesis nula, según el test estadístico F es:

Si $F > F_{\alpha} (\theta_1 - \theta_2)$, entonces se rechaza H_0 .

Donde F se obtiene de la razón entre la varian-
za mayor (σ_1) dividido por la varianza menor (σ_2). Y α
es el grado de significación, con σ_1 y σ_2 grados de
libertad.

Haciendo el test estadístico F para el desajus-
te y el residuo se tiene:

TABLA 4.2.1.3.

DOCIMACION DE VARIANZA PARA EL MODELO (2³)

VARIABLE	GRADO DE SIGNIFICACION	DOCIMA
Residuo	$\alpha = 0.75$	Se acepta H_0 , no es significativa
	$\alpha = 0.90$	Se acepta H_0 , no es significativa
Desajuste	$\alpha = 0.75$	Se acepta H_0 , no es significativa
	$\alpha = 0.90$	Se acepta H_0 , no es significativa

De lo anterior se concluye que el modelo se
acepta.

Ahora se debe saber si la región (cubo) que se
ha elegido está cercana al óptimo, en caso contrario se
debe avanzar hacia ella (Método de la pendiente ascendente),
para ello se calculan sus efectos, los que se muestran en
la Tabla 4.2.1.4.

TABLA 4.2.1.4.

EFECTOS DE LAS VARIABLES E INTERACCIONES (2³)

	VARIABLES				INTERACCIONES			
	pH	Au	NaCN	Q	pH-Au	pH-NaCN	Au-NaCN	Promed.
Efectos	4.8	-13.0	9.9	4.6	2.0	10.4	-0.3	64.16

Haciendo la sumatoria de los efectos principales y los de segundo orden en valor absoluto ($|\sum E (\text{primer orden})| < |\sum E (\text{segundo orden})| \implies$ estar en la región óptima), se concluye que el rango experimental elegido no corresponde al óptimo.

En consecuencia se debe avanzar hacia el óptimo proponiendo nuevos niveles experimentales, a través del método de la pendiente ascendente, los que se analizan a través de los coeficiente (pendientes de la ecuación 4.2.1.2.).

El conjunto de experiencias propuestas por el método de la pendiente ascendente, se encuentran en anexo C2. Dado que la concentración de oro es muy significativa

en el diseño, se ha avanzado hacia el óptimo a través de esta variable; se proponen las siguientes experiencias (Tabla 4.2.1.5.), cuando el nivel de oro en solución disminuye (dado que la pendiente es negativa). Para verificar el avance hacia el óptimo, se realizaron las experiencias 3, 5 y 7.

TABLA 4.2.1.5.

EXPERIENCIAS PROPUESTAS POR EL METODO DE LA
PENDIENTE ASCENDENTE, PARA EL DISEÑO 2^o

VARIABLES	pH [pH]	Au [mg /l]	NaCN [g /l]	Q [ml/S-cm ²]	% Recuperación	
					Exp.	Plano
Diferencia (ΔX_i)	0.184	-0.50	0.382	0.177		
Nivel Central	11.70	6.37	8.87	3.93		
EXPERIENCIAS:						
3	12.25	4.87	10.01	4.46	72.06	72.65
4	12.43	4.37	10.39	4.63	-	75.50
5	12.62	3.87	10.78	4.81	76.60	78.40
7	12.98	2.87	11.54	5.16	76.62	84.12

La recuperación de oro desde la solución alcanza una media de 76.61%, lo que significa que por este método no se puede avanzar más hacia un plano de mayor respuesta;

en consecuencia se deberá adoptar un nuevo diseño experimental, tomando como niveles centrales a la mejor experiencia propuesta por este método y se considera además la influencia de cada factor según la docimación de varianza, dado en la Tabla 4.2.1.6.

TABLA 4.2.1.6
DOCIMACION DE VARIANZA DE LOS FACTORES (2°)

VARIABLE	GRADO DE SIGNIFICACION	DOCIMA
pH	$\alpha = 0.75$	Se acepta Ho, no es significativo
	$\alpha = 0.90$	Se acepta Ho, no es significativo
Au	$\alpha = 0.75$	Se rechaza Ho, es significativo
	$\alpha = 0.90$	Se rechaza Ho, es significativo
NaCN	$\alpha = 0.75$	Se rechaza Ho, es significativo
	$\alpha = 0.90$	Se acepta Ho, no es significativo
Q	$\alpha = 0.75$	Se acepta Ho, no es significativo
	$\alpha = 0.90$	Se acepta Ho, no es significativo
pH-Au	$\alpha = 0.75$	Se acepta Ho, no es significativo
	$\alpha = 0.90$	Se acepta Ho, no es significativo
pH - NaCN	$\alpha = 0.75$	Se rechaza Ho, es significativo
	$\alpha = 0.90$	Se acepta Ho, no es significativo
Au - NaCN	$\alpha = 0.75$	Se rechaza Ho, es significativo
	$\alpha = 0.90$	Se rechaza Ho, es significativo

De la tabla anterior se concluye que los factores Au y NaCN son significativos en el sistema y están lejos del óptimo. Luego se deben estudiar estas dos variables en el diseño 2^2 , para avanzar hacia el óptimo. Los niveles experimentales para este diseño se muestran en la tabla 4.2.1.7, y fueron estimados de acuerdo al método de la pendiente ascendente.

TABLA 4.2.1.7.

DEFINICION DE NIVELES EXPERIMENTALES (2^2)

VARIABLE	N I V E L E S		
	SUPERIOR +	CENTRAL 0	INFERIOR -
A : Au solución	6.36	4.30	2.24 mgr/l
B : NaCN solución	13.65	10.78	7.91 gr/l

Las Isotermas de Adsorción para el diseño 2^2 , se muestra en la figura 4.2.1.2., los datos experimentales se encuentran en Anexo C1; estas curvas son típicas de adsorción de oro por gramo de carbón como función del tiempo en minutos.

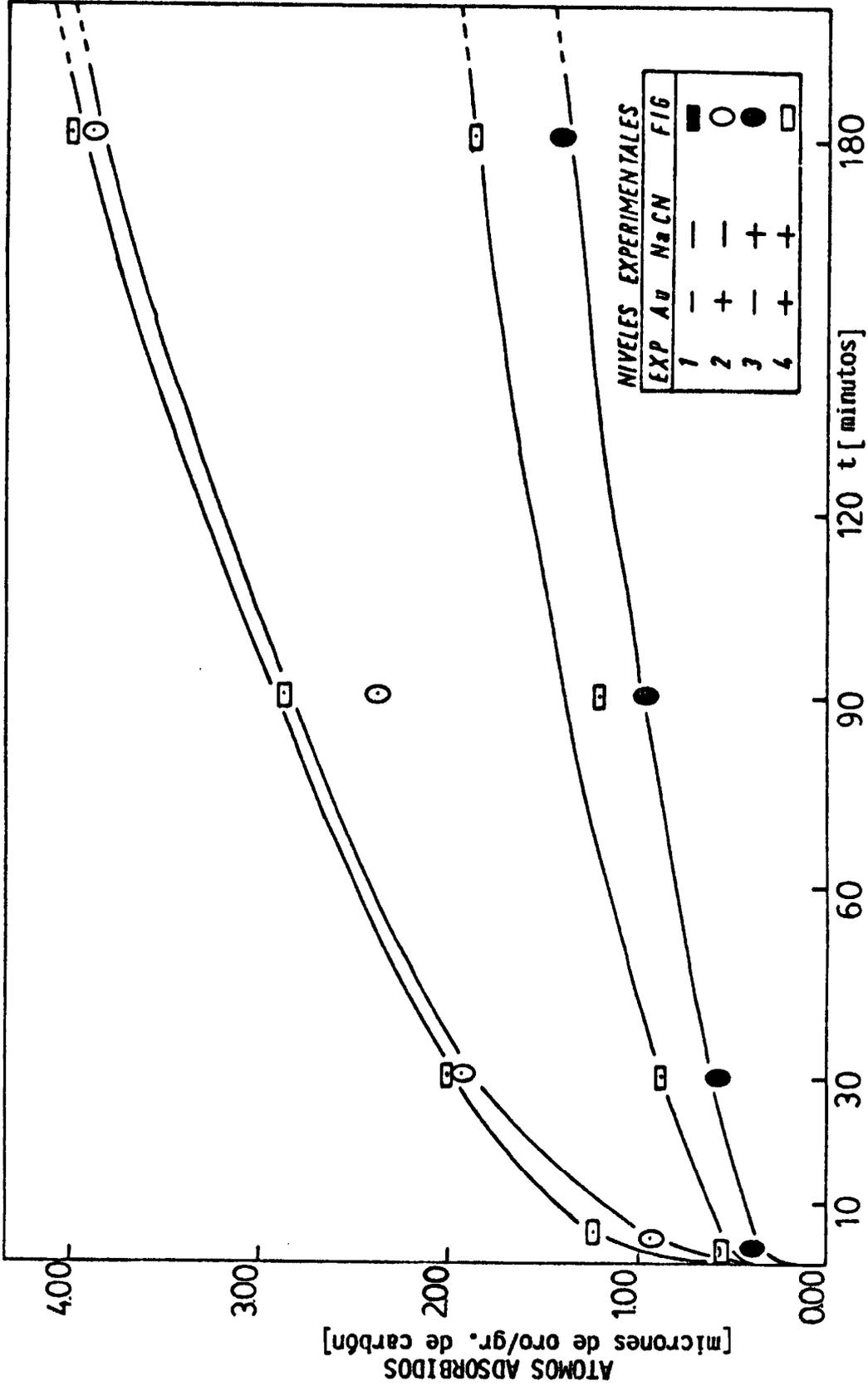


FIG.4.2.1.2. Isotermas de adsorción del cianuro de oro en el carbón activado a temperatura constante (20°C), como función del tiempo. Las cuatro experiencias representan el diseño experimental 2°.

Las Isotermas de Freundlich del diseño 2² se encuentran graficados en la figura 4.2.1.3, cuyas constantes se muestran en la tabala 4.2.1.8.

TABLA 4.2.1.8.

VALORES DE LAS CONSTANTES DE FREUNDLICH
 $Q = bc^n$

Diseño 2 ²	EXPERIENCIA	b	n
	1	3.30	-0.80
	2	56.32	-1.32
	3	2.11	-0.81
	4	54.02	-1.14

Todos los resultados del diseño 2², se encuentran en el Anexo C2, los cuales han sido analizados en un programa computacional.

El plano respuesta obtenido para este diseño está dado por la siguiente ecuación:

$$Y_R = 74.54 - 5.30 X_1 - 0.19 X_2 \quad \text{Ec.4.2.1.3.}$$

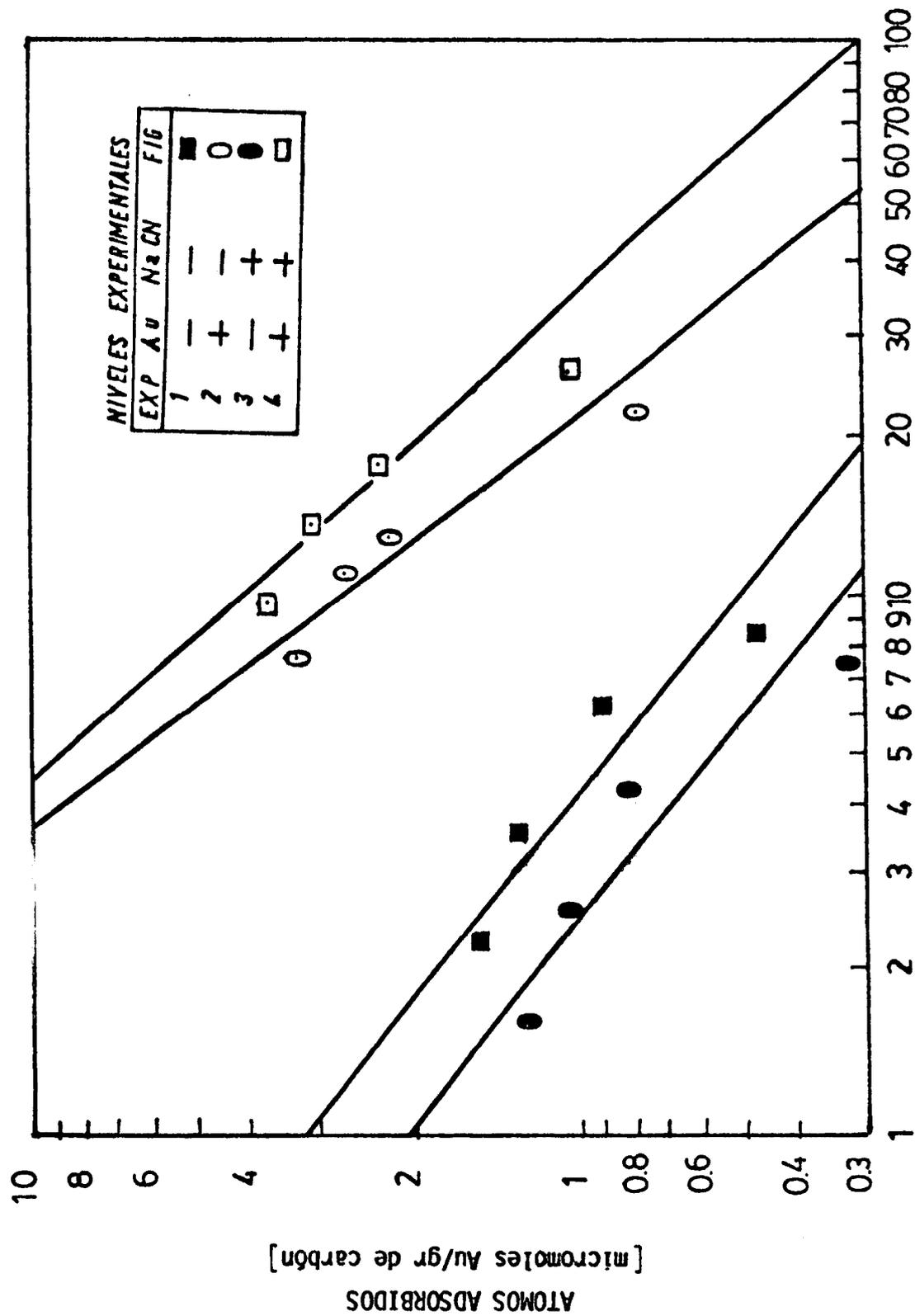


FIG.4.2.1.3. Isotermas de adsorción del cianuro de oro en el carbón activado, de acuerdo a la Ecuación de Freundlich.

La siguiente tabla muestra las respuestas experimentales del diseño y del modelo lineal.

TABLA 4.2.1.9.

RESPUESTAS DEL DISEÑO 2^a

	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄
Respuestas Experimentales	81.00	72.89	83.10	70.00
Respuesta del plano	80.04	69.43	79.64	69.04

La figura 4.2.1.4. muestra la recuperación del cianuro de oro desde la solución, dado en porcentaje, como función del tiempo en minutos.

La descodificación de la ecuación del plano, ecuación 4.2.1.3, sirve para buscar los niveles óptimos por el método de la pendiente ascendente, cuya ecuación esta dada como:

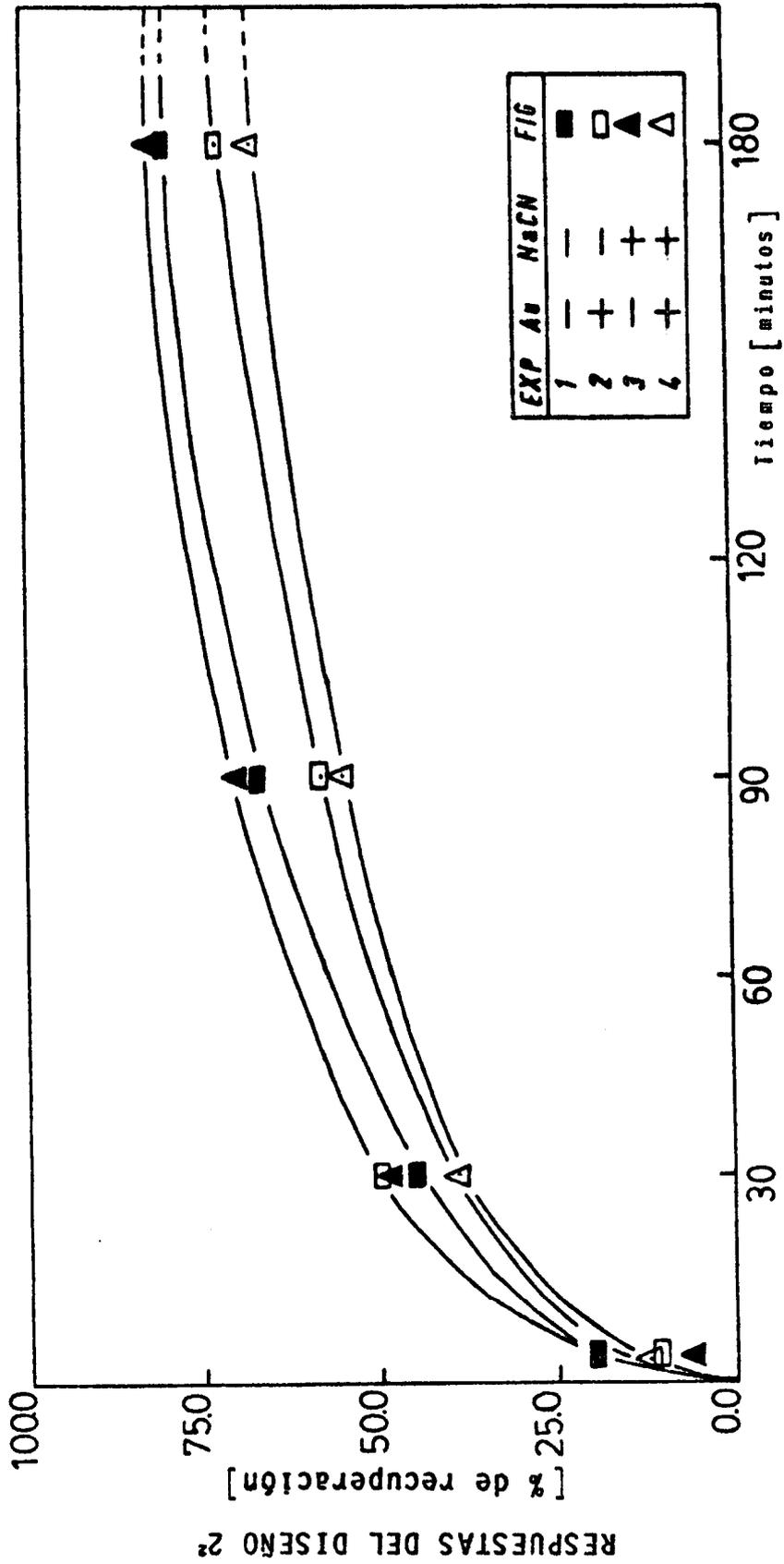


FIG. 4.2.1.4. Avance de las respuestas (% de recuperación de oro desde las soluciones), del diseño factorial 2² como función del tiempo.

$$Y_R = 86.35 - 2.57 x_1 - 0.068 x_2 \quad \text{Ec.4.2.1.4.}$$

El análisis de varianza (ANAVA) de los factores, se muestran en la siguiente tabla:

TABLA 4.2.1.10

ANALISIS DE VARIANZA DEL DISEÑO 2² (ANAVA)

FUENTE DE VARIACION	SUMA DE CUADRADOS	GRADO LIBERTAD	VARIANZA
Suma bruta de cuadrado	44733.43	8	5591.67
Debido a B ₀ (prom.)	44449.70	1	44449.70
Debido a B ₁	112.41	1	112.41
Debido a B ₂	0.155	1	0.155
Suma Residual	171.10	5	34.22
Error Experimental	125.91	3	41.97
Desajuste	45.19	2	22.59

Verificando el modelo lineal se obtienen las siguientes docimación F:

TABLA 4.2.1.11

DOCIMACION DE VARIANZA PARA EL MODELO

VARIABLE	GRADO DE SIGNIFICACION	DOCIMA
Residuo	$\alpha = 0.75$	Se acepta H_0 no es significativo
	$\alpha = 0.90$	Se acepta H_0 no es significativo
Desajuste	$\alpha = 0.75$	Se acepta H_0 , no es significativo
	$\alpha = 0.90$	Se acepta H_0 , no es significativo

Aceptar la hipótesis nula del residuo significa que las diferencias detectadas en el residuo se deben al error experimental, es decir, están influenciadas por los factores. Al aceptar la hipótesis nula del desajuste se puede concluir que el modelo parece ser el adecuado. Por lo tanto el modelo se acepta.

Los efectos de las variables, se muestran en la Tabla 4.2.1.12.

TABLA 4.2.1.12.

EFECTOS DE LAS VARIABLES E INTERACCIONES (2²)

	VARIABLES		INTERACCION	
	Au	NaCN	Au-NaCN	PROMEDIO
EFECTOS	-10.65	-0.39	-4.99	74.54

Por inspección de los efectos ($|\sum (\text{efectos de primer orden})| < |\sum (\text{efectos de segundo orden})| \Rightarrow$ estar en el óptimo), se concluye que el rango experimental elegido **no es el óptimo**; además los efectos cuadráticos no pueden abjarse, por lo cual se debe ajustar un modelo de segundo orden, que explique mejor los datos experimentales.

Para optimizar los niveles experimentales, se ha utilizado el método de la pendiente ascendente, las experiencias propuestas se encuentran en el Anexo C2. Las experiencias seleccionadas que muestra la Tabla 4.2.1.13, se han calculado las recuperaciones a partir de la ecuación del plano (Ecuación 4.2.1.4).

TABLA 4.2.1.13

EXPERIENCIAS PROPUESTAS POR EL METODO DE LA
PENDIENTE ASCENDENTE, PARA EL DISEÑO 2°

VARIABLES	x_1 :Au mg /l	x_2 :NaCN g /l	
Diferencia (Δx_1)	-0.5	- 0.018	
Nivel Central	4.3	10.78	
EXPERIENCIAS:			% RECUPERACION SEGUN EL PLANO
1	3.8	10.76	75.84
2	3.3	10.74	77.13
3	2.8	10.72	78.41
4	2.3	10.70	79.70

Las recuperaciones calculadas alcanzan a una media del 77.7%, en consecuencia que la media del diseño 2° es de 74.54%; esto significa que no se puede avanzar más hacia una mayor respuesta por la técnica de la pendiente ascendente, y además que las variables estudiadas se encuentran en el rango óptimo. Y según la docimación de los factores se muestran en la Tabla 4.2.1.14.

TABLA 4.2.1.14.

DOCIMACION DE VARIANZA DE LOS FACTORES (2²)

VARIABLE	GRADO DE SIGNIFICACION	DOCIMA
Au	$\alpha = 0.75$	Rechaza Ho, es significativo
	$\alpha = 0.90$	Acepta Ho, no es significativo
NaCN	$\alpha = 0.75$	Rechaza Ho, es significativo
	$\alpha = 0.90$	Rechaza Ho, es significativo
Au - NaCN	$\alpha = 0.75$	Acepta Ho, no es significativo
	$\alpha = 0.90$	Acepta Ho, no es significativo

Inspeccionando estos resultados se concluye que ambas variables, están en un rango experimental en que son significativas e influyentes en el sistema.

IV.2.2. CONCLUSIONES DEL ANALISIS DEL DISEÑO.

1. En el diseño experimental se demostró que las experiencias realizadas en el laboratorio para buscar el rango óptimo, propuestas por el método de la pendiente ascendente, es satisfactorio en esos niveles experimentales; sin embargo fue

necesario realizar otro estudio para detectar la influencia real que ejerce la concentración de oro y cianuro de sodio en solución, a través de un diseño 2^2 .

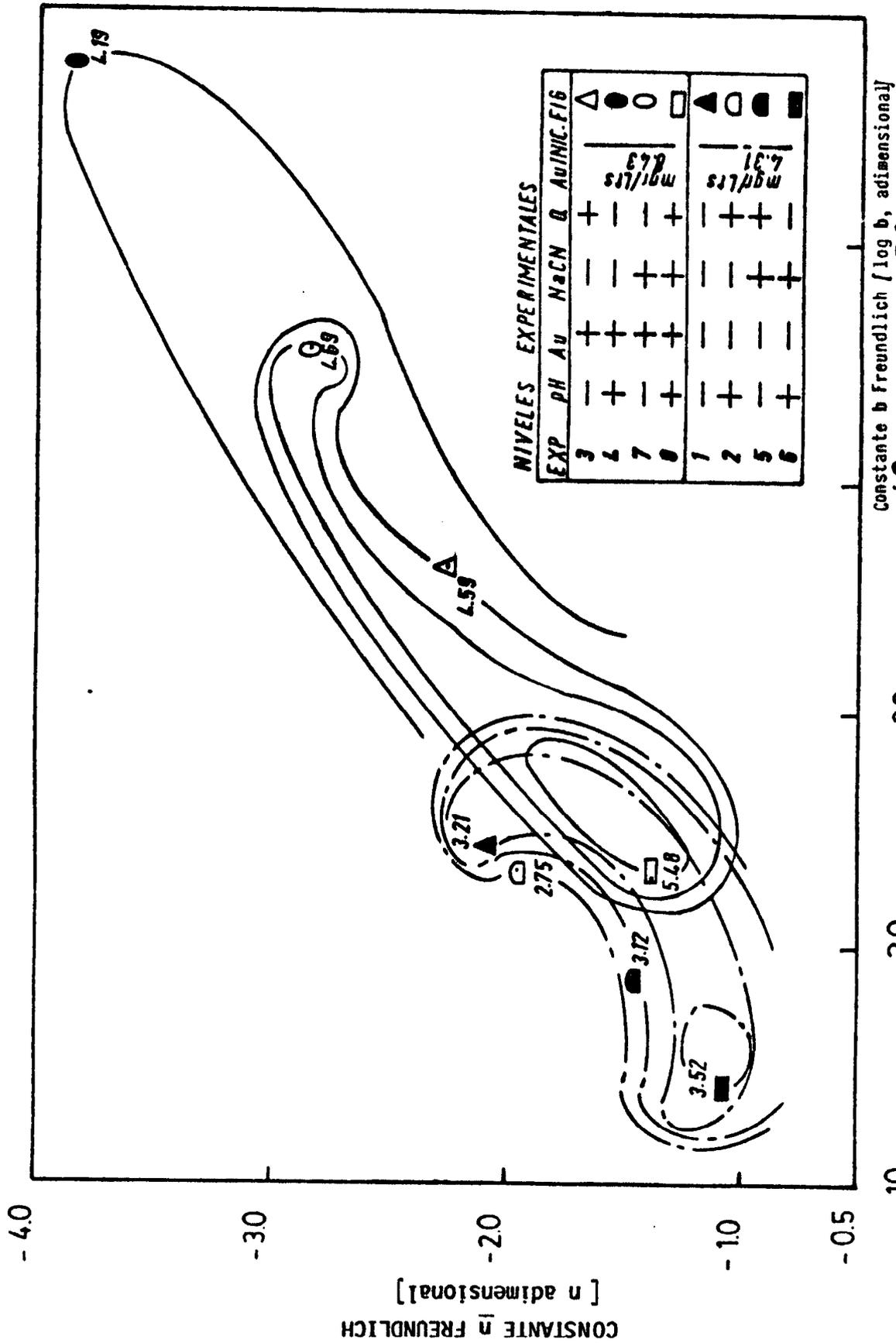
2. Es clara la tendencia de la concentración de oro en solución, que es disminuir su nivel experimental.
3. La tendencia de la concentración de cianuros de sodio es aumentar el nivel experimental.

IV.3. EFFECTO DE LAS VARIABLES.

IV.3.1. EFFECTO DE LA CONCENTRACION INICIAL DE ORO.

El efecto de la concentración de oro se muestra en la figura 4.3.1.1 y 2, para el diseño 2^3 y 2^2 respectivamente. Inspeccionando las figuras anteriores, es fácil decidir que este factor es significativo para ambos diseños.

Así también lo indica el análisis del diseño



10 **FIG. 4.3.1.1** Efecto de la concentración de oro en solución para la adsorción en el carbón activado, del diseño factorial 2³ en función de las constantes de Freundlich.

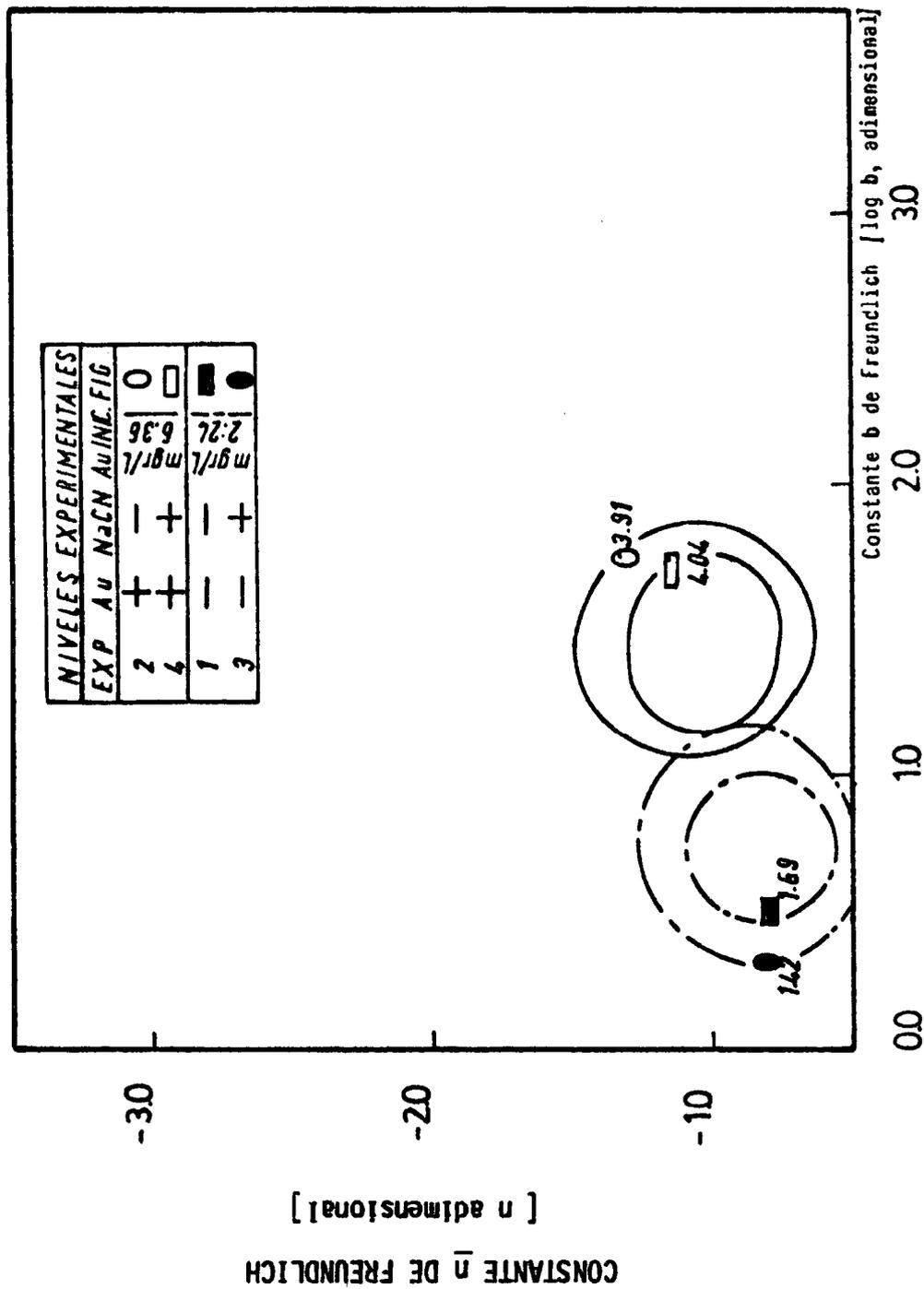


FIG. 4.3.1.2. Efecto de la concentración de oro en solución, para la adsorción en el carbón activado del diseño factorial 2ⁿ en función de las constantes de Freundlich.

para un grado de significación $\alpha = 0.75$, en que se rechaza la hipótesis nula. El efecto calculado para esta variable, en el diseño 2^3 , es de -13.06 y al avanzar hacia el óptimo alcanzó a -10.65.

El efecto de la interacción Au-NaCN es de -0.33 en el diseño inicial y, en el avance al óptimo es de -4.99; esto significa que este factor no puede disminuir a niveles experimentales, tal que, provoque una disminución en las respuestas del diseño (% de recuperación desde la solución).

En base al mecanismo de adsorción, el ión $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ se adsorbe específicamente en la superficie del carbón, desplazando moléculas de agua que se hidratan en las superficies del carbón antes que ocurra la reacción de adsorción en los sitios activados y la adsorción en los sitios cationicos de la doble capa; esto se debe al radio iónico del ión $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ y a fuerzas electro-estáticas, proporcionadas por la composición iónica de la solución, tal como H^+ , Na^+ , CN^- , OH^- , Cu^+ , etc., que serán analizado en las próximas secciones.

IV.3.2. EFFECTO DE LA CONCENTRACION INICIAL DE CIANURO DE SODIO.

El efecto de la concentración de cianuro de sodio se presenta en las figuras 4.3.2.1 y 2. Estas curvas no visualizan claramente el efecto, pero se puede concluir con el análisis del diseño 2^3 , no es significativo (para $\alpha = 0.90$), y es significativo para el diseño 2^2 ; los efectos calculados son 9.9 y -0.3 para los diseños 2^3 y 2^2 respectivamente, es decir el nivel experimental de este factor esta cercano al óptimo, con tendencia a disminuir su nivel experimental.

Las interacciones con la concentración de oro causa un deterioro en la respuesta, cuando aumenta el nivel experimental del cianuro de sodio; en base al mecanismo de adsorción se puede concluir que, al subir la concentración de iones CN^- , mayor es el número de estos iones que se adsorben en la doble capa, el cual compite con el ión $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ por los sitios catiónicos; por lo tanto decrece la cantidad de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ adsorbidos por gramo de carbón. Hipotéticamente este factor contribuye a mejorar la respuesta del modelo, por el hecho que aumente la concentración de cationes Na^+ en la doble capa, propor-

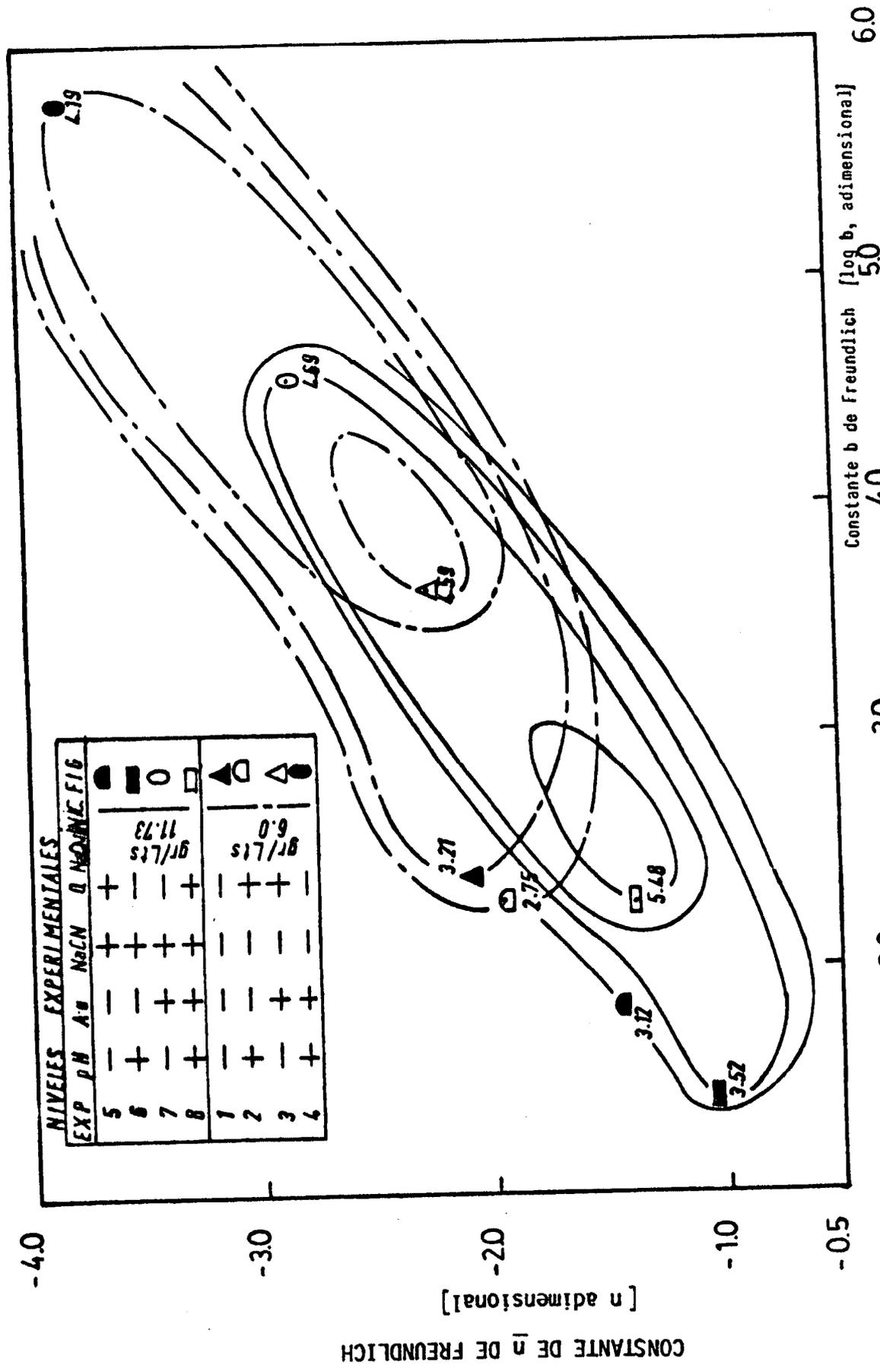


FIG.4.3.2.1. Efecto de la concentración de cianuro de sodio en solución para la adsorción del complejo cianurado en el carbón activado en función de las constantes de Freundlich y los micromoles adsorbidos por grs. de carbón.

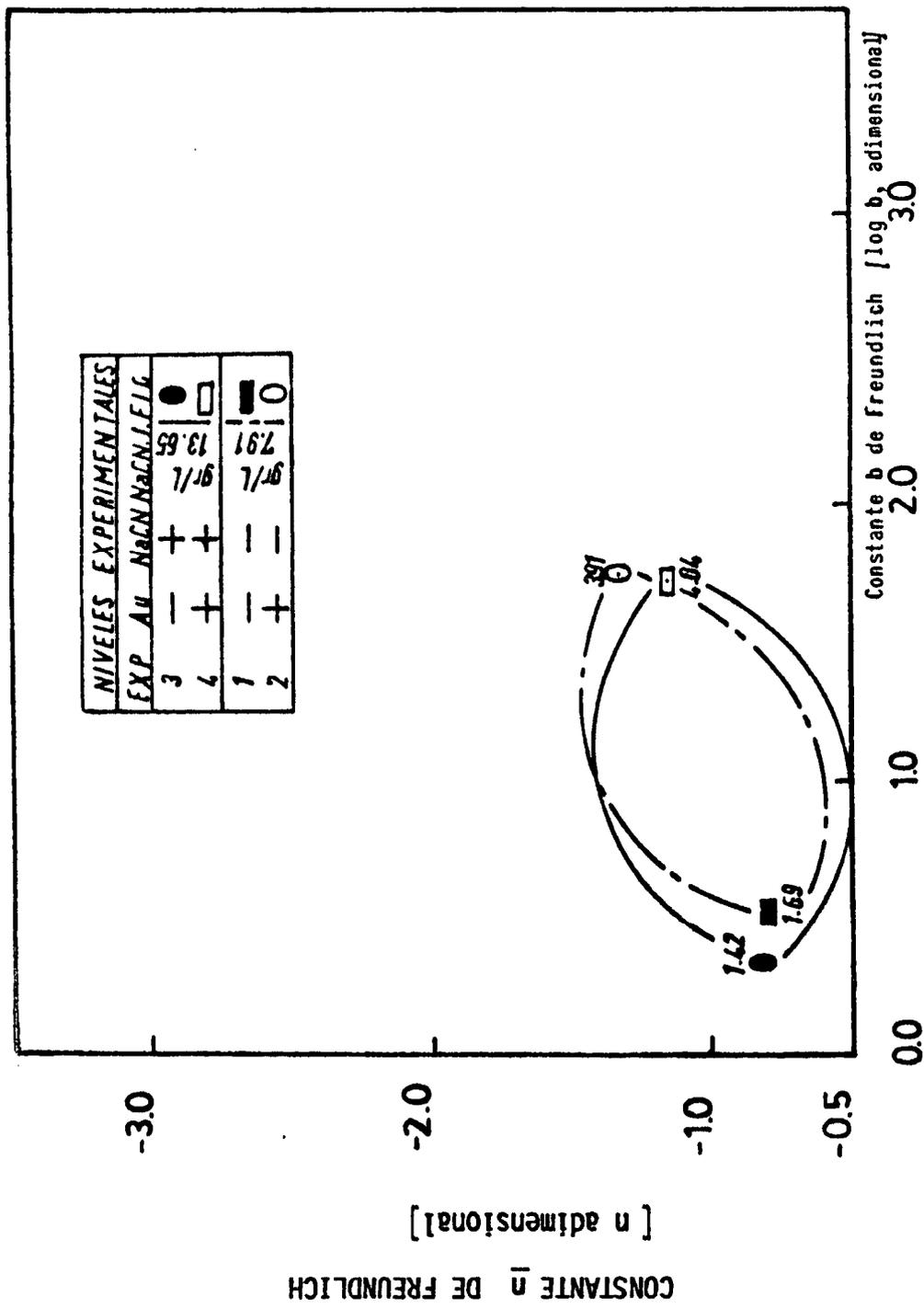


FIG. 4.3.2.2. Efecto de la concentración del cianuro de sodio en solución para la adsorción del complejo cianurado en el carbón activado en función de las constante de Freundlich y los micromoles adsorbidos por gr. de carbón.

cionando sitios cationicos, ya que este catión atrae electricamente al ión $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, el cual va a ser adsorbido específicamente en la superficie del carbón. Lo anterior se justifica por la pendiente del plano, para este factor, el cual tiene un coeficiente positivo en el plano inicial y llega a obtenerse uno negativo en el plano de avance al óptimo (pendiente: 1.74 , - 0.06 respectivamente).

IV.3.3. EFECTOS DEL pH DE LA SOLUCION.

El efecto del pH se muestra en la figura 4.3.3.1. Los resultados del análisis del diseño indican que el pH de la solución, no es significativa (cercano al óptimo), su efecto calculado es de 4.8, para las interacciones pH-Au, pH-NaCN es de 2.0 - 10.4 respectivamente, sólo la última interacción es significativa. La ecuación del plano indica que este factor tiende a aumentar su nivel experimental.

Inspeccionando las experiencias 1-3 y 2-4 (en nivel inferior de NaCN), se observa que hay mayor adsorción de cianuro de oro a niveles inferiores de pH (10.4 pH, ajustado con HNO_3). En base al mecanismo de adsorción

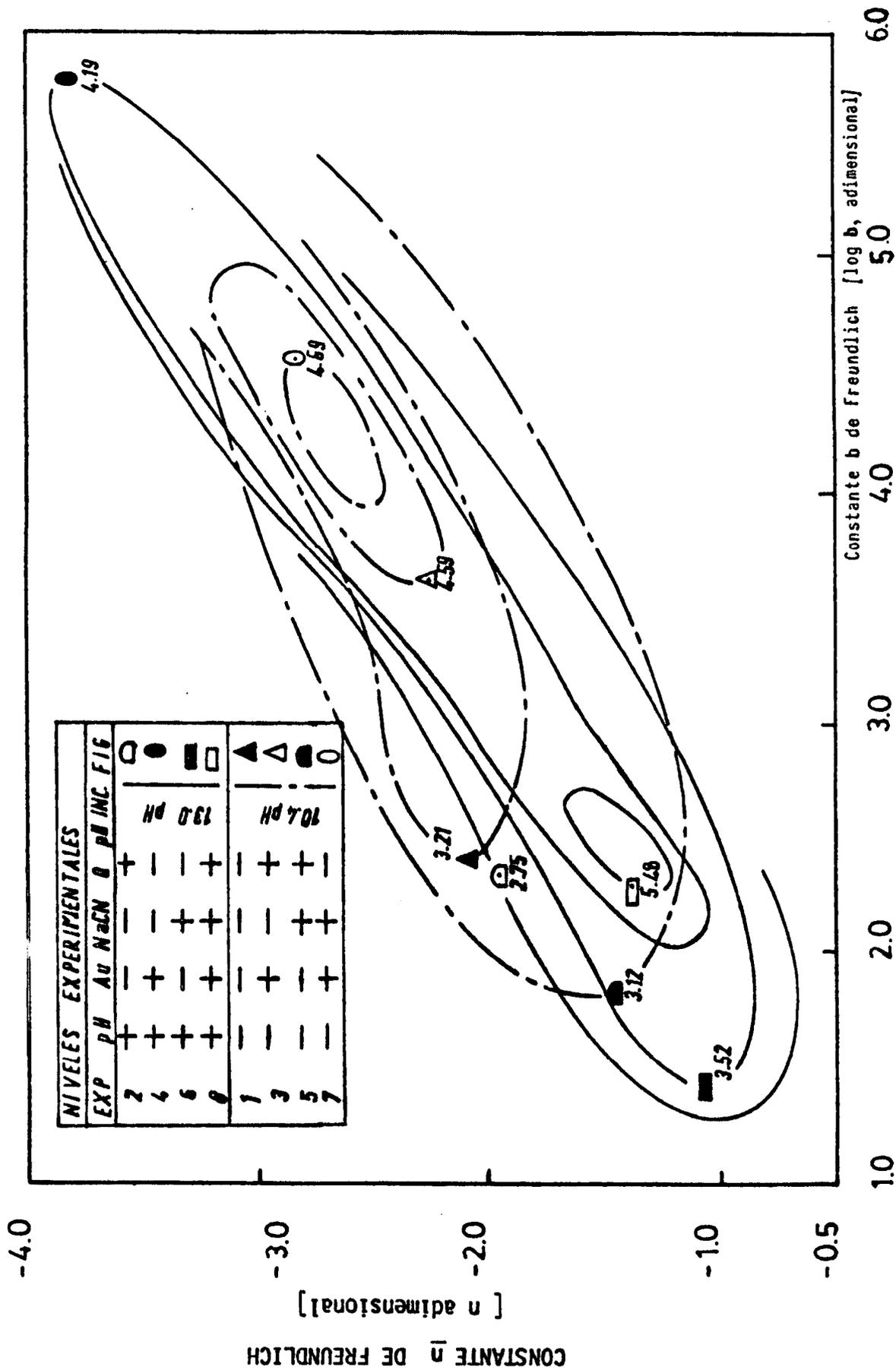


FIG. 4.3.3.1. Efecto del pH en la adsorción del complejo cianurado de oro en el carbón activado como función de las constante de Freundlich y los micromoles de Au/gr. de carbón, en el diseño 2^a.

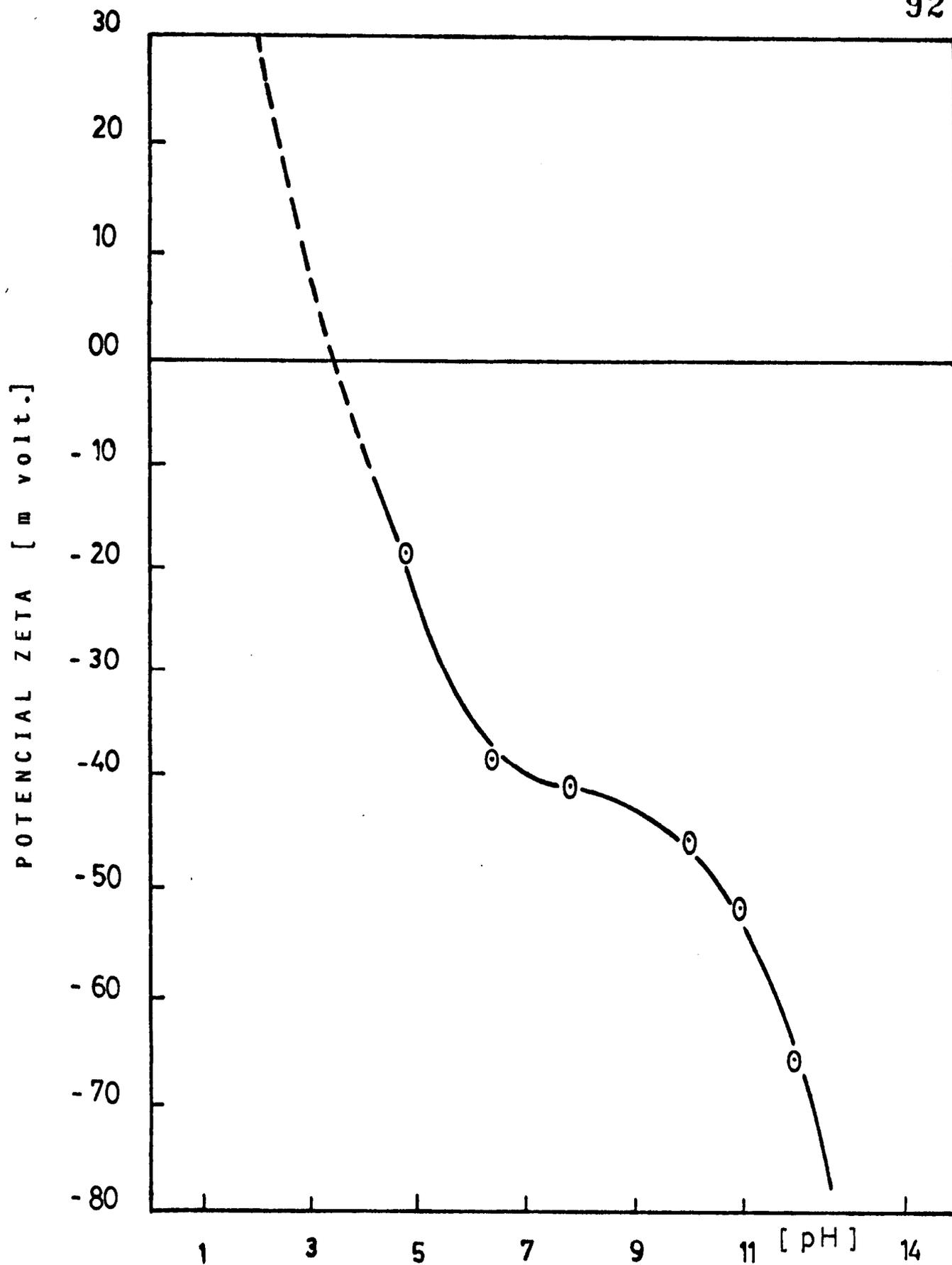


FIG. 4.3.3.2. Variación del potencial zeta del carbón activado en función del pH.

se puede explicar lo anterior, tomando el hecho que los protones H^+ se adsorben en la superficie del carbón, modificando la densidad de carga superficial (ión determinante de potencial), y las cargas en la doble capa eléctrica ayudado por los iones, Na^+ , CN^- , Cl^- , Cu^+ , Fe^+ y grupos hidróxilo OH^- (pH básico), manifestado como una diferencia de potencial hacia el seno de la solución. Este cambio de potencial ha sido estudiado para la medición del potencial zeta de la superficie del carbón, a diferentes pH en agua bidestilada, tal como se muestra en la figura 4.3.3.2. (los datos experimentales se encuentran en Anexo C3).

De la figura 4.3.3.2. se visualiza que a mayor pH menor es el potencial zeta, esto significa que cercano a la superficie del carbón se encuentran grupos OH^-

IV.3.4. EFFECTO DE LA VELOCIDAD DE FLUJO.

El efecto de la velocidad de flujo se muestra en la figura 4.3.4.1., este factor ha sido confundido en la interacción de tercer orden (ABC) del diseño 2^{4-1} . El análisis del diseño indica que este factor no es significativo, además su efecto es pequeño (4.6) comparado con los otros factores, y la tendencia es aumentar su nivel

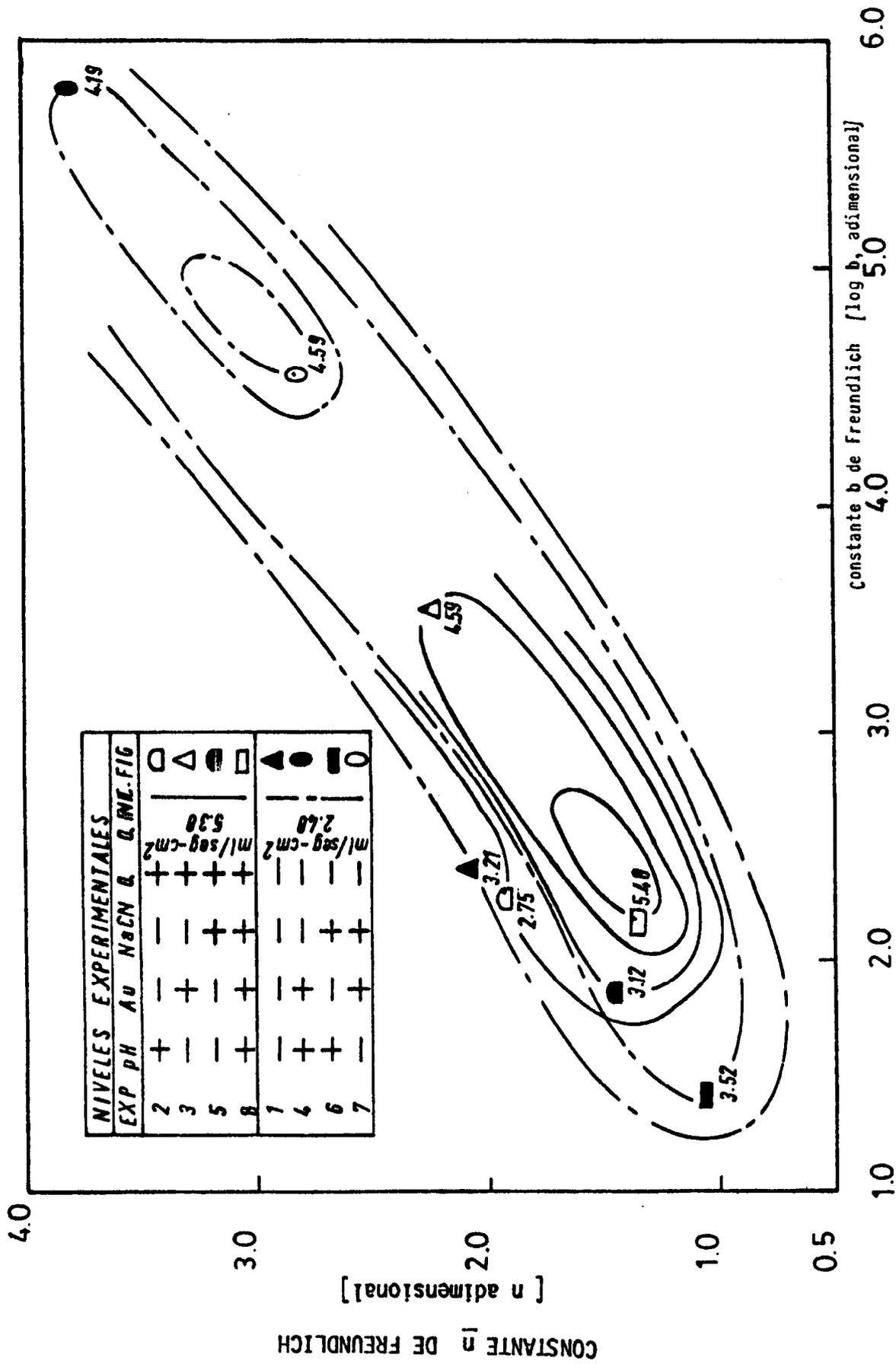


FIG.4.3.4.1. Efecto de la velocidad de flujo en la adsorción del complejo cianurado en el carbón activado en función de las constantes de Freundlich y los micromoles por gr de carbón para el diseño factorial 2⁸.

experimental de acuerdo a la pendiente del plano.

La velocidad de flujo (ml/s-cm^2), es una variable cualitativa que tiene influencia directa con la cinética del proceso, pues la solución experimental debe permanecer un determinado tiempo en la columna, para que se produzca la reacción de adsorción en la superficie del carbón. La estructura de poros que posee el carbón ayudan a la cinética, aumentando el área de exposición, y que en este caso se considera constante.

Inspeccionando las experiencias 3-5 y comparadas con 1-7, indican que la diferencia entre estas es pequeña, siendo el nivel inferior que más favorece a la adsorción. El rango óptimo de este factor se encuentra alrededor del nivel central del rango elegido (3.93 ml/s - cm^2), donde las partículas de carbón se encuentran en suspensión. En consecuencia este factor no tiene influencia alguna en el sistema solución cianurada-carbón activado, para los niveles experimentales elegidos.

IV.3.5. ANALISIS GENERAL DE LAS VARIABLES.

La figura 4.3.5.1. muestra una visión general del sistema estudiado, estan graficadas todas las respues-

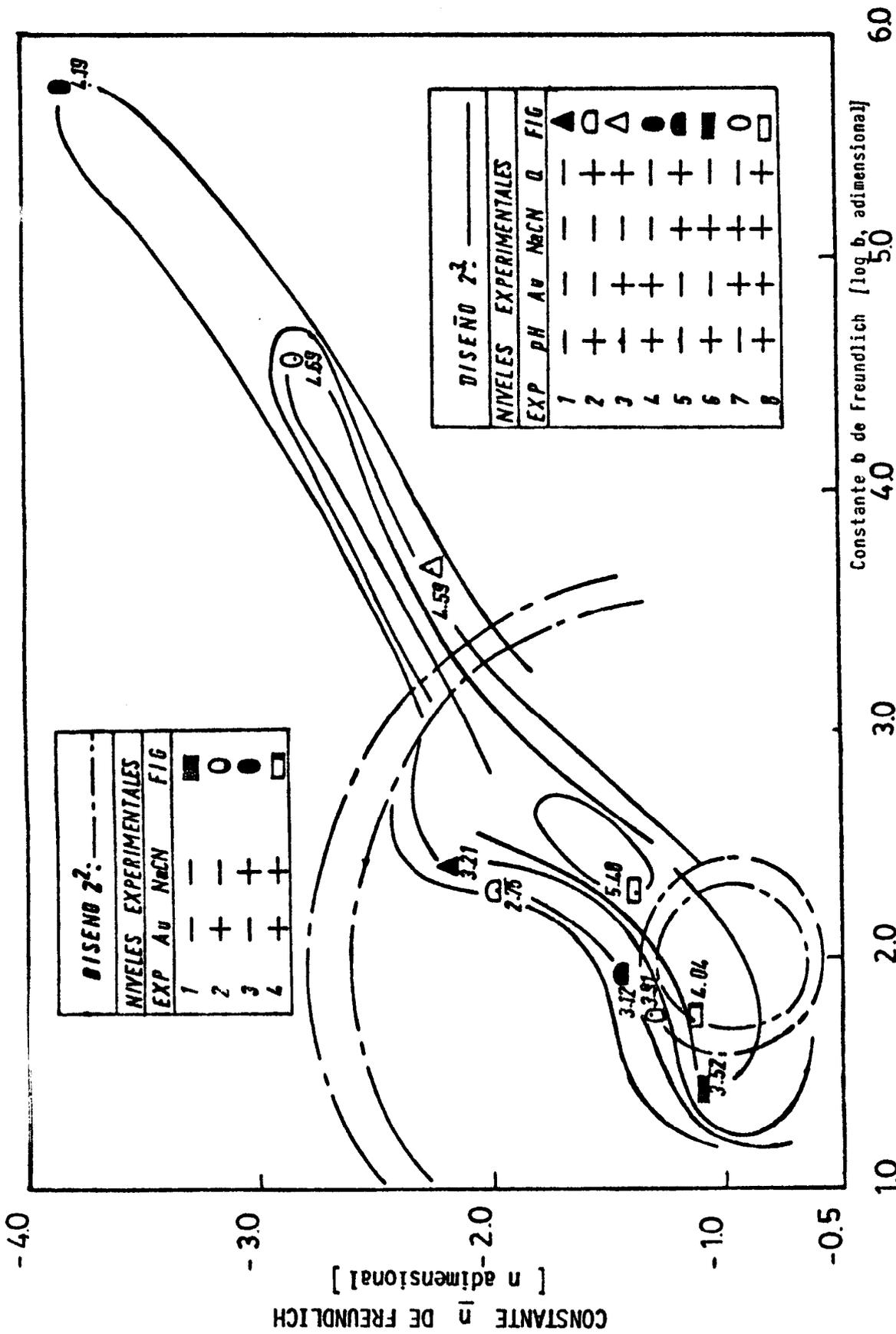


FIG.4.3.5.1. Avance den las respuestas de los diseños factoriales 2¹ y 2² como función de las ecuaciones de Freundlich y los micromoles adsorbidos Au/gr. de carbón.

tas de los dos diseños factoriales utilizado, que condujo a determinar los niveles óptimos de los factores en la adsorción del ión $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. De la figura se puede visualizar el avance hacia el óptimo, con la pendiente ascendente, la diferencia que existe entre los Q mayores, se debe solamente a la concentración inicial de oro (8.43 - 6.36 para el diseño 2¹ y 2² respectivamente), pero el mayor porcentaje de recuperación corresponde al diseño 2².

La adsorción del ión $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ocurre por la presencia de los iones H^+ , OH^- , Na^+ , CN^- y Cl^- que han sido analizado y discutido en las secciones anteriores, pero también merece analizar la presencia de los iones Cu^+ (1.84 gr/l de solución), aunque no se han incluido como variable en este estudio. Algunos autores ⁽¹³⁾ consideran que la presencia de los iones $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ y $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ disminuye la adsorción del complejo cianurado de oro en el carbón (las reacciones del cianuro con el cobre se encuentran en AnexoC4). Por lo tanto, al bajar la concentración de este ión, existe menos probabilidades que interactúe en la superficie del carbón, aunque este es más selectivo por el ión $\text{Au}(\text{CN})_2^-$; esto se le atribuye al radio iónico de las moléculas y la fuerza iónica de la solución.

CONCLUSIONES GENERALES

A través del estudio de las variables del proceso de adsorción de cianuro de oro en el carbón activado, en el rango experimental estudiado, se puede constatar que:

1. La concentración de cianuro de oro y de cianuro de sodio son significativos en el proceso, en tanto que el pH y la velocidad de flujo, no tienen efecto marcado en la recuperación de oro desde la solución.
2. Para obtener las máximas recuperaciones de oro desde la solución en el carbón activado, los niveles experimentales encontrados son:

TABLA 1
NIVELES OPTIMOS DE OPERACION

Variable:				
pH	12.62	a	11.70	pH
Au	6.37	a	3.80	mg /l
NaCN	10.78	a	8.87	g /l
Q	4.81	a	3.93	ml/s-cm ²

Y obteniéndose recuperaciones del orden de 74.54 %.

3. a través de las medidas de potencial zeta se constata que, a los valores prácticos de pH en la Planta Industrial, el carbón eléctricamente se encuentra cargado negativamente, tomando como base el hecho que el oro se adsorbe como una especie aniónica en la superficie del carbón activado.

4. Un aumento de la concentración de otros aniones en la solución, tendrá un efecto negativo en el proceso de adsorción (caso del CN^-), por la competición del ión cianuro y las otras especies, por los sitios activados, y sitios catiónicos en la doble capa eléctrica del carbón activado.

5. La disminución de la concentración de oro en solución disminuye la cantidad de oro adsorbido por gramo de carbón, pero consecuentemente, aumenta el porcentaje de recuperación del oro desde la solución.

RECOMENDACIONES

El presente trabajo ha sido el principio del estudio del proceso de Adsorción - Elusión de oro en el carbón activado.

Como se ha podido constatar, el proceso en sí es complejo y a partir de los resultados obtenidos, se puede recomendar el estudio de las siguientes variables:

- Fuerza iónica
- Efecto de otros cationes en solución como impurezas del proceso decianuración
- Etapa en que se encuentra el carbón en el proceso (ciclo de uso o después del proceso de reactivación térmica).

REFERENCIAS

1. Mc. Dougal. G and Hancock. R, "Gold Complexes and Activated Carbon", Gold Bull, 1981, 14, (4) pp. 138-153.
2. Mc. Dougall. G and Hancock. R, "activated carbons and Gold a Literature Survey", Mineral Sci. Engng, Vol. 12, Nº2, April, 1980, pp. 85-99.
3. Dixon.S, Cho. E and Pitt.C.H, "The Interaction Between Gold Cyanide, Silver Cyanide, and High Surface Area Charcoal", The American Institute of Chemical Engineers, 1978, pp.75-83.
4. Davidson. R.J, "The Mechanism of Gold Adsorption on Activated Charcoal", Journal of the south African Institute of Mining and Metallurgy, noviembre 1974, pp.67-76
5. Davison. R.J and Duncanson, "The Elution of Gold from Activated Carbon using Deionized water", Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy, Julio 1977, pp.254-261.

6. Davison. R.J, Veronese. V and Nkosi.M.V, "The use of activated carbon for the recovery of Gold and silver from gold - plant solutions", Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, mayo 1979, pp.281-296.
7. Cho.E, Dixon.S and Pitt.C.H, "The Kinetics of gold cyanide adsorption on activated Charcoal", Metallurgical Transactions B, Volumen IOB, june 1979, 185-189.
8. Yazawa. A, "Thermodynamic Evaluations of Extractive Metallurgical Processes", Metallurgical Transactions B, Volumen IOB, september 1979, pp.307-321.
9. Murphy.T, "Designs and Analysis of Industrial Experiments", Chemical Engineering, Juni 6, 1977, pp.168-182.
10. Muir. D.M, Hinchliffe W.D and Griffin. A, "Elution of Gold from carbon by the Microm Solvent Distillation Procedure", Hydrometallurgy, 14, 1985, pp.151-169.

11. Staff Davy McKee Corp. U.S.A, "Tecnología de Recuperación de oro mediante carbón activado", Instituto de Ingenieros de Minas de Chile, 35^o Convención, La Serena, Noviembre 1984, pp.2-26.
12. Arenas.A, "Apuntes Hidrometalurgia del Oro y Plata", pp.8-18.
13. Cho.E, The University of Utah Graduate School, 1978, pp. 1-112.
14. Dixon.S.N and Pitt.C.H, "A study of the Kinetics and Thermodynamics of the Gold Cyanide carbon reaction", september 1977, pp. 1-95.
15. Castro.S, "Fundamentos de la Físico-Química de Minerales", U. de Concepción, 1980.
16. Instruction Manual, Zeta Potencial Analyzer, 1may 1979.
17. Marín. J, "Adsorción de oro usando carbón activado", Universidad de Atacama, facultad de Ingeniería, Area Metalurgia Extractiva, 1982.

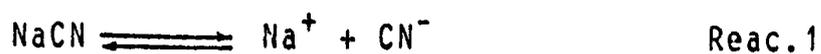
18. Yarar. B, "Principios de Flotación y Química de Superficie Aplicada", Universidad de la Serena, 1985, pp. 22-28.
19. Caiceo.F, "Diseño Experimental, una herramienta básica en Metalurgia Extractiva", seminario Internacional en beneficio de Minerales de Baja Ley, Universidad de Concepción, 1968, pp.391-435.
20. Montealegre. R, "Diseño Experimental con Aplicaciones a la Metalurgia Extractiva", Universidad de Concepción, 1971.

ANEXO A

ANEXO A1.

VARIACION DE LA CONCENTRACION DE CIANURO LIBRE,
COMO FUNCION DEL pH.

Si se considera que la concentración de cianuro libre varía con el pH de acuerdo a:



$$K = 5 \times 10^{-10}$$

La constante de equilibrio esta dada por:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = 5 \times 10^{-10}, \text{ además } \text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

Y aplicando logaritmo:

$$-\text{pH} + \log \frac{[\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = -9.3 \quad \text{Ec. 1}$$

Luego:

$$[\text{CN}^-] = [\text{HCN}] \cdot 10^{\text{pH} - 9.3} \quad \text{Ec.2}$$

$$\log [\text{CN}^-] = \log[\text{HCN}] + \text{PH} - 9.3 \quad \text{Ec.3}$$

Además:

$$[\text{NaCN}]_T = [\text{HCN}] + [\text{CN}^-] \quad \text{Ec.4}$$

Reemplazando la Ec. 2 en 4, se tiene:

$$[\text{NaCN}]_T = [\text{HCN}] (1 + 10^{\text{PH}-9.3})$$

Aplicando logaritmo:

$$\log [\text{NaCN}]_T = \log [\text{HCN}] + \log (1 + 10^{\text{PH} - 9.3})$$

$$\log [\text{HCN}] = \log[\text{NaCN}]_T - \log (1 + 10^{\text{PH} - 9.3}) \quad \text{Ec.5}$$

Reemplazando la Ec.3 en 5, se tiene:

$$\log[\text{CN}^-] = \log[\text{NaCN}]_T + \text{pH} - 9.3 - \log (1 + 10^{\text{PH} - 9.3})$$

Ec.6

ANEXO A2.

DESARROLLO DE LA ECUACION GOUY - CHAPMANN

La teoría de Gouy - Chapmann se basa en tres relaciones fundamentales:

1. La distribución de iones en solución está dada por la ecuación de Boltzmann, análoga a la fórmula barométrica:

$$n_i = n_{i0} e^{-\frac{Z_i e\psi}{KT}}$$

donde:

n_i = Concentración de iones de clase i en un punto donde el potencial es ψ .

n_{i0} = Concentración en el seno de la solución

Z_i = Valencia del ión incluyendo el signo

e = Carga del electrón

De aquí se desprende que los iones negativos se concentran en lugares de potencial positivo y se repelen en lugares de potencial negativo.

Lo inverso ocurre en los iones positivos.

Otra forma corriente de expresar la ecuación de Boltzmann es la siguiente:

$$n_i = n_{i0} e^{-\frac{W_i}{KT}}$$

Donde:

W_i = Trabajo necesario para traer un ión i desde el seno de la solución hasta un lugar x donde el potencial es Ψ .

y se define como:

$$W_i = Z_i e \Psi$$

2. Otro requerimiento básico de la carga espacial de la doble capa es que satisfaga la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 \psi = \frac{-4\pi \rho}{D}$$

Donde:

ψ = Potencial de la doble capa en un punto
ubicado a una distancia x

ρ = carga espacial neta por unidad de volumen
en el mismo punto.

∇ = operador Laplaciano

D = Constante dieléctrica

La densidad de carga espacial ρ es la suma de
las cargas iónicas por unidad de volumen.

$$\rho = \sum Z_i e n_i$$

Para un electrolito mono-monovalente,

$$Z_+ = -Z_- = Z_i$$

y por lo tanto,

$$\rho = Z_+ e n_{i0} e^{\frac{Z_+ e \psi}{KT}} + (-Z_- e n_{i0} e^{\frac{Z_- e \psi}{KT}})$$

reemplazando por Z_i

$$\rho = Z_i e n_{i0} \left[e^{-\frac{Z_i e \psi}{KT}} - e^{\frac{Z_i e \psi}{KT}} \right]$$

$$\rho = Z_i e n_{i0} 2 \operatorname{sen} h \frac{Z_i e \psi}{KT}$$

(puesto que $e^{-x} - e^x = 2 \operatorname{sen} h x$)

Ahora desarrollando la ecuación de Poisson nos queda:

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right] \psi = -\frac{4\pi\rho}{D}$$

Suponiendo una superficie plana se reduce a,

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi\rho}{D}$$

Ahora combinando la ecuación de Boltzmann y Poisson nos queda:

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} \right] \psi = -\frac{4\pi}{D} \sum Z_i e n_{i0} e^{-\frac{Z_i e \psi}{KT}}$$

Esta corresponde a la ecuación básica del modelo de Couy - Chapman, que será necesario integrar 2 veces.

Una primera integración puede realizarse multiplicando ambos miembros por

$$\frac{2 d\psi}{dx}$$

$$\frac{2d\psi}{dx} \cdot \frac{d^2\psi}{dx^2} = - \frac{8\pi}{D} \sum z_i e n_{i0} e^{-\frac{z_i e\psi}{KT}} \cdot \frac{d\psi}{dx}$$

La integración da:

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \frac{8\pi}{D} \frac{KT}{e} \sum n_{i0} \left[\exp\left(-\frac{z_i e\psi}{KT}\right) - 1 \right]$$

Cuando se cumple que $x \longrightarrow \infty$

$$\psi \longrightarrow 0 \quad \gamma \quad \frac{d\psi}{dx} \longrightarrow 0$$

Esta ecuación se simplifica considerablemente al usar un electrolito binario de valencia Z:

$$\frac{d\psi}{dx} = -\sqrt{\frac{8\pi n_{i0} KT}{D}} \left[\exp\left(\frac{z_i e\psi}{2 KT}\right) - \exp\left(-\frac{z_i e\psi}{2 KT}\right) \right]$$

o bien:

$$\frac{d\psi}{dx} = -\sqrt{\frac{8\pi n_{i0} KT}{D}} \cdot 2 \operatorname{sen} h \frac{z_i e\psi}{2 KT}$$

Para valores pequeños de potencial se puede hacer la siguiente aproximación:

$$\operatorname{sen} h \frac{z_i e\psi}{2 KT} \approx \frac{z_i e\psi}{2 KT}$$

Entonces:

$$\frac{d\psi}{dx} = -\sqrt{\frac{8\pi n_{i0} KT}{D}} \cdot 2 \frac{z_i e\psi}{2 KT}$$

Así:

$$\frac{d\psi}{dx} = -\sqrt{\frac{8\pi n_{i0} KT}{D}} \cdot \frac{z_i^2 e^2}{(KT)^2} \psi$$

El término de la raíz corresponde a una constante, K

$$K = \sqrt{\frac{8\pi n_{i0} Z_i^2 e^2}{D KT}}$$

$$\frac{d\psi}{dx} = -K \psi$$

Separando variables:

$$\frac{d\psi}{\psi} = -K dx$$

$$\ln \psi = -Kx + C$$

C = Constante de integración

Para evaluar la constante tomamos $x = 0$ y por lo tanto el potencial es ψ_0 ; así $C = \ln \psi_0$

$$\ln \frac{\psi}{\psi_0} = -Kx$$

que finalmente se reduce a:

$$\psi = \psi_0 e^{-Kx}$$

K corresponde a la constante de Debye-Huckel.

Esta ecuación predice que el potencial se reduce exponencialmente con la distancia.

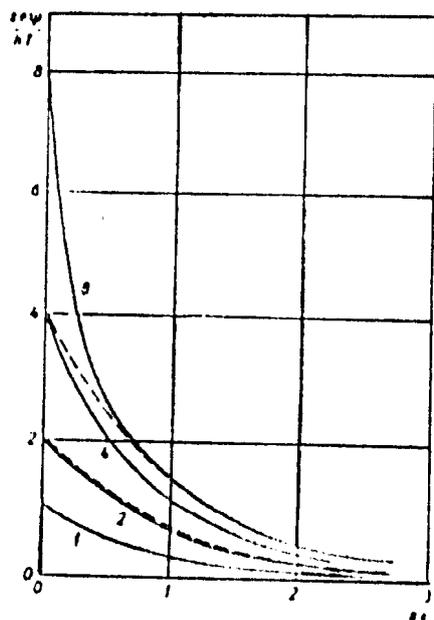


Fig. Electric potential in the double layer according to the theory of GOUY and CHAPMAN. The curves marked 1, 2, 4, 8 are drawn according to the exact eq. (50) for $\frac{ze\psi_0}{4\lambda_D} = 1, 2, 4$ and 8 resp. The dotted lines

Para una distancia $x = \frac{1}{K}$

$$\psi = \frac{1}{e} \psi_0$$

y

$$\lambda = \frac{1}{K} = \sqrt{\frac{D K T}{8 \pi n_{i0} z_i^2 e^2}}$$

o bien:

$$\lambda = \sqrt{\frac{D K T}{8 e^2}} \cdot \frac{1}{z \sqrt{n_{i0}}}$$

Para agua a 25°C

$$\lambda = \frac{3}{z \sqrt{n_{i0}}} \quad [\text{Å}]$$

Como se puede apreciar la distancia $1/K$ varía con la concentración del electrolito en solución y con la valencia de los contraiones. Normalmente se refiere como el espesor de la doble capa.

ANEXO B

ANEXO B1

EJEMPLO DE AJUSTE DE VARIABLES

Para obtener la combinación experimental deseada, y estudiar el diseño, las variables deben estar en diferentes combinaciones experimentales. Para estos propósitos, se considera el hecho que el cianuro libre varía en función del pH, ecuación 2.1.1.

Para explicar el ajuste de las variables, se calcula los niveles de la experiencia número uno del diseño 2^3 , es decir las tres variables se encuentran en el nivel inferior, los requerimientos se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1

AJUSTE DE NIVELES EXPERIMENTALES

VARIABLE	NIVEL DE AJUSTE	SOL.MADRE
A : pH [pH]	10.40	13.20
B : Au [mgr/l]	6.00	8.48
C : NaCN[gr/l]	4.31	7.08

Para preparar 500 ml de solución experimental se sigue la siguiente secuencia de cálculos:

- i) Ajustar inicialmente la concentración de oro, para este caso en particular tenemos:

$$\text{mgr. Au} = \frac{4.31 \times 500}{100} = P$$

$$\text{ml sol madre} = \frac{1000 \times P}{8.48} = V$$

- ii) La concentración de cianuro total esta dada por $\log [\text{NaCN}] = \log [\text{NaCN}]_T - 9.3 + \text{pH} - \log (1 + 10^{\text{pH} - 9.3})$ en particular.

$$\log [\text{NaCN}]_T = \log (6.0) + 9.3 - 10.4 + \log (1 + 10^{10.4 - 9.3})$$

Luego:

$$[\text{NaCN}]_T = L \text{ [gr/l]}$$

La concentración final de cianuro de sodio se calcula como:

$$\text{gr. NaCN} = \frac{V \times 7.08}{1000} = \text{LL}$$

Luego la cantidad de cianuro que debe agregarse a los 500 ml de solución es:

$$\text{gr NaCN en exceso} = 0.5 \text{ L} - \text{LL}$$

- iii) Al diluir la solución, varía el pH, y se debe ajustar al nivel deseado con ácido nítrico ó hidroxido de sodio según sea el caso; antes de hacer el ajuste se agrega a la solución la cantidad de NaCN en exceso, para ajustar la concentración de NaCN.

ANEXO B2

FUNDAMENTOS TEORICOS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL

INTRODUCCION:

La Metalurgia Extractiva esta dedicada a estudiar el comportamiento de los procesos de extracción, tal como la flotación, separación magnética, adsorción-elución u otros; frecuentemente el objetivo es determinar las condiciones de operación que hacen factible la recuperación óptima de fino a bajo costo de operación. Por lo tanto esto es un problema de optimización y es sumamente complejo de estudiar, por el hecho que esten influyendo un gran número de variables en el sistema. Tradicionalmente se adopta cambiar de una variable en cada experiencia, pero este método es de alto costo y exceso de tiempo ocupa realizarlas. Para resolver este problema es necesario estudiar las bases que rigen el "Diseño y Análisis de Experimentos", herramientas útil en la investigación.

DEFINICION DEL PROBLEMA.

Consideremos un sistema de n variables independientes y llamaremos Y la variable dependiente que nos

interesa.

La variable respuesta \underline{Y} que deseamos investigar depende de las \underline{n} variables o factores $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$, factible de medir y controlar; los factores X_i quedan definidos por sus respectivos niveles experimentales. Para una combinación de niveles \underline{j} la variable respuesta \underline{Y} puede representarse como una función.

$$Y_j = \emptyset (X_{ij}) = \emptyset (X_{1j}, X_{2j}, X_{3j}, \dots, X_{nj})$$

$$\text{con } j = 1, 2, 3, \dots, N$$

En el hiper espacio de \underline{n} dimensiones existe una región \underline{R} encerrada por limitaciones prácticas de variación de los factores, la denominamos Región Experimental. El problema es encontrar, con el mínimo de experiencia los puntos $(X_{1s}, X_{2s}, X_{3s}, \dots, X_{ns})$, dentro de \underline{R} en el cual la variable \underline{Y} sea mínima o máxima. En el caso de un proceso Metalúrgico, la respuesta \underline{Y} puede representar al % de recuperación, la ley de un concentrado, el costo de extracción u otra variable dependiente que deseamos estudiar. Los factores X_i que afectan estas respuestas, tales como el pH, tiempo de extracción, % de sólido u

otras, se definen de acuerdo al proceso mismo y del criterio del investigador.

DISEÑOS FACTORIALES.

Los Diseños Factoriales permiten obtener el máximo de información, con el número mínimo de experiencias. Estos diseños se utilizan para estudiar los efectos de las variables que tienen sobre las respuestas, todas las n variables están en dos niveles.

Estudiaremos los diseños 2^n y en particular los diseños 2^1 y 2^2 ; para esto es necesario definir los siguientes conceptos:

- i) Niveles de un Factor: Son los distintos valores asignados a un factor o variable en nuestro experimento.
- ii) Combinación Experimental: Es el conjunto de todos los factores, en diferentes niveles, empleados en una experiencia determinada.
- iii) Respuestas: El resultado numérico de una expe-

riencia se denomina RESPUESTA. La respuesta puede expresarse en una unidad conveniente para cada investigación.

- iv. Efecto de un Factor: El efecto de un factor (variables), es la variación en la respuesta producida por un cambio en el nivel del factor. Cuando se analiza un factor en dos niveles, el efecto es simplemente la diferencia entre el promedio de las respuestas en el nivel superior y el promedio del nivel inferior. Si hay más de dos niveles, la definición anterior es incompleta.

En el diseño factorial 2^n se estudian los efectos de todas las combinaciones de n variables, tomando en cada una de ellas en dos niveles, y donde $2^n = N$, indica el número de experiencias que deben realizarse para distintos valores de las n variables. Si cada variable es continua, los dos niveles son el SUPERIOR y el INFERIOR.

Se acostumbra usar la siguiente notación alternativa para designar los niveles superior e inferior de los factores. Para el diseño 2^3 es:

TABLA 1

EXPERIENCIA	NOTACION 1			NOTACION 2		
	Variables			Variación		
	A	B	C	A	B	C
1		1		-	-	-
2		a		+	-	-
3		b		-	+	-
4		ab		+	+	-
5		c		-	-	+
6		ac		+	-	+
7		bc		-	+	+
8		abc		+	+	+

La combinación experimental ab significa que las variables A y B están en su nivel superior y la variable C en su nivel inferior. El diseño 2^n puede considerarse como un hiper-cubo contenido en un hiper-espacio de n dimensiones, correspondiendo cada combinación experimental a un vértice, cuyas coordenadas son ± 1 .

Un método que puede programarse en el computador y que permite realizar los cálculos y el análisis del diseño factorial en forma rápida, es el siguiente:

Se define la matriz D que corresponde al conjunto de combinaciones experimentales del experimento, una matriz de variables independiente X formada a partir de la matriz D y un vector observación Y, que es una lista de los resultados experimentales obtenido en cada experimento, estan en la tabla 2.

TABLA 2

MATRIZ DE DISEÑO D			MATRIZ DE VARIABLES INDEPENDIENTES X								OBSERV.
A	B	C	I	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	Y_i
-	-	-	+	-	-	-	+	+	+	-	Y_1
+	-	-	+	+	-	-	-	-	+	+	Y_2
-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	Y_3
+	+	-	+	+	+	-	+	-	-	-	Y_4
-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	Y_5
+	-	+	+	+	-	+	-	+	-	-	Y_6
-	+	+	+	-	+	+	-	-	+	+	Y_7
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	Y_8

La columna I de la matriz X consiste de signos positivos (+), se usa para estimar la media. El vector AB se obtiene tomando los productos internos de los vectores A y B. En forma idéntica se generan las otras columnas.

Para calcular los efectos principales e interacciones, se toman los productos interiores del vector observación con los correspondientes elementos del efecto deseado, en la matriz de variables independientes X y se divide el resultado por 2^{n-1} , es decir:

$$E_X = Y_i \cdot \text{vector}_X / 2^{n-1} \quad \text{Ec.1.}$$

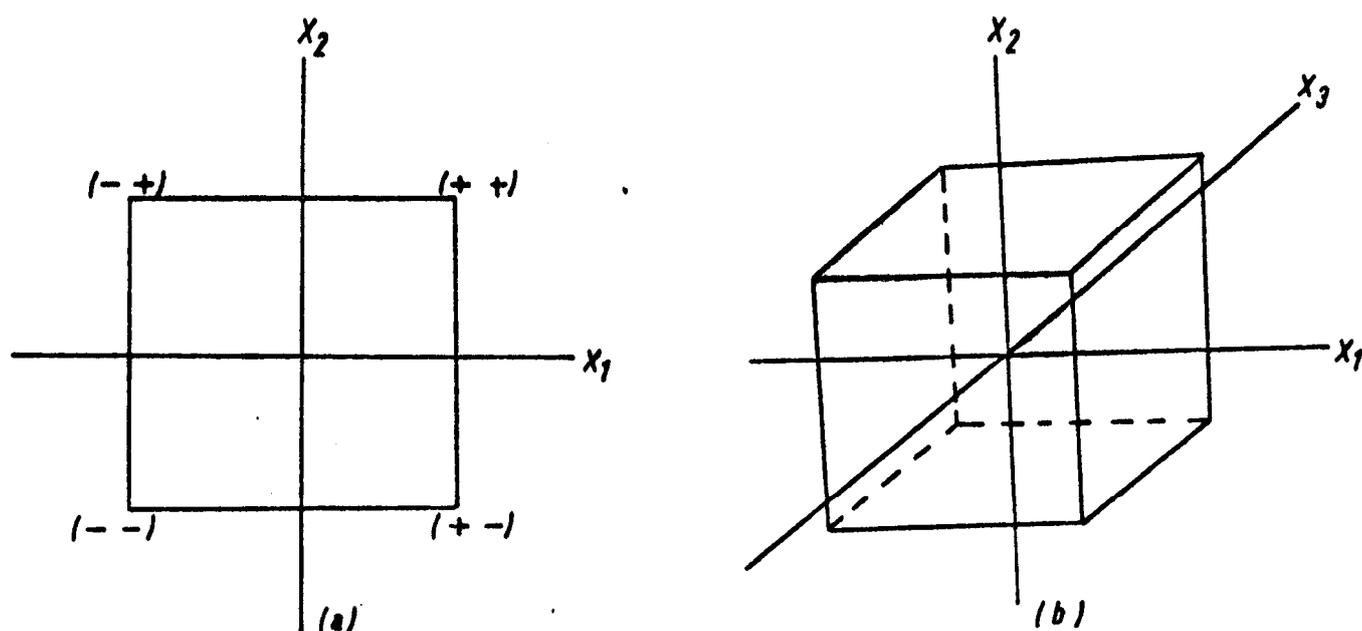


FIGURA 1

Representación geométrica de los diseños factoriales 2^2 (a) y para el diseño 2^3 (b), adoptado para las experiencias de adsorción del cianuro de oro en el carbón activado.

Donde:

n = Para efectos principales

$\frac{n(n-1)}{2}$ = Para efectos de las interacciones de segundo orden.

$\frac{n(n-1)(n-2)}{6}$ = Para efectos de las interacciones de tercer orden.

Geométricamente el diseño 2^3 y 2^2 se considera como un cubo y un plano en tres dimensiones, ver la figura 1 (hoja anterior).

TECNICA DEL CONFUNDIDO.

Como en una investigación se estudian tres o más factores simultáneamente, sucede a menudo que el número de experiencia dado por un diseño factorial 2^n es mucho mayor del que podemos realizar bajo condiciones experimentales homogéneas, sea por el tiempo disponible en realizar los experimentos o el costo que significa. Este problema se puede resolver eficientemente con la Técnica del Confundido.

Un diseño confundido es una ordenación experimental en la cual ciertos efectos se confunden con otros. Es una técnica mediante la cual se confunden deliberadamente ciertos efectos sin importancia, con el propósito de fijar los efectos más importantes con mayor precisión. En diseño experimental se denomina **Bloqueo** a una agrupación homogénea de experiencias.

Para explicar mejor esta técnica, supongamos un diseño factorial 2^3 y dos bloques para confundir una cuarta variable; el bloque I se considera normal y el bloque II con una diferencia en la respuesta.

BLOQUE I (P_1)

a
ab
ac
abc

BLOQUE II (P_2)

1 + P (efecto del
b + P Bloque P)
c + P
bc + P

El efecto de A es:

$$A = \frac{1}{4} (a + ab + ac + abc) - ((1 + P) + (b + P) + (c + P) + (bc + P))$$

Se ve claramente que el efecto del bloque P se confunde con el efecto principal de A, ya que es función de P. En otras palabras, el efecto total de A se debe no solamente a este factor, si no que también a posibles diferencias de la variable confundida. Consideremos ahora los otros efectos principales:

$$B = 1/4 (b + P) + ab + (bc + P) + abc) - \\ 1/4 ((1 + P) + a + (c + P) + ac).$$

Es obvio que la influencia de P se anula quedando inalterado el efecto principal de B. Por inspección sabemos que el efecto C, las interacciones de segundo orden y la interacción ABC, no son alterados por el efecto P.

De esto se deduce que el experimentador puede hacer su diseño de manera que un efecto o interacción deseado se confunda con la influencia del bloque P, quedando el resto inalterado. Lo lógico es confundir el efecto P con la interacción ABC. Para hacer esto, simplemente anotamos los signos del vector interacción ABC y asignamos el bloque I a los signos (-) y el bloque II a los signos (+) o vice-versa, tal como se muestra en la tabla 3.

TABLA 3

EXPERIENCIA	A	B	C	ABC=D	BLOQUE I	BLOQUE II
1	-	-	-	-	$1 + P_1$	
a	+	-	-	+		$a + P$
b	-	+	-	+		$b + P$
ab	+	+	-	-	$ab + P_1$	
c	-	-	+	+		$c + P$
ac	+	-	+	-	$ac + P_1$	
bc	-	+	+	-	$bc + P_1$	
abc	+	+	+	+		$abc + P$

Vemos que el efecto de bloque se confunde con la interacción ABC, pero cada uno de los efectos de segundo orden están libres del efecto de bloque. Esta técnica es totalmente general y permite confundir el efecto o interacción que el experimentador desee.

OBTENCION DEL MODELO.

La técnica de la superficie respuesta está dada fundamentalmente en la obtención de una ecuación, que

permita buscar y determinar las condiciones experimentales óptimas del sistema en estudio. En las primeras fases del estudio del sistema, lo más adecuado y lógico es suponer que hay dependencia lineal entre la variable respuesta y los factores (variables independientes), ecuación que se contrasta mediante un análisis de varianza que permite progresar en la búsqueda de la región experimental óptima.

En general los diseños 2^n y 2^{n-p} permiten únicamente estimar los coeficientes del modelo lineal, cuyo plano respuesta está dado en la ecuación 2, (para los diseños 2^{n-p} , p es la variable confundida.)

Donde:

$$Y = B_0 X_0 + \sum_{i=1}^n (B_i X_i) \quad \text{Ec. 2.}$$

Y = Respuesta predicha por el modelo

B_0 = Media o promedio

B_i = Efectos principales unitarios

X_0 = Variable muda cuyo valor es siempre 1.

$$X_i = \pm 1 \text{ con } i = 1, 2, 3, \dots, n$$

Las variables X_i son una función adecuada (lineal, logarítmicas u otra) de los factores A, B, C, ..., Q codificadas entre ± 1 .

Así por ejemplo para la variable B el nivel inferior (-) es 4.31 mgr/l y en el superior es 8.43 mgr/l, tenemos:

$$X_2 = \frac{4.31 - a_1}{b_1} = -1$$

$$X_2 = \frac{8.43 - a_1}{b_1} = +1$$

Entonces:

$$a_1 = 6.37, \quad b_1 = 2.06$$

Luego:

$$X_2 = \frac{B - 6.37}{2.06}$$

Arreglando:

$$B = 6.37 + 2.06 X_2 \quad \text{Ec.3.}$$

La ecuación 3 representa una recta en el plano, que son ortogonales con las otras variables, luego los efectos unitarios se pueden determinar fácilmente, además se puede calcular los coeficientes del modelo lineal.

Cuando el fenómeno o proceso estudiado es complejo y el modelo lineal es claramente inadecuado, se debe postular a modelos más complicados. Una técnica que es útil en diseños experimental para ajustar cualquier tipo de modelo, sea cuadrático, cúbico u otro, es el Método de Doolittle Abreviado, basado en el método de los mínimos cuadrados, el cual trata de minimizar la expresión:

$$R = (Y - Y_i)^2 \longrightarrow 0 \quad \text{Ec.4,}$$

Donde;

R = Residuo

Y = Respuesta predicha por el modelo ajustado

Y_i = Respuesta experimental.

Para explicar esta técnica, supongamos que disponemos de datos experimentales de un diseño 2^2 y deseamos determinar los coeficientes del modelo lineal:

$$Y = B_0 X_0 + B_1 X_1 + B_2 X_2 + e \quad \text{Ec.5}$$

Los B_i ($i = 0, 1, 2$), son los coeficientes del modelo del plano.

Primero debemos escribir la matriz de variables independiente, con el vector observación, dado en la tabla 4.

TABLA 4

EXP.	COMB. EXP.	MATRIZ D		MATRIZ X			V.OBS.
		A	B	X_0	X_1	X_2	Y_i
1	1	-	-	+1	+1	-1	Y_1
2	a	+	-	+1	+1	-1	Y_2
3	b	-	+	+1	-1	+1	Y_3
4	ab	+	+	+1	+1	+1	Y_4
5		0	0	+1	0	0	Y_5
6		0	0	+1	0	0	Y_6

Las experiencias 5 y 6 se han realizado en el centro del diseño (notación 0 representa el nivel central del factor), para determinar los errores que puedan hacerse durante el experimento; estas experiencias deben considerarse en el desarrollo de Doolittle.

El modelo lineal propuesto cuyos coeficientes deseamos estimar, se puede escribir en forma matricial como:

$$[\tilde{Y}_i] = [X][\tilde{B}]$$

$$[X]^T [\tilde{Y}_i] = [X]^T [X] [\tilde{B}] \quad \text{Ec.6.}$$

Al desarrollar la ecuación 6, se obtienen las denominadas "ecuaciones normales" del método de los mínimos cuadrados, que está dado por el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{array}{l} \sum X_0 B_0 + \sum X_0 X_1 B_1 + \sum X_0 X_2 B_2 = \sum X_0 Y_i \\ \sum X_0 X_1 B_0 + \sum X_1^2 B_1 + \sum X_1 X_2 B_2 = \sum X_1 Y_i \\ \sum X_0 X_2 B_0 + \sum X_1 X_2 B_1 + \sum X_2^2 B_2 = \sum X_2 Y_i \end{array}$$

La solución a este sistema de ecuación permite determinar los coeficientes del modelo lineal, también entrega un análisis de varianza para decidir si el modelo propuesto se ajusta a los resultados experimentales. Se observa que las ecuaciones normales forman una matriz simétrica (la matriz $a_{ij} = a_{ji}$) y únicamente se necesita la mitad de los términos para resolverla. Escribimos las ecuaciones normales en la siguiente forma:

B_0	B_1	B_2	
a_{11}	a_{12}	a_{13}	a_{14}
	a_{22}	a_{23}	a_{24}
		a_{33}	a_{34}

Se procede de la siguiente forma:

i. Se toma la primera fila.

$$b_{1j} = a_{1j} / a_{11} \quad J = 2,4$$

ii. Se usa el b_{12} como pivote

$$c_{1j} = a_{2j} - (a_{1j} - b_{12}) \quad J = 2,4$$

iii. Se divide el primer coeficiente.

$$d_{1j} = c_{1j} / c_{12} \quad J = 2,4$$

iv. Se usan dos pivotes

$$e_{1j} = a_{3j} - (a_{1j}b_{13} + c_{1j}d_{13}) \quad J = 3,4$$

Es decir:

$$\begin{array}{cccc}
 a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\
 1 & b_{12} & b_{13} & b_{14} \\
 \hline
 & c_{12} & c_{13} & c_{14} \\
 & 1 & d_{13} & d_{14} \\
 \hline
 & & e_{13} & e_{14} \\
 & & 1 & f_{14} \\
 \hline
 \end{array}$$

Los coeficientes se determinan según:

$$B_2 \cdot 1 = f_{14}$$

$$B_1 \cdot 1 + B_2 \cdot d_{13} = d_{14}$$

$$B_0 \cdot 1 + B_1 \cdot b_{12} + B_2 \cdot d_{23} = b_{14}$$

La tabla 5 muestra el análisis de varianza proporcionado por el método de Doolittle, formándose de la siguiente manera:

TABLA 5
ANALISIS DE VARIANZA

FUENTE DE VARIACION	SUMAS DE CUADRADOS	GRADO LIBERTAD	VARIANZA F
Suma bruta de cuadrado	$\sum y_i^2$	x_0	$\sum y_i^2 / x_0$
Debido a B_0	$b_{14} \cdot a_{14}$	1	$b_{14} \cdot a_{14}$
Debido a B_1	$c_{14} \cdot d_{14}$	1	$c_{14} \cdot d_{14}$
Debido a B_2	$e_{14} \cdot f_{14}$	1	$e_{14} \cdot f_{14}$
Suma de residuo	R	$x_0 - 3$	$R(x_0 - 3)$
Error experimental	Z	ϕ_e	Z/ϕ_e
Desajuste	R - Z	$x_0 - 3 - \phi_e$	$(R - Z) / (x_0 - 3 - \phi_e)$

OBSERVACIONES:

- i. El error experimental "Z" puede determinarse haciendo experiencias repetidas, en el centro del diseño, en cuyo caso determinaremos la suma bruta de cuadrados, grados de libertad y cuadrado medio. Si no se ha determinado se puede considerar el residuo como una estimación anticipada del error experimental. Los puntos que corresponden a las experiencias repetidas deben necesariamente aparecer en la matriz X, para que sean consideradas en el desarrollo de Doolittle, pues de lo contrario puede llegarse a absurdos, como por ejemplo, obtener grados de libertad cero o negativos para el desajuste.

- ii. Cuando el cuadrado medio (varianza) del residuo es menor que el cuadrado medio del error experimental, indudablemente no es necesario hacer un test estadístico para estudiar el desajuste de nuestro modelo de los resultados experimentales y simplemente lo aceptamos. Si no ocurre esto debemos hacer un estudio estadístico para probar el modelo, procediéndose de la siguiente manera:

PROCEDIMIENTO:

Es útil calcular el cuadrado del coeficiente de correlación múltiple R^2 , definido como:

$$R^2 = \frac{\text{suma de cuadrado debido a la regresión}}{\text{suma bruta de cuadrado}}$$

Su magnitud mide el éxito del modelo en explicar la variación de los datos o respuestas.

Posteriormente se establece la siguiente hipótesis nula:

1. H_0 : Varianza del residuo $<$ Varianza del error experimental. Si se acepta H_0 , significa que las diferencias detectadas en el residuo corresponden al error experimental, por lo tanto se acepta el modelo.

2. H_0 : Varianza del desajuste $<$ Varianza error experimental. H_0 usual en los análisis de regresión, se obtiene de:

$$F = \frac{\text{Desajuste}}{S_e^2} \text{ con } (\varnothing_r - \varnothing_e) / \varnothing_e$$

Si H_0 se rechaza, es decir, si F es significativo, se concluye que el modelo parece ser inadecuado y debe proponerse otro. Este test permite afinar el modelo. La solución a esta hipótesis, según el test estadístico F es:

Si $F > F_{\alpha}(\theta_1 - \theta_2)$, entonces se rechaza H_0 .

El procedimiento a seguir es, en términos generales, el descrito anteriormente, pero es importante saber que él experimentador es quien decide el test que debe aplicarse en el caso particular. Para un buen análisis de varianza y regresión se aconseja consultar los textos citados.

OPTIMIZACION:

Optimizar significa determinar el conjunto de valores de las variables independiente, considerando las restricciones propias del proceso en estudio, tal que den un rendimiento óptimo, es decir máximen o minimicen la función respuesta. Para encontrar las condiciones óptimas en un sistema multivariable, que consiste fundamental-

mente en lo siguiente:

- i. Determinar el rango que encierra el óptimo mediante la aplicación secuencial del "método de la pendiente ascendente o descendente".
- ii. Determinado el rango óptimo, se hace un diseño detallado que permite buscar un modelo matemático adecuado. Esta ecuación ajustada da una superficie respuesta del sistema en estudio.
- iii. Ajustado el modelo matemático, se da una forma canónica que facilita enormemente el análisis de la superficie respuesta ajustada.

METODO DE LA PENDIENTE ASCENDENTE O DESCENDENTE

Este método permite encontrar la región experimental de máxima o mínima respuesta y luego ajustar un modelo matemático que permite analizar y predecir el comportamiento del proceso en dicha región experimental. A esta técnica se denomina **Metodología de la Superficie respuesta.**

Para explicar este método, supongamos que hay relación entre las respuestas Y_i , con las variables X_1 y X_2 , tiene una primera región experimental A_1 , tal que se encuentra lejos del óptimo. En esta región la función respuesta Y puede representar un plano como:

$$Y = B_0 + B_1 X_1 + B_2 X_2 \quad \text{Ec.7.}$$

Si consideramos un plano perpendicular al anterior, este apuntará a una región experimental de mayor o menor respuesta. Se sabe por geometría analítica que este plano es proporcional a las pendientes B_1 y B_2 . Esto significa que el experimentador puede usar los signos y valores de los coeficientes B_1 y B_2 para determinar el factor direccional, y ubicar la región experimental que interesa. En la figura 2 representa gráficamente este método.

Se repite el experimento en las nuevas regiones experimentales A_1, A_2, \dots . Como se busca un máximo o un mínimo, llega un instante que es imposible aproximarse a un plano, por lo tanto, se debe hacer un diseño más detallado y determinar la forma verdadera de la superficie respuesta.

El factor direccional proporcionado por las pendientes de un plano ajustado a partir de los datos experimentales de un diseño factorial 2^n y 2^{n-p} , se rige por el método de la **Pendiente Ascendente** que dá un incremento en la respuesta. Si se busca un mínimo se invierte los signos de los coeficientes, para determinar el factor direccional.

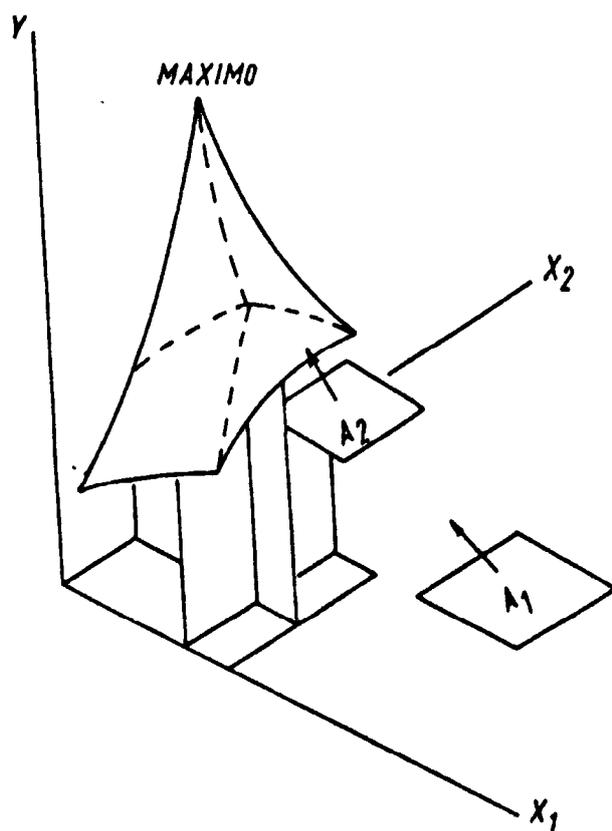


FIGURA 2

Representación esquemática del método de la pendiente ascendente o descendente, muestra los contornos que encierra el óptimo.

Para obtener el incremento en la superficie respuesta se deben hacer los siguientes cálculos a partir de la tabla 6.

TABLA 6

PENDIENTE ASCENDENTE

	VARIABLES		
	x_1	x_2	x_3
Nivel Base (N_i)	N_1	N_2	N_3
Unidad (u_i)	u_1	u_2	u_3
Pendiente estimada (B_i)	B_1	B_2	B_3
$u_i \times B_i$	$u_1 B_1$	$u_2 B_2$	$u_3 B_3$
Diferencia de la Variable	Δx_1	Δx_2	Δx_3

La primera fila (N_i) representa el nivel central de la variable. La segunda fila (u_i) es la diferencia entre el nivel central y el nivel superior o inferior. La tercera fila (B_i) es la pendiente estimada (considerando el signo), se acuerdo a estas varía en un incremento

de los factores. La cuarta fila ($u_i B_i$) muestra estos cambios y define la dirección de ascenso más pronunciada, a partir de los niveles centrales, dado en la primera fila. La trayectoria desde el centro del diseño a la superficie S, se hace tomando un incremento (ΔX_i) conveniente en una de las variables, las otras diferencias de los demás factores quedan determinadas por la siguiente proporción:

$$\frac{\Delta X_1}{u_1 B_1} = \frac{\Delta X_2}{u_2 B_2} = \frac{\Delta X_3}{u_3 B_3} \quad \text{Ec.8.}$$

Luego sumando la diferencia calculada (ΔX_i) al nivel central se obtienen los niveles de los factores en la región de avance, para luego ajustar un diseño experimental y estudiar nuevamente una superficie respuesta. Las posibles experiencias se pueden realizar o tomar de ellas la información necesaria para realizar un diseño; está en la tabla 7.

TABLA 7

POSIBLES EXPERIENCIAS

		VARIABLES		
		x_1	x_2	x_3
Nibel Base		N_1	N_2	N_3
Incremento		Δx_1	Δx_2	Δx_3
Experiencia	1	x_{11}	x_{21}	x_{31}
	2	x_{12}	x_{22}	x_{32}

	n	x_{1n}	x_{2n}	x_{3n}

Para $x_{11} = N_1 + \Delta x_1$

OBSERVACIONES GENERALES:

- i. La elección de una nueva región experimental debe estar de acuerdo a la dirección dada por

la pendiente ascendente o descendente, depende fundamentalmente de las características del proceso en estudio y el criterio del investigador.

- ii. Cuando una variable no tiene significación, es decir su efecto es pequeño comparado con los otros efectos de las variables, puede deberse a:
 - ii.1. El nivel base para este factor es cercano a las condiciones óptimas, lo cual significa que el rango experimental para este factor, cuando las otras variables permanecen constante, pero no el óptimo entre todas las variables.
 - ii.2. Los niveles han sido elegidos fuera de la región experimental donde el factor tiene influencia, es decir, elección del rango inadecuado.
 - ii.3. La unidad adoptada es desproporcionalmente pequeño. Se ha elegido bien el rango pero los niveles son cercanos y el factor produce un efecto prácticamente nulo.

- ii.4. El fđctor no tiene influencia alguna en el sistema estudiado.

Para decidir cual es la situación real, al hacer la próxima serie de experiencias, se elige para cada variable en particular, un rango experimental fuera o dentro del calculado por el método de la pendiente ascendente o descendente, considerando la dirección de las pendientes. Si la variable tiene significación, se detectará un efecto real.

DETERMINACION DEL RANGO OPTIMO.

Después de aplicar el método anterior, se llega a detectar la región experimental que encierra el óptimo. Esto lo podemos averiguar analizando:

- i. Las interacciones: Cuando los efectos de segundo orden son mayores en valor absoluto que los efectos principales de las variables, se concluye que:

- i.1. Se ha determinado la región experimental que encierra el óptimo y por lo tanto, ya no es posible ningún progreso por el método de la pendiente ascendente.
- i.2. La relación entre las variables y la respuesta, no es posible aproximarla a un plano y es necesario ajustar un modelo más complicado. En otras palabras la superficie es curva.
- ii. Los efectos cuadráticos: Una estimación de los efectos cuadráticos se obtiene haciendo la diferencia en valor absoluto del promedio de la respuesta en las experiencias perisféricas y del promedio de las respuestas en el centro del diseño, así:

$$\text{SI } \bar{Y}_p > \bar{Y}_c \text{ se tiene } |\bar{Y}_p - \bar{Y}_c| = \sum B_{ii}$$

Si se detecta una diferencia apreciable, se concluye que los efectos cuadráticos ya no se pueden despreciar. A esto hay que incluir las conclusiones del punto i.

iii. Para confirmar el análisis, se realizan algunas experiencias con los niveles propuestos por el método anterior, las respuestas de los experimentos deben indicar que se ha llegado al óptimo, es decir, a una zona en que ya no es posible mejorar la respuesta o en otro caso que disminuya.

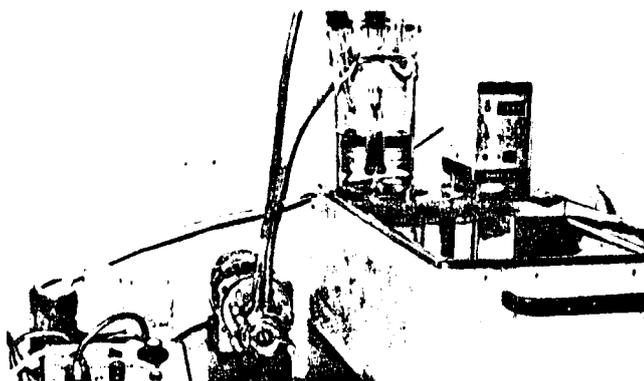
Habiéndose determinado la región óptima, el próximo paso es diseñar en dicha región experimental un nuevo diseño, que proporcione información suficiente para poder ajustar un modelo de segundo orden.

ANEXO B3

EQUIPOS USADOS

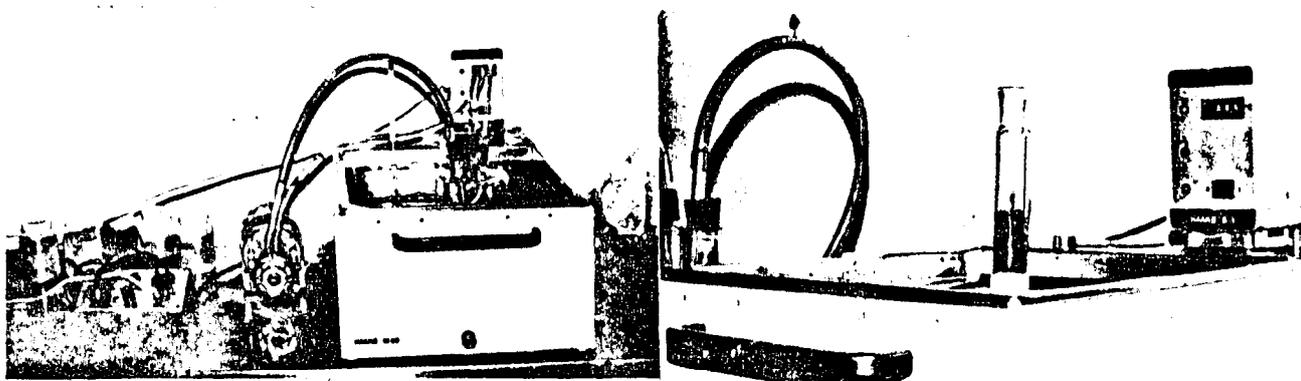
Los equipos para la adsorción del oro en el carbón activado, están compuestos por:

- Bomba Peristáltica, fabricado por "Cole-Parmer Instrument Company", Chicago, Illinois, U.S.A.
- Baño Termostático.
- En las fotografías se aprecia el reactor Vessel y la columna de adsorción, cargada con carbón:



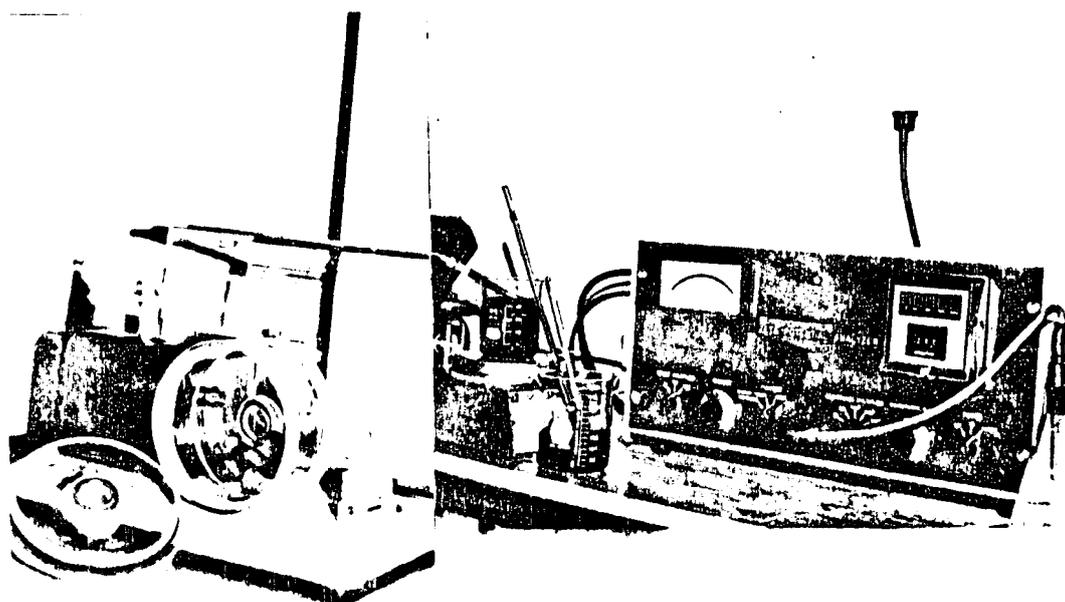
FOTOGRAFIA 1.

MUESTRA EL REACTOR VESSEL



FOTOGRAFIAS 2 y 3.

(2) REACTOR EN EL BAÑO TERMOSTATICO (3) COLUMNA DE ADSORCION



FOTOGRAFIAS 4 y 5

MUESTRAN EL ANALIZADOR DE POTENCIAL ZETA Y EL TRANSPORTADOR DE MASA CON LA CELDA MUESTRA RESPECTIVA.

ANEXO B4

FUNDAMENTOS TEORICOS Y MANEJO DEL ANALIZADOR
DE POTENCIAL ZETAMEDICION DEL POTENCIAL ZETA:INTRODUCCION:

El analizador de potencial zeta (frabricado por Freepor Sulphur Company, New York, U.S.A., Patente Nº3.208.919, 1965), determina la movilidad electrofotérica de las partículas en suspensión de hasta un 50% en volumen de la fase dispersa. El potencial zeta entrega la carga neta en la superficie de la partícula y se calcula con la medición de la movilidad electrofotérica.

Un sólido al ponerse en contacto con una solución electrolítica ocurre un cambio de densidad de carga en un plano cercano a la superficie del carbón. Luego se creará una diferencia de potencial entre este plano y el seno del líquido, ya que el sistema partícula-líquido

es eléctricamente neutro, porque la carga superficial va hacer balanceada por una cantidad igual y signo contrario de los iones existentes en la solución. Debido a la fuerza de atracción columbiana una cierta cantidad de iones serán atraídos a la vecindad de la superficie, mientras que los de igual signo serán repelidos a la mayor distancia de esta región.

El sólido al estar en equilibrio con el líquido, se aplica un campo eléctrico entre los electrodos, por lo que las partículas empiezan a viajar por la atracción de cargas de signo contrario y los de igual signo se mueven en dirección opuesta.

La atracción se incrementa proporcionalmente con las cargas superficiales. La fricción de las partículas y el líquido circundante que contiene iones, tiende a retardar el viaje de la partícula hacia el electrodo. La mayor difusibilidad corresponde a la capa de iones y el menor potencial zeta con la resistencia debido a la fricción. Por otra parte el campo eléctrico dado contribuye a la velocidad de emigración de las partículas, si se incrementa el potencial zeta del sólido.

Si el potencial zeta de las partículas es grande

entonces será mayor la fuerza de repulsión entre las partículas de similares características. Ahora si ambas partículas poseen el potencial zeta alto, están motivadas al movimiento inducido térmicamente o mecánicamente, siendo separadas en un rango pequeño por las fuerzas de Van Der Waals que tienden a enlazarse a la vez. Este potencial zeta está sujeto a la influencia que ejerza en la reacción del sistema líquido-partícula.

FUNDAMENTO TEORICO DEL ANALIZADOR DE POTENCIAL ZETA.

El analizador de potencial zeta mide la movilidad electrofotérica a partir de la emigración de las partículas hacia dentro o fuera de la celda-muestra. La densidad del sólido varía cuando este está suspendido en un líquido, pero no hay dificultad en determinarlo gravimétricamente.

Se da por hecho que a medida que las partículas entran a la celda otras salen a una razón determinada, bajo el supuesto que las partículas no sean afectadas cuando el sistema cambie de condiciones y sean opuestas como aquí están planteadas.

Las partículas de masa W_p entran a la celda por

unidad de tiempo t debido a la emigración electrofotérica, que puede ser expresada como:

$$W_p/t = vAC \quad \text{Ec. 1.}$$

Donde:

V = Velocidad de emigración

A = Area de la sección de acceso

C = Concentración en peso de las partículas contenidas en la muestra.

Al entrar la partícula en la celda, esta desplaza una cierta cantidad equivalente de líquido. Por lo tanto, la masa de líquido remanente W_1 en la celda por unidad de tiempo, se expresa como:

$$W_1/t = vAC \left(\rho_l / \rho_p \right) \quad \text{Ec. 2.}$$

Donde:

ρ_l = Densidad del líquido a la temperatura dada.

ρ_p = Densidad del sólido en la muestra.

ΔW = Es el cambio neto de peso de la celda muestra, que es la diferencia de la masa que entra y la remanente en la celda, entonces:

$$\Delta W/t = vAC (\rho_p - \rho_l) / \rho_p$$

Arreglando:

$$v = \Delta W \rho_p / (tAC (\rho_p - \rho_l)) \quad \text{Ec. 3.}$$

La velocidad de las partículas v son estabilizadas por las componentes de la velocidad electrofotéricas y las componentes de la velocidad del líquido, muy próxima al interior de la celda muestra. Si estas condiciones permanecen estables, podemos expresarla como:

$$v = E (v_e - v_l) \quad \text{Ec. 4.}$$

Donde:

E = Variación del potencial

v_e = Movilidad electrofotérica

v_l = Velocidad del líquido hacia la celda.

Arreglando la ecuación 4:

$$v_c = \frac{(v + v_1)}{E} \quad \text{Ec. 5.}$$

La velocidad del líquido v_1 se determina por la razón de líquido desplazado (ec.2 , el término W_p/t se reemplaza por v_1 , y el término de la derecha es dividido por ρ_1), dividido por el área transversal que sirve de acceso al fluido del líquido, expresada como $A(1-\emptyset)$, donde la fracción de volumen del material disperso es \emptyset . Esto queda como:

$$v_1 = v\emptyset / (1-\emptyset) \quad \text{Ec.6.}$$

Sustituyendo las ecuaciones 6 y 3 en 5 y arreglando tenemos:

$$v_c = \frac{\Delta W}{tEA\emptyset(1-\emptyset)(\rho_p - \rho_1)} \quad \text{Ec.7.}$$

La variación del potencial E no es determinada con confiabilidad debido a los efectos de polarización y los cambios que ocurren en la resistencia de la celda,

porque se depositan sólidos en el electrodo de signo opuesto. Sin embargo, cuando el flujo de corriente I se mantiene constante a través de la cámara de suspensión, la variación del potencial efectiva en la entrada transversal está dada en la siguiente ecuación:

$$E = \frac{I}{\lambda A} \quad \text{Ec. 8.}$$

Donde:

I = Corriente

λ = Conductancia específica

Haciendo la sustitución de la ecuación 8 en 7, tenemos:

$$v_E = \frac{\Delta W \lambda}{t I \theta (1 - \theta) (\rho_p - \rho_l)} \quad \text{Ec. 9.}$$

La movilidad electrofotérica se puede determinar con el analizador de potencial zeta. La movilidad electrofotérica esta expresada en las siguientes unidades (cm/seg por volt/cm), I , en (amperes) como la fracción molar de la fase dispersa, la densidad del sólido y líquido se expresan en (gr/cc).

El potencial zeta ζ de las partículas en una muestra diluida en función de la movilidad electrofotérica v , está dada por:

$$\zeta = 4 \pi v \eta \lambda A / DI \quad \text{Ec. 10.}$$

Donde:

η = Viscosidad específica del líquido. (Tabla 3)

D = Constante dieléctrica del líquido. (Tabla 3)

Substituyendo las ecuaciones 6 y 9 en 4, el resultado contiene a v , entonces substituyendo el resultado en la ecuación 8 y 10, dá lo siguiente:

$$\zeta = 4 \pi \Delta W \lambda \eta / [tI\theta (\rho_p - \rho_l) D] \quad \text{Ec. 11.}$$

El potencial zeta de la ecuación 11 se expresa en unidades electroestáticas (e.s.u.) volt.

Los e.s.u. volt se convierten en volt absolutos multiplicando por la constante $9 \times 10^4 \text{ volt}^2 \text{ e.s.u. Volt}^{-2}$, resultando:

$$\zeta = 36 \times 10^4 \pi v_{\xi} \eta / D \quad \text{Ec.12}$$

$$\zeta = 1.131 \times 10^6 v_{\xi} (\eta / D) \text{ volt} \quad \text{Ec.13}$$

Donde:

$$v_{\xi} = \text{cm}^2 \text{ volt}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

$$\eta = \text{poise} = \text{gr. cm}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

D = Constante dieléctrica, adimensional.

Todas las mediciones se hacen isotérmicamente a la temperatura dada. Los valores de la densidad, viscosidad y constante dieléctrica del agua en función de la temperatura están en un rango de 15 a 35°C y tabulados más adelante.

MANEJO DEL ANALIZADOR DE POTENCIAL ZETA

1. Preparación de la Muestra:

Generalmente este test requiere de 150 cc. de muestra de coloides o concentración en suspensión conocida. La muestra se puede preparar

con polvo seco, pesandola cuidadosamente el polvo y mezclarlo con un volumen o peso conocido de liquido. Hay que resaltar que el equipo debe estar totalmente limpio. El sólido debe ser dispersado y para ello se requiere de un agitador. Las burbujas o espumas que se producen deben ser disueltas; hay que considerar que las mediciones son isotérmicas, así que la dispersión debe ser lenta, pués si la agitación es violenta este contribuye a absorber calor. El test se puede hacer a la temperatura ambiente o cercana a ella.

Si es necesario filtrar la muestra debe conocerse la concentración del sólido (densidad de la muestra).

ii. Determinación de la Conductividad:

La conductividad de la muestra se obtiene por inmersión de ambos electrodos en la muestra preparada.

Primeramente el interruptor Function debe ponerse en Resistance y el interruptor Meter Multiplier en X100, luego recién puede encender el instrumento con el interruptor Power. Bajo estas condiciones el instrumento sirve como puente de Wheatstone AC y la resistencia que varía la proporciona el potenciómetro Resistance y el Resistance Multiplier, conociendo así la resistencia de la muestra. El medidor de Amperes sirve ahora como indicador de balance. Inicialmente el Meter Multiplier debe ponerse en X100 y el Resistance Multiplier en 10^4 y el potenciómetro Resistance en 1000Ω . El Meter Multiplier debe permanecer siempre en X100 cuando el interruptor esta en Resistance excepto cuando se busca la afinidad de la nulidad. Ahora debe mover el potenciómetro Resistance en contra de los punteros del reloj, hasta balancear la mínima deflección, medida en el amperímetro DC. Si el mínimo ocurre y el potenciómetro Resistance indica menor que 100, entonces empiece a bajar el Resistance Multiplier en factor de 10 hasta encontrar el mínimo de un rango de 100 a 1K en el potenciómetro Resistance o decrezca el Resistance Multiplier (hasta 1X). Cuando la resistencia de la muestra es menor a 100Ω y el Resistance Multiplier indica menor a 100 o baja hasta 1X, es aconsejable diluir la muestra y hacer nuevas mediciones.

Cuando se está midiendo la menor deflección y el amperímetro DC indica el 10% de la escala aproximadamente, entonces decrezca el **Meter Multiplier**, mientras siga operando hasta alcanzar la mínima deflección con la mayor sensibilidad 1X. Al operarlo cerca del punto de balance, el potenciómetro **Resistance** es muy sensible al cambio. Es importante hacer un ajuste cuidadoso del punto de equilibrio, porque puede inducir a errores o llegar a obtener mediciones totalmente erróneas.

Las mejores medidas son para muestras con alta resistividad; debe ir cambiando la celda de lugar en el recipiente, este no debe ser conductor para optimizar la capacidad de compensación. La celda de conductividad debe inmediatamente limpiarse después de usarla y poner los electrodos en agua destilada. El **Resistance Multiplier** no debe cambiarse después del test de la conductividad, servirá para medir la movilidad electrofotérica.

La resistencia medida la indica el potenciómetro **Resistance** multiplicada por el **Resistance Multiplier**. La constante de conductividad de la celda dividida por la resistencia es la conductancia específica de la muestra.

iii. Determinación de la Constante de la Celda:

La constante de la celda debe determinarse como se describe más adelante, porque está sujeta a cambios con el tiempo y uso.

Para estos propósitos debemos preparar una solución de KCl a 0.01 N (pesar 0.7459 grs. de KCl puro y diluirlo a un litro en agua destilada a 18°C) y medir su resistencia (sección ii). Los valores de la resistencia específica y conductividad de esa solución están en la tabla 1.

El valor de la constante K_C es igual al producto de la resistencia medida R_C de la solución y la conductancia específica a la temperatura dada. También puede expresarse como la razón de la resistencia medida R_C y la resistencia específica R_S .

$$K_C = R_C \lambda_{KCl} \quad \text{Ec. 14.}$$

$$K_C = R_C / R_S \quad \text{Ec. 15.}$$

iv. Medición de la Movilidad Electrophotérica.

Las componentes del transportador de masa deben ser escrupulosamente limpiadas. La movilidad electrophotérica se va ha determinar por diferencia de peso y requiere de una mayor precisión, para esperar resultados reales; primero la celda debe llenarse con muestra remanente (líquido en suspensión) del test de resistencia.

Todos los materiales de plástico ganan debilmente en peso, al ser expuesta con líquido por un período largo de tiempo, que podría conducir a errores en el potencial. Generalmente la celda esta fabricada de Methyl Methacrylate (plexiglas) para ser usadas con soluciones acuosas; la celda CR-39 monomer (Homalite 911), se recomienda para otros reactivos, ver Tabla 2.

Ahora se debe ajustar la corriente antes de empezar el test. Ponga el interruptor Function en Current Preset y con el potenciómetro Current ajustar la corriente deseada. Si no hay información previa de la muestra, puede ajustar a 2 milliampere ($2000 \mu A$). El valor de la corriente se obtiene de la medición indicada multiplicada por el Meter Multiplier (Ejemplo $20 A \times 100 = 2000 A$).

Puede notarse un pequeño cambio que ocurre en la medición de la corriente cuando se cambia el **Meter Multiplier**. Esto se explica porque la corriente es mucho más sensible para encontrar el equilibrio. Hay que tener presente que existen límites prácticos que afectan a la muestra al aplicarse la corriente, una de ellas es el calor absorbido por el voltaje que se le entrega a la muestra, una de ellas son:

- i. El calor puede generarse por exceso de 10 watts ($W = I^2R$), para alguna muestra con corriente alta.
- ii. Una muestra con resistencia alta, requiere un flujo de corriente alto.

El voltaje puede variar de 0-190 volt para 20 miliampere, de 0-700 volt para 25 miliampere. Luego no es posible mantener una corriente alta para mediciones con resistencia elevada.

Para mantener una buena regulación de la corriente requiere de voltajes pequeños y obtener una mejor capacidad del instrumento. Esto asegura la regulación de la corriente cuando se incrementa el voltaje, o cuando

varía la resistencia durante el test. Esto puede observarse en el Amperímetro DC, que no es más del 10-20%.

En el instrumento hay un panel que selecciona el tiempo del test y llega hasta 99.9 minutos, si no se tiene información previa de la muestra, empiece con 5.0 minutos.

Ahora cambie el interruptor Function a +Test o -Test. El electrodo de la celda va a ser positivo si está en + Test o -Test si es negativo.

Hay que agregar solución muestra al sistema de transportador de masa. Ambos electrodos deben estar ensamblados con sus respectivas empaquetaduras de goma. Homogenizando la muestra llene la celda, utilice para esto una pipeta. Cuando este llena póngale el Push a la celda y pesela con mucha precisión, de esto depende en gran medida la magnitud del error.

Después introduzca la celda - muestra en el Reservoir (transportador de masa) manteniéndola verticalmente, quite el push y cierre el agujero de la celda con el Shutter. Estando este cerrado, agregue el resto de la muestra al Reservoir, lo suficiente para que los elec-

trodos queden sumergidos en la muestra durante el test. Debe taparse con el **Reservoir Cover** y conectarlo con el motor que completa el transportador de masa, que mantiene las partículas en suspensión a una cierta velocidad.

Ahora el interruptor **Function** cambielo a **Rotate**. Después de una corta homogenización ponga en **Power On**. Abra el **Shutter** que cierra la celda, cambie nuevamente a **Rotate**, esto permite estar toda la muestra en contacto con la celda.

El test comienza cuando se presiona el **Timer Start**. El test se detiene automáticamente cuando se cumple el tiempo seleccionado.

Para completar el test, saque el transportador de masa, cerrando anteriormente el **Shutter**. Tomándolo verticalmente saque la celda-muestra, para esto necesitará un receptáculo. La celda se debe pesar y la diferencia con el peso inicial se determinará la movilidad electrofotérica por la emigración de las partículas durante el test.

Como etapa final deben limpiarse todas las partes de la celda y transportador de masa, para realizar próximas mediciones.

v. Cálculos:

La movilidad electrophotérica V_E tiene unidades de cm/seg por vol/cm y se calcula de la ecuación:

$$V_E = \frac{\Delta W \cdot \text{Constante de conductividad de la celda}}{\text{Resistencia de la muestra t.I.}\phi(1-\phi)(\rho_p - \rho_l)} \quad \text{Ec.16}$$

Donde:

ΔW = Cambio de peso en grs., determinada por las pesadas de la celda.

K_C = Constante de conductividad de la celda, en cm^{-1}

t = Tiempo de duración del test en seg.

I = Corriente en Amperes.

ρ_p = Densidad de la partícula en gr/cc.

ρ_l = Densidad del líquido en gr/cc.

ϕ = Concentración inicial de la muestra, está dada por la ecuación

$$\phi = \frac{\text{Fracción en peso de la fase dispersa} / \rho_p}{\text{Fracción en peso de la fase dispersa} / \rho_p + \text{fracción en peso del líquido} / \rho_l}$$

Ec.17.

El potencial zeta se calcula de la Ec.11, pero requiere de información adicional de viscosidad y la constante dieléctrica D del líquido (relativo al aire). Más adelante se encuentran estos datos, dados a la temperatura cercana a la ambiental:

$$\zeta = 1.131 \times 10^6 v_e \eta / (D) \quad \text{Ec.18.}$$

Donde:

ζ = Potencial zeta en volt.

v_e = Movilidad electrophotérica en cm/seg por volt./cm.

η = Viscosidad en poise

D = Adimensional (relativo al aire)

TABLE 1

Temperature, °C	Specific	
	Resistance (ohm)	Conductance (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)
15	871.84	0.001147
16	852.51	0.001173
17	834.03	0.001199
18	816.33	0.001225
19	799.36	0.001251
20	782.47	0.001278
21	766.28	0.001305
22	750.75	0.001332
23	735.84	0.001359
24	721.50	0.001386
25	707.71	0.001413
26	693.96	0.001441
27	681.20	0.001468
28	668.45	0.001496
29	656.17	0.001524
30	644.33	0.001552

TABLE 2 Resistance to Chemical Reagents

Reagent	Gain in Weight after 7 Days Immersion, %	
	Methyl Methacrylate	Homalite 911
Distilled Water	0.7	0.7
3% H ₂ SO ₄	0.6	0.7
30% H ₂ SO ₄	0.5	0.5
10% HNO ₃	0.5	0.7
10% HCl	0.5	0.4
10% NH ₄ OH	0.6	0.8
1% NaOH	0.6	0.6
10% NaOH	0.5	0.5
2% Na ₂ CO ₃	0.6	0.6
1% NaCl	0.5	0.6
3% H ₂ O ₂	0.7	0.7
95% Ethyl Alcohol	11.0	0.1
50% Ethyl Alcohol	3.4	0.5
Acetone	Soluble	0.5
Ethyl Acetate	Soluble	0.3
Carbon Tetrachloride	2.4	0.6
Chloroform	Soluble	1.5
5% Acetic Acid	0.7	0.6
Gasoline	0.0	0.1
Benzene	Soluble	0.7
Toluene	Soluble	0.6
Oleic Acid	0.2	0.2

TABLE 3 . Physical Constants of Water as a Function of Temperature

Temperature °C	Absolute Density* g/cm ³	Viscosity† η, poise	Dielectric Constant‡ D
15	0.999099	.011404	82.22
16	0.998943	.011111	81.82
17	0.998774	.010828	81.47
18	0.998595	.010559	81.10
19	0.998405	.010299	80.74
20	0.998203	.010050	80.36
21	0.997992	.009810	80.00
22	0.997770	.009579	79.63
23	0.997538	.009358	79.27
24	0.997296	.009142	78.89
25	0.997044	.008937	78.54
26	0.996783	.008737	78.17
27	0.996512	.008545	77.83
28	0.996232	.008360	77.46
29	0.995944	.008180	77.12
30	0.995646	.008007	76.75
31	0.995342	.007840	78.38
32	0.995022	.007679	76.04
33	0.994702	.007523	75.68
34	0.994372	.007371	75.33
35	0.994036	.007225	75.00

*Density is in grams per cm³ computed from relative values at 3.98 °C. To convert to g/ml, multiply by 1.000028 cm³/ml.

†The viscosity of water at 20.20 °C is 1.0000 centipoise.

‡When we take the dielectric constant of air as one, the dielectric constant for water between 0 and 100 °C can be calculated by using the equation:

$$D = 78.54 [1 - 4.579(10^{-3})(t-25) + 1.19(10^{-5})(t-25)^2 - 2.8(10^{-8})(t-25)^3];$$

average deviation is $\pm 0.03\%$.

§Wyman, J., Jr.; and Ingalls, E.N.: J. Am. Chem. Soc. 60:1182, 1938.

TABLE 4 . Dielectric Constants for Mixtures of Water and Organic Solvents at 25 °C

Water Wt. %	Methanol	Ethanol	<i>i</i> -propanol	Ethylene Glycol	Glycerol	Sucrose	Dioxane
90	74.1	72.8	71.4	75.6	75.5	76.3	69.69
80	69.2	67.0	64.1	72.8	72.9	73.6	60.79
70	64.3	61.1	56.9	69.8	70.0	70.9	51.90
60	59.6	55.0	49.7	66.6	67.1	67.9	42.98
50	54.9	49.0	42.5	63.2	64.0	64.2	34.26
40	50.1	43.4	35.3	59.4	60.0	59.9	25.85
30	45.0	38.0	28.7	54.7	55.6	54.2	17.69
20	40.1	32.8	23.7	49.3	50.6	-	10.71
10	35.7	28.1	20.3	43.7	45.5	-	5.605
0	31.5	24.3	18.0	37.7	40.1	-	2.101

References: Akerlof, G.: J. Am. Chem. Soc. 54:4125, 1932.
 Maryott, A.A.; and Smith, E.R.: Table of Dielectric Constants of Pure Liquids, National Bureau of Standards Circular 514, Washington, DC

ESQUEMA DEL TRANSPORTADOR DE MASA

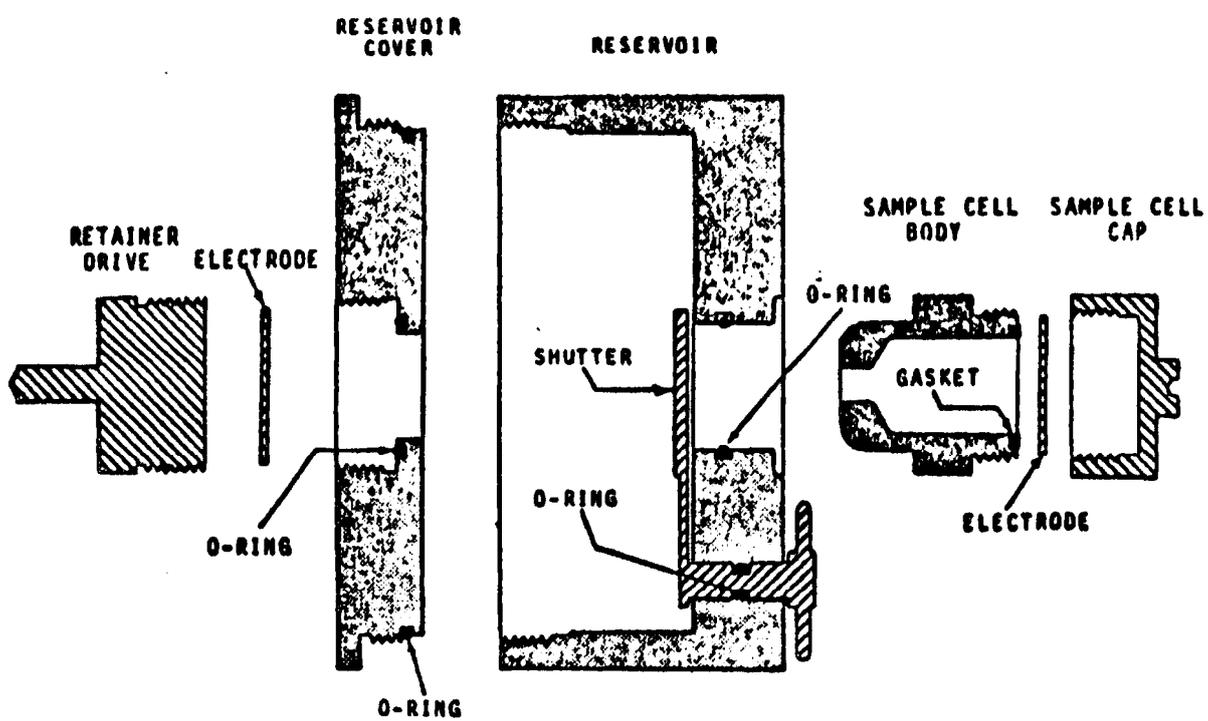


FIGURE Exploded view of mass-transport chamber.

ANEXO C

ANEXO C1

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los análisis químicos se realizaron en los laboratorios del Instituto de Investigaciones Científicas y Tecnológicas, IDICTEC, de la Universidad de Atacama, cuyos valores representan los puntos de cada experiencia, de los diseños 2¹ y 2². A partir de los análisis químicos se han calculado las respuestas de los diseños y los valores experimentales de las Isotermas, los cuales se muestran en las siguientes tablas:

TABLA 1.
CONCENTRACION DE ORO EN SOLUCION mg/l

TIEMPO MIN.	E X P E R I E N C I A															
	DISEÑO 2 ^a				DISEÑO 2 ^a				NIVEL CENTRAL (2 ^a)							
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	1	2	3	4
0	4.21	4.43	8.47	8.05	4.63	4.67	8.70	7.92	2.23	5.21	1.78	6.05	6.28	6.27	6.16	6.13
1	4.07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	3.87	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	3.78	3.97	7.61	8.00	4.05	3.86	8.06	6.68	1.70	4.42	1.40	4.97	5.18	5.08	5.13	5.58
8	3.60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16	3.32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30	2.86	3.04	6.02	6.68	3.04	2.63	6.53	4.78	1.20	2.55	0.85	3.52	3.34	3.57	3.91	4.19
60	2.16	-	-	-	-	2.02	-	3.88	-	-	-	-	2.56	2.71	2.72	3.49
90	-	2.26	4.86	5.08	2.01	-	5.60	-	0.71	2.20	0.50	2.67	-	-	-	-
120	1.85	-	-	-	-	1.49	-	3.01	-	-	-	-	1.81	2.06	2.04	2.82
180	1.67	1.82	4.06	4.46	1.56	1.21	4.61	2.60	0.45	1.48	0.32	1.90	1.52	1.74	1.71	2.39

TABLA 2

CONCENTRACION DE CIANURO DE SODIO gr/I

TIEMPO MIN.	E X P E R I E N C I A															
	DISEÑO 2'				DISEÑO 2"				NIVEL CENTRAL (2')							
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	1	2	3	4
0	3.23	8.92	5.97	5.88	11.17	10.98	16.95	10.68	6.86	6.58	11.96	11.86	18.42	17.74	17.64	19.60
180	3.04	8.82	5.88	5.78	10.96	10.88	16.66	10.58	6.91	6.39	11.76	11.69	18.23	17.54	17.54	16.37

TABLA 3.

EXPERIENCIAS DEL DESPLAZAMIENTO DEL PLANO

TIEMPO MIN.	EXPERIENCIA					
	CONCENTRACION DE AU		CONCENTRACION NaCN		g/l	
	1	2	1	2	3	3
0	4.27	3.35	2.65	7.64	8.82	8.04
180	1.23	0.81	0.64	7.56	8.69	7.98

TABLA 4.

VALORES CALCULADOS DE LA ISOTERMA DE FREUNDLICH
DE C micromol/l y Q micromol/gr.c , DONDE Q = bcⁿ

TIEMPO MIN.	EXPERIENCIA DISEÑO 2 ^a															
	1		2		3		4		5		6		7		8	
	C	Q	C	Q	C	Q	C	Q	C	Q	C	Q	C	Q	C	Q
0	21.37	0.00	22.49	0.00	43.00	0.00	40.86	0.00	23.50	0.00	23.70	0.00	44.16	0.00	40.20	0.00
1	20.66	0.21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	19.64	0.47	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	19.19	0.63	20.15	0.50	38.63	0.95	40.61	0.31	20.56	0.60	19.59	0.78	40.92	0.79	33.91	1.23
8	18.27	0.86	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16	16.85	1.14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30	14.32	1.53	15.43	1.33	30.56	2.39	33.91	1.56	15.43	1.49	13.25	1.83	33.15	2.20	24.26	2.87
60	10.96	2.04	-	-	-	-	-	-	-	-	10.25	2.35	-	-	15.69	3.67
90	-	-	11.47	1.99	24.67	3.42	25.79	2.58	10.20	2.33	-	-	28.43	3.08	-	-
120	9.39	2.30	-	-	-	-	-	-	-	-	7.56	2.78	-	-	15.28	4.39
180	8.47	2.47	9.24	2.36	20.61	4.13	22.64	3.52	7.92	2.70	6.14	3.01	23.40	3.94	13.20	4.76

TABLA 5.

VALORES CALCULADOS DE LA ISOTERMA DE FREUNDLICH
DE C micromol/l y Q micromol/gr.C , DONDE Q = bcⁿ

TIEMPO MIN.	EXPERIENCIA DISEÑO 2 ^e								EXPERIENCIA NIVEL CENTRAL							
	1		2		3		4		1		2		3		4	
	C	Q	C	Q	C	Q	C	Q	C	Q	C	Q	C	Q	C	Q
0	11.32	0.00	26.45	0.00	9.03	0.00	30.71	0.00	31.88	0.00	31.83	0.00	31.27	0.00	31.12	0.00
4	8.63	0.48	22.44	0.79	7.10	0.35	25.23	1.04	26.29	1.06	25.79	1.13	26.04	1.01	28.32	0.63
30	6.09	0.91	12.94	2.33	4.31	0.81	17.87	2.29	16.95	2.61	18.12	2.43	19.85	2.09	21.27	1.85
60	-	0	-	-	-	-	-	-	12.99	3.28	13.75	3.16	13.80	3.07	17.71	2.49
90	3.60	1.30	11.16	2.66	2.53	1.09	13.55	3.01	-	-	-	-	-	-	-	-
120	-	-	-	-	-	-	-	-	9.18	3.87	10.45	3.69	10.35	3.62	14.31	3.07
180	2.28	1.50	7.51	3.23	1.62	1.22	9.64	3.62	7.71	4.12	8.83	3.97	8.68	3.90	12.13	3.44

ANEXO CB

PROGRAMA COMPUTACIONAL Y RESPUESTAS DEL ANALISIS
DEL DISEÑO EXPERIMENTAL 2¹ y 2²

El programa computacional está basado en los cálculos que requiere el diseño 2¹ con una variable confundida y el diseño 2²; debe ingresarse datos de la función estadística F para dos grados de significación, para el análisis de varianza; además los valores de las respuestas del diseño, se escriben en Data del Programa. El listado y las salidas de estos programas se muestran más adelante.

JLIST

```

2  REM PEPE1
3  HOME
4  REM REALIZADO POR JOSE ALIAGA
5  REM ANALISIS DE DISEÑO 2^3 CON UNA VARIABLE CONFUNDIDA
20  DIM X1(12),X2(12),X3(12),X4(12),X5(12),X6(12),X7(12),X8(12)
30  DIM Y(12),Y1(12),E(9),B(8),R(12),V(12),M(5)
35  DIM N1(3),N2(3),N3(3),N4(3),N5(4)
40  DIM K(4),U(4),D(4),A*(5),G(12),F(12),Z(2)
50  READ X1(1),X1(2),X1(3),X1(4),X1(5),X1(6),X1(7),X1(8),X1(9),X1(10),X1(11),X1(12)
55  READ X2(1),X2(2),X2(3),X2(4),X2(5),X2(6),X2(7),X2(8),X2(9),X2(10),X2(11),X2(12)
60  READ X3(1),X3(2),X3(3),X3(4),X3(5),X3(6),X3(7),X3(8),X3(9),X3(10),X3(11),X3(12)
65  READ X4(1),X4(2),X4(3),X4(4),X4(5),X4(6),X4(7),X4(8),X4(9),X4(10),X4(11),X4(12)
70  READ X5(1),X5(2),X5(3),X5(4),X5(5),X5(6),X5(7),X5(8),X5(9),X5(10),X5(11),X5(12)
75  READ X6(1),X6(2),X6(3),X6(4),X6(5),X6(6),X6(7),X6(8),X6(9),X6(10),X6(11),X6(12)
80  READ X7(1),X7(2),X7(3),X7(4),X7(5),X7(6),X7(7),X7(8),X7(9),X7(10),X7(11),X7(12)
85  READ X8(1),X8(2),X8(3),X8(4),X8(5),X8(6),X8(7),X8(8),X8(9),X8(10),X8(11),X8(12)
90  READ N1(1),N1(2),N1(3)
95  READ N2(1),N2(2),N2(3)
100 READ N3(1),N3(2),N3(3)
102 READ N4(1),N4(2),N4(3)
105 READ Y(1),Y(2),Y(3),Y(4),Y(5),Y(6),Y(7),Y(8),Y(9),Y(10),Y(11),Y(12)
115 REM CONSTANTES DEL MODELO N1 ES NUMERO DE VARIABLES PRINCIPALES, N E
    S NUMERO TOTAL DE EXP, NEC NUMERO DE EXPERIENCIAS CENTRALES
120 N1 = 3
122 NEC = 4
124 N = 2 ^ N1 + NEC
126 E1 = NEC - 1
127 R1 = N - N1 - 2
128 D1 = N - N1 - NEC - 1
130 GOSUB 2000
200 REM CALCULOS DE LOS EFECTOS
215 FOR I = 1 TO 12
220 S1 = S1 + Y(I) * X1(I)
222 S2 = S2 + Y(I) * X2(I)
224 S3 = S3 + Y(I) * X3(I)
226 S4 = S4 + Y(I) * X4(I)
228 S5 = S5 + Y(I) * X5(I)
229 S6 = S6 + Y(I) * X6(I)
230 S7 = S7 + Y(I) * X7(I)
232 S8 = S8 + Y(I) * X8(I)
234 NEXT I
300 PRINT
310 K1 = 2 ^ (N1 - 1)
312 K2 = 2 ^ (N1 * (N1 - 1) / 2 - 1)

```

```

315 K3 = Z ^ ((N1 - (N1 - 1) * (N1 - 2) / 2) - 1)
330 E(1) = S1 / K1; E(2) = S2 / K1; E(3) = S3 / K1
340 E(4) = S4 / K2; E(5) = S5 / K2; E(6) = S6 / K2
350 E(7) = S7 / K3
352 E(8) = S8 / N
354 E(9) = S7 / 4
360 REM CALCULO DE LAS PENDIENTES
365 NVP = 2 * N1
370 B(1) = S8 / N
375 B(2) = S1 / NVP
378 B(3) = S2 / NVP
380 B(4) = S3 / NVP
381 B(5) = S7 / NVP
382 B(6) = S4 / NVP
383 B(7) = S5 / NVP
384 B(8) = S6 / NVP
386 REM CALCULO DEL RESIDUO
390 FOR I = 1 TO 8
400 Y1(I) = B(1) + B(2) * X1(I) + B(3) * X2(I) + B(4) * X3(I) + B(5) * X7(
    I)
410 R(I) = (Y(I) - Y1(I)) ^ 2
420 S9 = S9 + R(I)
422 NEXT I
425 FOR I = 1 TO 12
426 A2 = A2 + Y(I)
428 A1 = A1 + (Y(I)) ^ 2
430 A3 = A3 + Y1(I)
432 A4 = A4 + Y1(I) ^ 2
434 A5 = A5 + (R(I)) ^ 2
450 NEXT I
467 FOR I = 9 TO 12
468 T = T + Y(I)
469 T1 = T1 + Y(I) ^ 2
471 NEXT I
472 C1 = T1 - ((T ^ 2) / NEC)
475 C2 = S9 - C1
480 CCM = ((A5 - (S9 ^ 2) / (N - NEC)) / A1) * 100
490 REM CALCULO DE VARIANZA
500 V(1) = A1 / N; V(2) = S8 * B(1)
505 V(3) = S1 * B(2); V(4) = S2 * B(3)
510 V(5) = S3 * B(4); V(6) = S7 * B(5)
515 V(7) = S9 / R1
517 V(8) = C1 / E1
520 V(9) = (S9 - C1) / D1
530 V(10) = S4 * B(6); V(11) = S5 * B(7)
532 V(12) = S6 * B(8)
535 REM CALCULO DE LAS NUEVAS PENDIENTE
540 M(1) = B(2) / (N1(1) - N1(2))
545 M(2) = B(3) / (N2(1) - N2(2))
550 M(3) = B(4) / (N3(1) - N3(2))
555 M(4) = B(5) / (N4(1) - N4(2))
560 M(5) = B(1) - (N1(2) * M(1) + N2(2) * M(2) + N3(2) * M(3) + N4(2) * M(
    4))
570 PRINT "RESPUESTAS DEL MODELO"
575 PRINT " _____"
578 PRINT
600 FOR I = 1 TO 12
601 IF I = 9 THEN PRINT " N.CENTRAL"
605 PRINT TAB( 5); "Y"; I; " " " ; Y(I)
610 NEXT I
630 PRINT
635 PRINT "RESPUESTAS DEL PLANO "
640 PRINT " _____"
642 PRINT
645 FOR I = 1 TO 8
650 PRINT TAB( 5); "Y"; I; " " ; Y1(I)

```

```

655 NEXT I
658 PRINT " PENDIENTES CODIFICADAS para ecuacion  $Y = B1 + B2 \cdot Xa + B3 \cdot Xb$ 
+  $B4 \cdot Xc + B5 \cdot Xd$ "
700 PRINT " _____ "
702 PRINT
705 FOR I = 1 TO 5: IF I = 1 THEN PRINT " B1 promedio"
710 PRINT TAB( 5);"B";I;" " ;B(I)
715 NEXT I
718 PRINT "PENDIENTES DESCODIFICADAS para ecuacion  $Y = B5 + B1 \cdot Xa + B2 \cdot Xb$ 
+  $B3 \cdot Xc + B4 \cdot Xd$  "
720 PRINT " _____ "
721 PRINT
722 FOR I = 1 TO 5: IF I = 5 THEN PRINT " Promedio"
723 PRINT TAB( 5);"B";I;" " ;M(I)
724 NEXT I
728 PRINT "EFECTOS DE LAS VARIABLES"
730 PRINT " _____ "
731 PRINT
732 FOR I = 1 TO 9
733 IF I = 1 THEN E$ = "A"
734 IF I = 3 THEN E$ = "C"
735 IF I = 4 THEN E$ = "AB"
736 IF I = 5 THEN E$ = "AC"
737 IF I = 6 THEN E$ = "BC"
738 IF I = 7 THEN E$ = "ABC"
739 IF I = 8 THEN E$ = " Promedio"
740 IF I = 9 THEN E$ = "Q"
742 IF I = 2 THEN E$ = "B"
745 PRINT TAB( 5);"E";E$; TAB( 25);E(I)
750 NEXT I
752 PRINT
760 PRINT " VARIANZAS"
762 PRINT " _____ "
765 PRINT
767 FOR I = 1 TO 12
768 IF I = 1 THEN V$ = " SUM BRUTA"
769 IF I = 2 THEN V$ = " DEBIDO A Bo"
770 IF I = 3 THEN V$ = "A"
772 IF I = 4 THEN V$ = "B"
774 IF I = 5 THEN V$ = "C"
776 IF I = 6 THEN V$ = "Q"
778 IF I = 7 THEN V$ = " RESIDUO"
780 IF I = 8 THEN V$ = " ERROR"
782 IF I = 9 THEN V$ = " DESAJUSTE"
784 IF I = 10 THEN V$ = " AB"
786 IF I = 11 THEN V$ = " AC"
788 IF I = 12 THEN V$ = " BC"
790 PRINT TAB( 1);"VZA ";V$; TAB( 20);V(I)
792 NEXT I
793 PRINT
794 PRINT " COEFICIENTE CORRELACION MULTIPLE = ";CCM
795 PRINT " _____ "
796 PRINT
800 PRINT
810 PRINT " DOCIMACION DE VARIAZA "
820 PRINT " _____ "
830 PRINT
840 PRINT " DOCIMA "
850 PRINT " _____ "
860 PRINT
970 FOR I = 3 TO 12
980 IF I = 8 THEN GOTO 1020
990 V1 = V(8)
995 V2 = V(I)
1010 GOSUB 3000
1014 PRINT

```

```

1020 NEXT I
1021 PRINT " NOTA: __ Si se acepta la docima del RESIDUO, significa que l
as diferencias detectadas en el residuo de debe al error experimental
"
1022 PRINT " __ Si se acepta la docima del DESAJUSTE, significa que
el modelo parece ser adecuado"
1023 PRINT
1024 PRINT
1180 PRINT " DESPLAZAMIENTO DEL PLANO METODO PEND ASCEND"
1190 PRINT "INCREMENTARA ALGUNA VARIABLE SI O NO"
1192 INPUT A$
1195 K(1) = B(2):K(2) = B(3):K(3) = B(4):K(4) = B(5)
1198 IF A$ = "NO" THEN GOTO 1415
1200 PRINT "Segun ec Y= ";M(5);" + ";M(1);"Xa(PH) + ";M(2);"Xb(AU) + ";M(
3);"Xc(NACN) + ";M(4);"Xd(Q)"
1205 PRINT " NOMBRE DE LA VARIABLE"
1212 INPUT B$
1213 PRINT " VALOR EN QUE SE INCREMENTARA LA VARIABLE"
1215 INPUT D
1220 IF B$ = "PH" THEN D(1) = D:CTE = D(1) / K(1): GOTO 1230
1221 IF B$ = "AU" THEN D(2) = D:CTE = D(2) / K(2): GOTO 1270
1222 IF B$ = "NACN" THEN D(3) = D:CTE = D(3) / K(3): GOTO 1320
1223 IF B$ = "Q" THEN D(4) = D:CTE = D(4) / K(4): GOTO 1370
1230 FOR I = 1 TO 3
1240 D(I + 1) = CTE * K(I + 1)
1250 NEXT I
1260 GOSUB 3160: GOTO 1190
1270 FOR I = 1 TO 3
1280 IF I = 1 THEN D(I) = CTE * K(I): GOTO 1300
1290 D(I + 1) = CTE * K(I + 1)
1300 NEXT I
1310 GOSUB 3160: GOTO 1190
1320 FOR I = 1 TO 3
1330 IF I = 3 THEN D(I + 1) = CTE * K(I + 1): GOTO 1350
1340 D(I) = CTE * K(I)
1350 NEXT
1360 GOSUB 3160: GOTO 1190
1370 FOR I = 1 TO 3
1380 D(I) = CTE * K(I)
1390 NEXT I
1400 GOSUB 3160: GOTO 1190
1415 STOP
1420 DATA -1,1,-1,1,-1,1,-1,1,0,0,0,0
1430 DATA -1,-1,1,1,-1,-1,1,1,0,0,0,0
1440 DATA -1,-1,-1,-1,1,1,1,1,0,0,0,0
1450 DATA 1,-1,-1,1,1,-1,-1,1,0,0,0,0
1460 DATA 1,-1,1,-1,-1,1,-1,1,0,0,0,0
1470 DATA 1,1,-1,-1,-1,-1,1,1,0,0,0,0
1480 DATA -1,1,1,-1,1,-1,-1,1,0,0,0,0
1490 DATA 1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1
1510 DATA 13,11.7,10.4
1520 DATA 8.43,6.37,4.31
1525 DATA 11.73,8.87,6.00
1530 DATA 5.38,3.93,2.48
1540 DATA 62.98,59.91,52.86,44.57,67.44,76.10,47.4,69.35,77.78,74.38,74.
24,62.93
2000 REM SUBROUTINA DE DATOS
2005 PRINT "VALORES DE LA FUNCION ESTADISTICA F "
2006 PRINT " _____ "
2007 PRINT
2010 PRINT " INGRESE VALORES DE LA FUNCION 'F' DE DOCIMACION CON DOS GRA
DOS DE SIGNIFICACION PARA LOS RESPECTIVOS GRADOS DE LIBERTAD, CORREL
ATIVAMENTE"
2012 PRINT
2015 INPUT "PRIMER GRADO DE SIGNIFICACION " ;P10
2020 INPUT "SEGUNDO GRADO DE SIGNIFICACION " ;P20

```

```

2030 PRINT " VALOR DE F PARA GRAD LIB V1 = 1 " , " V2 = ",E1
2035 PRINT " PARA GRAD SIGNIF = ";P10
2040 INPUT F(1)
2045 PRINT " PARA GRAD SIGNIF = ";P20
2050 INPUT F(2)
2055 PRINT " VALOR DE F PARA GRAD LIB V1 = ";E1;" V2 = 1"
2057 PRINT " PARA GRAD SIGNIF = ";P10
2060 INPUT F(3)
2062 PRINT " PARA GRAD SIGNIF = ";P20
2065 INPUT F(4)
2070 PRINT " VALOR DE F PARA GRAD LIB V1 = ";E1;" V2 = ";R1
2072 PRINT " PARA GRAD SIGNIF = ";P10
2075 INPUT F(5)
2077 PRINT " PARA GRAD SIGNIF = ";P20
2080 INPUT F(6)
2085 PRINT " VALOR DE F PARA GRAD LIB V1 = ";R1;" V2 = ";E1
2087 PRINT " PARA GRAD SIGNIF = ";P10
2090 INPUT F(7)
2092 PRINT " PARA GRAD SIGNIF = ";P20
2095 INPUT F(8)
2100 PRINT " VALOR DE F PARA GRAD LIB V1 = ";E1;" V2 = ";D1
2105 PRINT " PARA GRAD SIGNIF = ";P10
2110 INPUT F(9)
2112 PRINT " PARA GRAD SIGNIF = ";P20
2115 INPUT F(10)
2120 PRINT " VALOR DE F PARA GRAD LIB V1 = ";D1;" V2 = ";E1
2122 PRINT " PARA GRAD SIGNIF = ";P10
2125 INPUT F(11)
2127 PRINT " PARA GRAD SIGNIF = ";P20
2130 INPUT F(12)
2140 RETURN
3000 REM SUBROUTINA DE DOCIMACION DE VARIANZA
3010 IF V1 > V2 THEN F = V1 / V2: GOTO 3020
3015 F = V2 / V1: GOTO 3050
3020 IF I < = 6 OR I > 9 THEN F1 = F(3):F2 = F(4): GOSUB 3110
3030 IF I = 7 THEN F1 = F(5):F2 = F(6): GOSUB 3110
3040 IF I = 9 THEN F1 = F(9):F2 = F(10): GOSUB 3110
3045 GOTO 3080
3050 IF I < = 6 OR I > 9 THEN F1 = F(1):F2 = F(2): GOSUB 3110
3060 IF I = 7 THEN F1 = F(7):F2 = F(8): GOSUB 3110
3070 IF I = 9 THEN F1 = F(11):F2 = F(12): GOSUB 3110
3080 RETURN
3100 REM SUBROUTINA DE COMPARACION DE VARIANZA
3110 Z(1) = F1:Z(2) = F2:A$(1) = " "A$(2) = " "
3120 FOR K = 1 TO 2
3125 IF F > Z(K) THEN A$(K) = "SE RECHAZA Ho, ES SIGNIF"
3130 IF F < Z(K) THEN A$(K) = " SE ACEPTA Ho, NO ES SIGNIF"
3134 IF I = 3 THEN W$ = " A"
3136 IF I = 4 THEN W$ = " B"
3138 IF I = 5 THEN W$ = " C"
3140 IF I = 6 THEN W$ = " Q"
3142 IF I = 7 THEN W$ = " RES"
3144 IF I = 9 THEN W$ = " DES"
3146 IF I = 10 THEN W$ = " AB"
3148 IF I = 11 THEN W$ = " AC"
3150 IF I = 12 THEN W$ = " BC"
3152 IF K = 2 THEN P30 = P20: GOTO 3155
3153 P30 = P10
3154 PRINT TAB( 1);" VARIABLE ";W$
3155 PRINT
3156 PRINT TAB( 5);" &= ";P30; TAB( 8);A$(K)
3157 NEXT K
3158 RETURN
3160 REM SUBROUTINA DE IMPRESION DE LAS POSIBLES EXPERIENCIAS
3170 PRINT "POSIBLES EXPERIENCIAS"
3180 A = N1(2):B = N2(2):C = N3(2):D = N4(2)

```

```

3190 PRINT TAB( 10); "PH"; TAB( 13); "AU"; TAB( 15); ".NACN"; TAB( 18); "a "
3200 PRINT TAB( 8); "
"
3230 PRINT TAB( 1); " DIF "; TAB( 3); D(1); TAB( 6); D(2); TAB( 10); D(3); TAB(
15); D(4)
3240 PRINT TAB( 1); " N CENTRAL "; TAB( 3); N1(2); TAB( 6); N2(2); TAB( 10)
; N3(2); TAB( 18); N4(2)
3250 PRINT TAB( 1); "EXP"
3260 FOR I = 1 TO 10
3270 A = A + D(1); B = B + D(2); C = C + D(3); D = D + D(4)
3280 PRINT TAB( 1); I; TAB( 4); A; TAB( 8); B; TAB( 10); C; TAB( 15); D
3290 NEXT I
3300 PRINT "
"
3310 RETURN

```

1RUN

RESPUESTAS DEL MODELO 2*3

para tiempo= 180 Min

VALORES DE LA FUNCION ESTADISTICA F

INGRESE VALORES DE LA FUNCION 'F' DE DOCIMACION CON DOS GRADOS DE SIGNI
N PARA LOS RESPECTIVOS GRADOS DE LIBERTAD, CORRELATIVAMENTE

PRIMER GRADO DE SIGNIFICACION .75
 SEGUNDO GRADO DE SIGNIFICACION .90
 VALOR DE F PARA GRAD LIB V1 = 1 V2 = 3
 PARA GRAD SIGNIF = .75

?2.02
 PARA GRAD SIGNIF = .9

?5.54
 VALOR DE F PARA GRAD LIB V1 = 3 V2 = 1
 PARA GRAD SIGNIF = .75

?8.20
 PARA GRAD SINIF = .9

?53.68
 VALOR DE F PARA GRAD LIB V1 = 3 V2 = 7
 PARA GRAD SIGNIF = .75

?1.72
 PARA GRAD SIGNIF = .9

?3.07
 VALOR DE F PARA GRAD LIB V1 = 7 V2 = 3
 PARA GRAD SINIF = .75

?2.43
 PARA GRAD SIGNIF = .9

?5.27
 VALOR DE F PARA GRAD LIB V1 = 3 V2 = 4
 PARA GRAD SIGNIF = .75

?2.05
 PARA GRAD SIGNIF = .9

?4.19
 VALOR DE F PARA GRAD LIB V1 = 4 V2 = 3
 PARA GRAD SIGNIF = .75

?2.39
 PARA GRAD SIGNIF = .9

?5.34

RESPUESTAS DEL MODELO

Y1	62.98
Y2	59.91
Y3	52.86
Y4	44.57
Y5	67.44
Y6	76.1
Y7	47.4
Y8	69.35

Y9	77.78
Y10	74.38
Y11	74.24
Y12	62.93

RESPUESTAS DEL PLANO

Y1	60.9766667
Y2	70.4166667
Y3	52.5416667
Y4	52.7266667
Y5	75.5966667
Y6	75.7816667
Y7	57.9066667
Y8	67.3466667

PENDIENTES CODIFICADAS para ecuacion $Y = B1 + B2 \cdot Xa + B3 \cdot Xb + B4 \cdot Xc$

B1 promedio

B1	64.1616667
B2	2.40625
B3	-6.53125
B4	4.99625
B5	2.31375

PENDIENTES DESCODIFICADAS para ecuacion $Y = B5 + B1 \cdot Xa + B2 \cdot Xb + B3 \cdot Xc$

B1	1.85096154
B2	-3.17050971
B3	1.74694056
B4	1.59568966

Promedio

B5	40.9351405
----	------------

EFECTOS DE LAS VARIABLES

EA	4.8125
EB	-13.0625
EC	9.9925
EAB	2.0175
EAC	10.4925
EBC	-.332500003
EABC	18.51
E Promedio	64.1616667
EQ	4.6275

VARIANZAS

VZA SUM BRUTA	4232.14787
VZA DEBIDO A Bo	49400.6337
VZA A	46.3203125
VZA B	341.257813
VZA C	199.700113
VZA Q	42.8275125
VZA RESIDUO	51.7245534
VZA ERROR	41.9710159
VZA DESAJUSTE	59.0397065
VZA AB	8.14061252
VZA AC	220.185112
VZA BC	.221112504

COEFICIENTE CORRELACION MULTIPLE =

DOCIMA

VARIABLE	A	
	$\alpha = .75$	SE ACEPTA H_0 , NO ES SIGNIF
	$\alpha = .9$	SE ACEPTA H_0 , NO ES SIGNIF
VARIABLE	B	
	$\alpha = .75$	SE RECHAZA H_0 , ES SIGNIF
	$\alpha = .9$	SE RECHAZA H_0 , ES SIGNIF
VARIABLE	C	
	$\alpha = .75$	SE RECHAZA H_0 , ES SIGNIF
	$\alpha = .9$	SE ACEPTA H_0 , NO ES SIGNIF
VARIABLE	Q	
	$\alpha = .75$	SE ACEPTA H_0 , NO ES SIGNIF
	$\alpha = .9$	SE ACEPTA H_0 , NO ES SIGNIF
VARIABLE	RES	
	$\alpha = .75$	SE ACEPTA H_0 , NO ES SIGNIF
	$\alpha = .9$	SE ACEPTA H_0 , NO ES SIGNIF
VARIABLE	DES	
	$\alpha = .75$	SE ACEPTA H_0 , NO ES SIGNIF
	$\alpha = .9$	SE ACEPTA H_0 , NO ES SIGNIF
VARIABLE	AB	
	$\alpha = .75$	SE ACEPTA H_0 , NO ES SIGNIF
	$\alpha = .9$	SE ACEPTA H_0 , NO ES SIGNIF
VARIABLE	AC	
	$\alpha = .75$	SE RECHAZA H_0 , ES SIGNIF
	$\alpha = .9$	SE ACEPTA H_0 , NO ES SIGNIF
VARIABLE	BC	
	$\alpha = .75$	SE RECHAZA H_0 , ES SIGNIF
	$\alpha = .9$	SE RECHAZA H_0 , ES SIGNIF

NOTA: Si se acepta la docima del RESIDUO, significa que las dife
ctadas en el residuo de debe al error experimental
 Si se acepta la docima del DESAJUSTE, significa que el moc
es adecuado

DESPLAZAMIENTO DEL PLANO METODO PEND ASCEND
INCREMENTARA ALGUNA VARIABLE SI O NO

?SI

Segun ec $Y = 40.9351405 + 1.85096154X_a(PH) + -3.17050971X_b(AU) + 1.746940N) + 1.59568966X_d(Q)$

NOMBRE DE LA VARIABLE

?PH

VALOR EN QUE SE INCREMENTARA LA VARIABLE

? .5

POSIBLES EXPERIENCIAS

	PH	AU	NACN	Q
DIF	.5	-1.35714286	1.03818182	.48077922
N CENTRAL	11.7	6.37	8.87	3.93
EXP				
1	12.2	5.01285715	9.90818182	4.41077922
2	12.7	3.65571429	10.9463636	4.89155844
3	13.2	2.29857143	11.9845455	5.37233766
4	13.7	.941428575	13.0227273	5.85311688
5	14.2	-.415714282	14.0609091	6.33389611
6	14.7	-1.77285714	15.0990909	6.81467533
7	15.2	-3.13	16.1372727	7.29545455
8	15.7	-4.48714285	17.1754546	7.77623377
9	16.2	-5.84428571	18.2136364	8.25701299
10	16.7	-7.20142857	19.2518182	8.73779221

INCREMENTARA ALGUNA VARIABLE SI O NO

?SI

Segun ec $Y = 40.9351405 + 1.85096154X_a(PH) + -3.17050971X_b(AU) + 1.746940N) + 1.59568966X_d(Q)$

NOMBRE DE LA VARIABLE

?AU

VALOR EN QUE SE INCREMENTARA LA VARIABLE

?-.5

POSIBLES EXPERIENCIAS

	PH	AU	NACN	Q
DIF	.184210526	-.5	.382488038	.177129187
N CENTRAL	11.7	6.37	8.87	3.93
EXP				
1	11.8842105	5.87	9.25248804	4.10712919
2	12.0684211	5.37	9.63497608	4.28425838
3	12.2526316	4.87	10.0174641	4.46138756
* 4	12.4368421	4.37	10.3999522	4.63851675
* 5	12.6210526	3.87	10.7824402	4.81564593
* 6	12.8052632	3.37	11.1649282	4.99277512
* 7	12.9894737	2.87	11.5474163	5.16990431
* 8	13.1736842	2.37	11.9299043	5.34703349
9	13.3578948	1.87	12.3123923	5.52416268
10	13.5421053	1.37	12.6948804	5.70129187

INCREMENTARA ALGUNA VARIABLE SI O NO

?SI

Segun ec $Y = 40.9351405 + 1.85096154X_a(PH) + -3.17050971X_b(AU) + 1.746940N) + 1.59568966X_d(Q)$

NOMBRE DE LA VARIABLE

?NACN

VALOR EN QUE SE INCREMENTARA LA VARIABLE

? .5

POSIBLES EXPERIENCIAS

	PH	AU	NACN	Q
DIF	.240805604	-.653615211	.5	.231548661
N CENTRAL	11.7	6.37	8.87	3.93
EXP				

1	11.9408056	5.71638479	9.37	4.16154866
2	12.1816112	5.06276958	9.87	4.39309732
3	12.4224168	4.40915437	10.37	4.62464598
4	12.6632224	3.75553915	10.87	4.85619465
5	12.904028	3.10192394	11.37	5.08774331
6	13.1448336	2.44830873	11.87	5.31929197
7	13.3856392	1.79469352	12.37	5.55084063
8	13.6264448	1.14107831	12.87	5.78238929
9	13.8672504	.487463098	13.37	6.01393795
10	14.108056	-.166152114	13.87	6.24548662

INCREMENTARA ALGUNA VARIABLE SI O NO

?SI

Segun ec $Y = 40.9351405 + 1.85096154Xa(PH) + -3.17050971Xb(AU) + 1.7469405N) + 1.59568966Xd(Q)$

NOMBRE DE LA VARIABLE

?Q

VALOR EN QUE SE INCREMENTARA LA VARIABLE

?5

POSIBLES EXPERIENCIAS

	PH	AU	NACN	Q
DIF	.519989195	-1.41139925	1.07968666	.5
N CENTRAL	11.7	6.37	8.87	3.93
EXP				
1	12.2199892	4.95860076	9.94968666	4.43
2	12.7399784	3.54720151	11.0293733	4.93
3	13.2599676	2.13580227	12.10906	5.43
4	13.7799568	.724403025	13.1887466	5.93
5	14.299946	-.68699622	14.2684333	6.43
6	14.8199352	-2.09839546	15.3481199	6.93
7	15.3399244	-3.50979471	16.4278066	7.43
8	15.8599136	-4.92119395	17.5074933	7.93
9	16.3799028	-6.3325932	18.5871799	8.43
10	16.899892	-7.74399244	19.6668666	8.93

INCREMENTARA ALGUNA VARIABLE SI O NO

?NO

BREAK IN 1415

LIST

```

2  REM  PEPE2
3  HOME
4  REM  ANALISIS DE DISENO 2^2
5  DIM X1(8),X2(8),X3(8),X4(8)
20  DIM Y(8),Y1(8),E(4),B(4),R(8),V(8),M(3)
35  DIM N1(3),N2(3)
40  DIM F(12),Z(2),A(2),D(2)
50  FOR I = 1 TO 8
55  READ X1(I),X2(I),X3(I),X4(I),Y(I)
60  NEXT I
90  FOR I = 1 TO 3
95  READ N1(I),N2(I)
100 NEXT I
115 REM  CONSTANTES DEL MODELO, N= NUMERO TOTAL DE EXP; N1= NUMERO DE V
      IABLES PRINCIPALES; NEC= NUM DE EXP CENTRALES; E1= GRAD LIB DEL ERR
      ; R1= GRAD LIB DEL RESIDUO; D1= GRAD LIB DEL DESAJUSTE
120 N1 = 2
125 NEC = 4
130 N = 2 ^ N1 + NEC
135 E1 = NEC - 1
140 R1 = N - N1 - 1
145 D1 = N - N1 - NEC
150 GOSUB 2000
200 REM  CALCULO DE LOS EFECTOS
215 FOR I = 1 TO 8
220 S1 = S1 + Y(I) * X1(I)
225 S2 = S2 + Y(I) * X2(I)
230 S3 = S3 + Y(I) * X3(I)
235 S4 = S4 + Y(I) * X4(I)
240 NEXT I
300 PRINT
310 K1 = 2 ^ (N1 - 1)
315 K2 = 2 ^ ((N1 * (N1 - 1) / 2) - 1)
320 E(1) = S1 / K1;E(2) = S2 / K1
330 E(3) = S3 / K2;E(4) = S4 / N
340 REM  CALCULO DE LAS PENDIENTES
365 NVP = 2 ^ N1
370 B(1) = S4 / N;B(2) = S1 / NVP
380 B(3) = S2 / NVP;B(4) = S3 / NVP
400 REM  CALCULO DEL RESIDUO
405 FOR I = 1 TO 4
410 Y1(I) = B(1) + B(2) * X1(I) + B(3) * X2(I)
415 R(I) = (Y(I) - Y1(I)) ^ 2
420 S9 = S9 + R(I)
421 A5 = A5 + R(I) ^ 2
422 NEXT I
424 FOR I = 1 TO 8
425 A1 = A1 + Y(I) ^ 2;A2 = A2 + Y(I)
430 A3 = A3 + Y1(I) ^ 2;A4 = A4 + Y1(I)
450 NEXT I
455 REM  C1= SUMA DE CUADRADO DEL ERROR
460 REM  C2= SUMA DE CUADRADO CENTR

```

```

463 REM C3= SUMA DE CUADRADO DEL RESIDUO
467 REM C4= SUMA DE CUADRADO DEL RESIDUO
470 FOR I = 5 TO 8
475 T = T + Y(I)
480 T1 = T1 + Y(I) ^ 2
485 NEXT I
490 C1 = T1 - (T ^ 2) / NEC;C2 = A1;C3 = S9 - C1
500 REM CALCULO DEL COEF CORR MULTIPLE
510 C4 = A5 - (S9 ^ 2) / (N - NEC)
515 C5 = (C4 / A1) * 100
520 REM CALCULO DE VARIANZA
525 V(1) = A1 / N;V(2) = S4 * B(1);V(3) = S1 * B(2)
530 V(4) = S2 * B(3);V(5) = S9 / R1
535 V(6) = C1 / E1;V(7) = (C1 - S9) / D1;V(8) = S3 * B(4)
565 REM CALCULO DE LAS NUEVAS PENDIENTES
570 M(1) = B(2) / (N1(1) - N1(2));M(2) = B(3) / (N2(1) - N2(2))
580 M(3) = B(1) - (N1(2) * M(1) + N2(2) * M(2))
590 REM RESPUESTA DEL MODELO
600 PRINT "RESPUESTAS DEL MODELO"
605 PRINT " _____"
610 PRINT
615 FOR I = 1 TO 8
620 IF I = 5 THEN PRINT TAB( 5);"N.CENTRAL"
630 PRINT TAB( 5);" Y";I;" ";Y(I)
635 NEXT I
640 PRINT
650 PRINT " RESPUESTAS DEL PLANO "
655 PRINT " _____"
660 PRINT
665 FOR I = 1 TO 4
675 PRINT TAB( 5);"Y";I;" ";Y1(I)
680 NEXT I
685 PRINT
690 PRINT " PENDIENTES CODIFICADAS Para la ec Y= Bo + B1*Xa + B2*Xb "
700 PRINT " _____"
705 PRINT
708 FOR I = 1 TO 3
710 IF I = 1 THEN U = 0
712 IF I = 2 THEN U = 1
715 IF I = 3 THEN U = 2
720 PRINT TAB( 5);"B";U;" ";B(I)
725 NEXT I
730 PRINT
735 PRINT " PENDIENTES DESCODIFICADAS Para la ec Y= Bo + B1*Xb + B2*Xa "
740 PRINT " _____"
745 PRINT
750 FOR I = 1 TO 3
752 P = I
755 IF I = 3 THEN P = 0
760 PRINT TAB( 5);"B";P;" ";M(I)
765 NEXT I
770 PRINT
775 PRINT " EFECTOS DE LAS VARIABLES"
780 PRINT " _____"
785 PRINT
790 FOR I = 1 TO 4
795 IF I = 1 THEN E$ = "A"
800 IF I = 2 THEN E$ = "B"
805 IF I = 3 THEN E$ = "AB"
810 IF I = 4 THEN E$ = "PROMED"
815 PRINT TAB( 5);"E ";E$; TAB( 25);E(I)
820 NEXT I
825 PRINT
830 PRINT " VARIANZAS "
835 PRINT " _____"
850 PRINT

```

```

855 FOR I = 1 TO 7
860 IF I = 1 THEN V$ = " SUM BRUTA"
865 IF I = 2 THEN V$ = " DEBIDO A Bo"
870 IF I = 3 THEN V$ = "      " A"
875 IF I = 4 THEN V$ = "      " B"
880 IF I = 5 THEN V$ = "      " RESID"
885 IF I = 6 THEN V$ = "      " ERROR"
890 IF I = 7 THEN V$ = "      " DESAJ"
900 IF I = 8 THEN V$ = "      " AB"
905 PRINT TAB( 5); " VZA "; V$; TAB( 25); V(I)
910 NEXT I
911 PRINT
912 PRINT " COEFICIENTE CORRELACION MULTIPLE = "; C5
913 PRINT "
915 PRINT
920 PRINT " DOCIMACION DE VARIANZA"
925 PRINT "
930 PRINT
935 FOR I = 3 TO 8
940 IF I = 6 THEN GOTO 965
950 V1 = V(6); V2 = V(I)
960 GOSUB 3000
965 NEXT I
970 PRINT " NOTA: __ Si se acepta la docima del RESIDUO, significa que
s diferencias detectadas en el residuo se debe al error experime
al"
975 PRINT " NOTA: __ Si se acepta la docima del DESAJUSTE, significa qu
el modelo parece ser el adecuado"
980 PRINT
982 PRINT
1180 PRINT " DESPLAZAMIENTO DEL PLANO"
1182 PRINT "
1183 PRINT
1184 PRINT "Segun la ecuacion Y= "; M(3); "+" ; M(1); " Xa(AU) + "; M(2); "
(NACN)"
1185 PRINT " INCREMENTARA ALGUNA VARIABLE SI o NO"
1190 INPUT A$
1195 K3 = B(2); K4 = B(3)
1200 IF A$ = "NO" THEN GOTO 1300
1205 PRINT " NOMBRE DE LA VARIABLE"
1210 INPUT B$
1212 PRINT "INCREMENTO DE LA VARIABL"
1215 INPUT D
1220 CTE = K3 / K4
1225 IF B$ = "AU" THEN GOTO 1235
1230 IF B$ = "NACN" THEN GOTO 1250
1235 D(1) = D; D(2) = (1 / CTE) * D
1240 GOSUB 3200; GOTO 1185
1250 D(2) = D; D(1) = CTE * D
1255 GOSUB 3200; GOTO 1185
1300 STOP
1310 DATA -1,-1,1,1,81.00
1315 DATA 1,-1,-1,1,72.89
1320 DATA -1,1,-1,1,83.10
1325 DATA 1,1,1,1,70.00
1330 DATA 0,0,0,1,77.78
1335 DATA 0,0,0,1,74.38
1340 DATA 0,0,0,1,74.24
1345 DATA 0,0,0,1,62.93
1350 DATA 6.36,13.65
1355 DATA 4.30,10.78
1360 DATA 2.24,7.91
2000 REM SUBROUTINA DE DATO
2010 PRINT " INGRESE VALORES DE LA FUNCION 'F' DE DOCIMACION DE VARIANZA
PARA LOS RESPECTIVOS GRADOS DE LIBERTAD Y SIGNIFICACION"
2015 PRINT

```

```

2025 INPUT "SEGUO GRADO DE SIGNIFICACION "; V1= " ;E1;" V2= " ;E1
2030 PRINT "VALOR DE F PARA GRAD LIB V1=1 "; V2= " ;E1
2035 PRINT " &= ";P10
2040 INPUT F(1)
2045 PRINT " &= ";P20
2050 INPUT F(2)
2055 PRINT "VALOR DE F PARA GRAD LIB V1= " ;E1;" V2= 1 "
2060 PRINT " &= ";P10
2065 INPUT F(3)
2070 PRINT " &= ";P20
2075 INPUT F(4)
2080 PRINT " VALORES DE F PARA GRAD LIB V1= " ;E1;" V2= " ;R1
2085 PRINT " &= ";P10
2090 INPUT F(5)
2095 PRINT " &= ";P20
2100 INPUT F(6)
2105 PRINT " VALOR DE F PARA GRAD LIB V1= " ;R1;" V2= " ;E1
2110 PRINT " &= ";P10
2115 INPUT F(7)
2120 PRINT " &= ";P20
2125 INPUT F(8)
2130 PRINT " VALORES DE F PARA GRAD DE LIB V1= " ;E1;" V2=" ;D1
2135 PRINT " &= ";P10
2140 INPUT F(9)
2145 PRINT " &= ";P20
2150 INPUT F(10)
2155 PRINT " VALORES DE F PARA GRAD LIB V1= " ;D1;" V2= " ;E1
2160 PRINT " &= ";P10
2165 INPUT F(11)
2170 PRINT " &= ";P20
2175 INPUT F(12)
2180 RETURN
3000 REM SUBROUTINA DE DOCIMACION DE VZA
3010 IF V1 > V2 THEN F = V1 / V2: GOTO 3020
3015 IF V2 > V1 THEN F = V2 / V1: GOTO 3050
3020 IF I < = 4 OR I > 7 THEN F1 = F(3):F2 = F(4): GOSUB 3110
3030 IF I = 5 THEN F1 = F(5):F2 = F(6): GOSUB 3110
3035 IF I = 7 THEN F1 = F(9):F2 = F(10): GOSUB 3110
3040 GOTO 3080
3050 IF I < = 4 OR I > 7 THEN F1 = F(1):F2 = F(2): GOSUB 3110
3055 IF I = 5 THEN F1 = F(7):F2 = F(8): GOSUB 3110
3060 IF I = 7 THEN F1 = F(11):F2 = F(12): GOSUB 3110
3080 RETURN
3100 REM SUBROUTINA DE COMPARACION DE VZAS
3110 Z(1) = F1:Z(2) = F2
3120 FOR K = 1 TO 2
3125 IF F > Z(K) THEN A$(K) = " SE RECHAZA Ho, ES SIGNIF"
3130 IF F < Z(K) THEN A$(K) = " SE ACEPTA Ho, NO ES SIGNIF"
3140 IF I = 3 THEN W$ = " A"
3145 IF I = 4 THEN W$ = " B"
3150 IF I = 5 THEN W$ = " RES"
3155 IF I = 7 THEN W$ = " DES"
3160 IF I = 8 THEN W$ = " AB"
3165 IF K = 2 THEN P30 = P20: GOTO 3180
3170 P30 = P10
3175 PRINT TAB( 1);"VARIABLE ";W$
3180 PRINT
3185 PRINT TAB( 5);" &= ";P30; TAB( 10);A$(K)
3190 NEXT K
3195 RETURN
3200 REM SUBROUTINA DE LAS POSIBLES EXPERIENCIAS
3205 A = N1(2):B = N2(2)
3210 PRINT TAB( 10);"AU mgr/Lts"; TAB( 20);"NaCN gr/Lts"
3215 PRINT "
3220 PRINT

```

```
3225 PRINT TAB( 1); " DIF ", TAB( 10);D(1), TAB( 20),D(2)
3230 PRINT TAB( 1);"N.CENTRAL"; TAB( 10);N1(2); TAB( 20);N2(2)
3235 FOR I = 1 TO 10
3240 A = A + D(1);B = B + D(2)
3245 PRINT TAB( 1);"EXP";I; TAB( 10);A; TAB( 20);B
3250 NEXT I
3255 PRINT
3260 PRINT " _____ o _____"
3265 RETURN
```

IRUN

DISEÑO EXPERIMENTAL 2² PARA TIEMPO= 180 MINUTOS
 RESPUESTAS DEL MODELO 2²

para tiempo= 180

INGRESE VALORES DE LA FUNCION 'F' DE DETERMINACION DE VARIANZA, PARA LOS GRADOS DE LIBERTAD Y SIGNIFICACION

PRIMER GRADO DE SIGNIFICACION .75
 SEGDO GRADO DE SIGNIFICACION .90
 VALOR DE F PARA GRAD LIB V1=1 V2= 3
 &= .75
 ?2.02
 &= .9
 ?5.54
 VALOR DE F PARA GRAD LIB V1= 3 V2= 1
 &= .75
 ?8.20
 &= .9
 ?53.60
 VALORES DE F PARA GRAD LIB V1= 3 V2= 5
 &= .75
 ?1.88
 &= .9
 ?3.62
 VALOR DE F PARA GRAD LIB V1= 5 V2= 3
 &= .75
 ?2.41
 &= .9
 ?5.31
 VALORES DE F PARA GRAD DE LIB V1= 3 V2=2
 &= .75
 ?3.15
 &= .9
 ?9.16
 VALORES DE F PARA GRAD LIB V1= 2 V2= 3
 &= .75
 ?2.28
 &= .9
 ?5.46

RESPUESTAS DEL MODELO

Y1	81
Y2	72.89
Y3	83.1
Y4	70
N. CENTRAL	
Y5	77.78
Y6	74.38

Y8 62.93

RESPUESTAS DEL PLANO

202

Y1	80.0400001
Y2	69.4350001
Y3	79.645
Y4	69.04

PENDIENTES CODIFICADAS Para la ec $Y = B_0 + B_1 \cdot X_a + B_2 \cdot X_b$

B0	74.54
B1	-5.3025
B2	-.197500013

PENDIENTES DESCODIFICADAS Para la ec $Y = B_0 + B_1 \cdot X_b + B_2 \cdot X_a$

B1	-2.57402913
B2	-.0688153355
B0	86.3501546

EFFECTOS DE LAS VARIABLES

E A	-10.605
E B	-.395000026
E AB	-4.99000001
E PROMED	74.54

VARIANZAS

VZA	SUM BRUTA	5591.67968
VZA	DEBIDO A B0	44449.6928
VZA	" A	112.466025
VZA	" B	.15602502
VZA	" RESID	5.14344989
VZA	" ERROR	41.9710159
VZA	" DESAJ	50.0978992

COEFICIENTE CORRELACION MULTIPLE = .271250303

DOCIMACION DE VARIANZA

VARIABLE	A	
&=	.75	SE RECHAZA Ho, ES SIGNIF
&=	.9	SE ACEPTA Ho, NO ES SIGNIF
VARIABLE	B	
&=	.75	SE RECHAZA Ho, ES SIGNIF
&=	.9	SE RECHAZA Ho, ES SIGNIF
VARIABLE	RES	
&=	.75	SE RECHAZA Ho, ES SIGNIF
&=	.9	SE RECHAZA Ho, ES SIGNIF
VARIABLE	DES	

&= .75 SE ACEPTA Ho, NO ES SIGNIF

&= .9 SE ACEPTA Ho, NO ES SIGNIF
VARIABLE AB

&= .75 SE ACEPTA Ho, NO ES SIGNIF

&= .9 SE ACEPTA Ho, NO ES SIGNIF

NOTA: ___ Si se acepta la docima del RESIDUO, significa que las diferer
electedas en el residuo se debe al error experimental

NOTA: ___ Si se acepta la docima del DESAJUSTE, significa que el modelc
en el adecuado

DESPLAZAMIENTO DEL PLANO

Segun la ecuacion $Y = 86.3501546 + -2.57402913 X_a(AU) + -.0688153355 X_b$
INCREMENTARA ALGUNA VARIABLE SI o NO

?SI

NOMBRE DE LA VARIABLE

?AU

INCREMENTO DE LA VARIABL

?-.5

AU mgr/Lts

NaCN gr/Lts

	AU mgr/Lts	NaCN gr/Lts
DIF	-.5	-.0186232921
N.CENTRAL	4.3	10.78
EXP1	3.8	10.7613767
EXP2	3.3	10.7427534
EXP3	2.8	10.7241301
EXP4	2.3	10.7055068
EXP5	1.8	10.6868835
EXP6	1.3	10.6682603
EXP7	.800000001	10.649637
EXP8	.300000001	10.6310137
EXP9	-.199999999	10.6123904
EXP10	-.699999999	10.5937671

INCREMENTARA ALGUNA VARIABLE SI o NO

?SI

NOMBRE DE LA VARIABLE

?NACN

INCREMENTO DE LA VARIABL

?-.1

AU mgr/Lts

NaCN gr/Lts

	AU mgr/Lts	NaCN gr/Lts
DIF	-2.68480995	-.1
N.CENTRAL	4.3	10.78
EXP1	1.61519005	10.68
EXP2	-1.0696199	10.58
EXP3	-3.75442985	10.48
EXP4	-6.4392398	10.38
EXP5	-9.12404975	10.28
EXP6	-11.8088597	10.18
EXP7	-14.4936696	10.08
EXP8	-17.1784796	9.98
EXP9	-19.8632896	9.88
EXP10	-22.5480995	9.77999998

INCREMENTARA ALGUNA VARIABLE SI o NO

ANEXO C3

RESULTADOS EXPERIMENTALES DE MEDICION DE
 POTENCIAL ZETA, DEL CARBON ACTIVADO

Las mediciones de potencial zeta están en función del pH y requieren de datos adicionales para calcularlos, tal como la densidad, la viscosidad, etc.; los cuales se encuentran en las tablas de cada medición y los resultados finales se muestran en la Tabla 1:

TABLA 1

MEDICION DEL POTENCIAL ZETA DEL CARBON

pH [pH]	4.79	6.40	7.88	10.04	10.95	12.04
Potencial zeta [m volt.]	-28.66	-38.28	-40.68	-46.29	-51.67	-65.21

El error se ha calculado haciendo mediciones repetidas, el cual alcanza a 8.40%, con una varianza de 3.28.

ELECTROPHORETIC MOBILITY AND ZETA POTENTIAL DATA SHEET

205

for
ZETA POTENTIAL ANALYZER

Sample Identification P-5

Date _____

By _____

Slurry Preparation Se pesó 1.5789 gr. de carbón activado (-400 mallas) más 150 ml. de agua destilada, ajustando pH = 4.79.

Slurry Resistance 1990 ohms

Liquid Density, ρ_1 0.998774 g/cc

Concentration 1.0416 wt % solids

Viscosity, η 0.010828 poise

Temperature 17 °C

Dielectric Constant, D 81.47

Sample Density, ρ_p 1.6504 g/cc

Conductivity Cell Constant 0.9795 cm⁻¹

Current, I 0.004 amperes

Function Switch Set to + Test

Time of Test, t 600 seconds

Final Weight of Cell, Sample and Filling Stem 33.0175 g

Initial Weight of Cell, Sample and Filling Stem 33.0137 g

Weight Change $\Delta W =$ 0.0038 g

$$\phi = \frac{(\text{weight fraction solids} + \rho_p)}{(\text{weight fraction solids} + \rho_p) + (\text{weight fraction liquid} + \rho_1)}$$

Volume Fraction of Solids $\phi =$ 6.3114×10^{-3}

$$v_E = \frac{\Delta W \cdot \text{conductivity cell constant}}{\text{slurry resistance} \cdot t \cdot I \cdot \phi(1-\phi) (\rho_p - \rho_1)}$$

Electrophoretic Mobility $v_E =$ 1.9069×10^{-4} cm/sec per volt/cm

$$\zeta = \frac{(36 \times 10^8) \pi \cdot v_E \cdot \eta}{D} = \frac{(1.131 \times 10^8) v_E \cdot \eta}{D} = \frac{1.131 \times 10^8 \times \quad \times}{\quad}$$

Zeta Potential $\zeta =$ -0.0286 volt(s)

NOTE: When the cell electrode is positive (+) and material migrates into the cell, the particles are negatively charged and, by convention, the electrophoretic mobility is negative (-).

for
ZETA POTENTIAL ANALYZER

Sample Identification P-4 Date _____

By _____

Slurry Preparation Se pesó 1.5699 gr. de carbón activado (-400 mallas) más 150 ml. de agua destilada, ajustado pH = 6.40

Slurry Resistance 1425 ohms Liquid Density, ρ_l 0.998595 g/cc

Concentration 1.0357 wt % solids Viscosity, η 0.010559 poise

Temperature 18 °C Dielectric Constant, D 81.10

Sample Density, ρ_p 1.6504 g/cc

Conductivity Cell Constant 0.9795 cm⁻¹ Current, I 0.004 amperes

Function Switch Set to + Test Time of Test, t 600 seconds

Final Weight of Cell, Sample and Filling Stem 33.0202 g

Initial Weight of Cell, Sample and Filling Stem 33.0165 g

Weight Change $\Delta W =$ 0.0037 g

$$\phi = \frac{(\text{weight fraction solids} \div \rho_p)}{(\text{weight fraction solids} \div \rho_p) + (\text{weight fraction liquid} \div \rho_l)}$$

Volume Fraction of Solids $\phi =$ 6.2927×10^{-3}

$$v_E = \frac{\Delta W \cdot \text{conductivity cell constant}}{\text{slurry resistance} \cdot t \cdot I \cdot \phi(1-\phi) (\rho_p - \rho_l)}$$

Electrophoretic Mobility $v_E =$ 2.5999×10^{-4} cm/sec per volt/cm

$$\zeta = \frac{(36 \times 10^8) \pi \cdot v_E \cdot \eta}{D} = \frac{(1.131 \times 10^8) v_E \cdot \eta}{D} = \frac{1.131 \times 10^8 \times}{D}$$

Zeta Potential $\zeta =$ -0.0382 volt(s)

NOTE: When the cell electrode is positive (+) and material migrates into the cell, the particles are negatively charged and, by convention, the electrophoretic mobility is negative (-).

ELECTROPHORETIC MOBILITY AND ZETA POTENTIAL DATA SHEET

207

for
ZETA POTENTIAL ANALYZER

Sample Identification P-3 Date _____
By _____

Slurry Preparation Se pesó 1.5712 gr. de carbón activado (-400 mallas) Más 150 ml. de agua destilada. ajustado pH = 7.88

Slurry Resistance 3015 ohms Liquid Density, ρ_1 0.998405 g/cc
Concentration 1.0366 wt % solids Viscosity, η 0.010299 poise
Temperature 19 °C Dielectric Constant, D 80.74
Sample Density, ρ_p 1.6504 g/cc
Conductivity Cell Constant 0.9795 cm⁻¹ Current, I 0.004 amperes
Function Switch Set to + Test Time of Test, t 600 seconds

Final Weight of Cell, Sample and Filling Stem 33.9594 g
Initial Weight of Cell, Sample and Filling Stem 33.9509 g
Weight Change $\Delta W =$ 0.0085 g

$$\phi = \frac{(\text{weight fraction solids} + \rho_p)}{(\text{weight fraction solids} + \rho_p) + (\text{weight fraction liquid} + \rho_1)}$$

Volume Fraction of Solids $\phi =$ 6.2965×10^{-3}

$$v_E = \frac{\Delta W \cdot \text{conductivity cell constant}}{\text{slurry resistance} \cdot t \cdot I \cdot \phi (1 - \phi) (\rho_p - \rho_1)}$$

Electrophoretic Mobility $v_E =$ 2.8203×10^{-4} cm/sec per volt/cm

$$\zeta = \frac{(36 \times 10^8) \pi \cdot v_E \cdot \eta}{D} = \frac{(1.131 \times 10^8) v_E \cdot \eta}{D} = \frac{1.131 \times 10^8 \times}{D}$$

Zeta Potential $\zeta =$ -0.0406 volt(s)

NOTE: When the cell electrode is positive (+) and material migrates into the cell, the particles are negatively charged and, by convention, the electrophoretic mobility is negative (-).

ELECTROPHORETIC MOBILITY AND ZETA POTENTIAL DATA SHEET

208

for
ZETA POTENTIAL ANALYZER

Sample Identification P-8 Date _____
By _____

Slurry Preparation Se pesó 1.5189 gr. de carbón activado (-400 mallas) más 150 ml. de agua destilada, ajustando pH = 10.04

Slurry Resistance 3455 ohms Liquid Density, ρ_1 0.998595 g/cc
 Concentration 1.0024 wt % solids Viscosity, η 0.010559 poise
 Temperature 18 °C Dielectric Constant, D 81.10
 Sample Density, ρ_p 1.6504 g/cc
 Conductivity Cell Constant 0.9795 cm⁻¹ Current, I 0.004 amperes
 Function Switch Set to + Test Time of Test, t 600 seconds
 Final Weight of Cell, Sample and Filling Stem 33.9481 g
 Initial Weight of Cell, Sample and Filling Stem 33.9376 g
 Weight Change $\Delta W =$ 0.0105 g

$$\phi = \frac{(\text{weight fraction solids} + \rho_p)}{(\text{weight fraction solids} + \rho_p) + (\text{weight fraction liquid} + \rho_1)}$$

Volume Fraction of Solids $\phi =$ 6.0895×10^{-3}

$$v_e = \frac{\Delta W \cdot \text{conductivity cell constant}}{\text{slurry resistance} \cdot t \cdot I \cdot \phi(1-\phi) (\rho_p - \rho_1)}$$

Electrophoretic Mobility $v_e =$ 3.1440×10^{-4} cm/sec per volt/cm

$$\zeta = \frac{(36 \times 10^9) \pi \cdot v_e \cdot \eta}{D} = \frac{(1.131 \times 10^8) v_e \cdot \eta}{D} = \frac{1.131 \times 10^8 \times \quad}{\quad}$$

Zeta Potential $\zeta =$ -0.0462 volt(s)

NOTE: When the cell electrode is positive (+) and material migrates into the cell, the particles are negatively charged and, by convention, the electrophoretic mobility is negative (-).

ELECTROPHORETIC MOBILITY AND ZETA POTENTIAL DATA SHEET

209

for
ZETA POTENTIAL ANALYZER

Sample Identification P-9 Date _____
By _____

Slurry Preparation Se pesó 1.5558 gr. de carbón activado (-400 mallas) más 150 ml. de agua destilada, ajustando pH = 10.95

Slurry Resistance 1900 ohms
Concentration 1.0265 wt % solids
Temperature 18 °C
Sample Density, ρ_p 1.6504 g/cc
Liquid Density, ρ_1 0.998595 g/cc
Viscosity, η 0.010559 poise
Dielectric Constant, D 81.10
Conductivity Cell Constant 0.9795 cm⁻¹
Function Switch Set to + Test
Current, I 0.004 amperes
Time of Test, t 600 seconds
Final Weight of Cell, Sample and Filling Stem 33.9696 g
Initial Weight of Cell, Sample and Filling Stem 33.9630 g
Weight Change $\Delta W =$ 0.0066 g

$$\phi = \frac{(\text{weight fraction solids} \div \rho_p)}{(\text{weight fraction solids} \div \rho_p) + (\text{weight fraction liquid} \div \rho_1)}$$

Volume Fraction of Solids $\phi =$ 6.2365×10^{-3}

$$v_e = \frac{\Delta W \cdot \text{conductivity cell constant}}{\text{slurry resistance} \cdot t \cdot I \cdot \phi(1-\phi) (\rho_p - \rho_1)}$$

Electrophoretic Mobility $v_e =$ 3.5094×10^{-4} cm/sec per volt/cm

$$\zeta = \frac{(36 \times 10^8) \pi \cdot v_e \cdot \eta}{D} = \frac{(1.131 \times 10^8) v_e \cdot \eta}{D} = \frac{1.131 \times 10^8 \times \quad}{\quad}$$

Zeta Potential $\zeta =$ -0.0516 volt(s)

NOTE: When the cell electrode is positive (+) and material migrates into the cell, the particles are negatively charged and, by convention, the electrophoretic mobility is negative (-).

ELECTROPHORETIC MOBILITY AND ZETA POTENTIAL DATA SHEET

210

for

ZETA POTENTIAL ANALYZER

Sample Identification P-10 Date _____

By _____

Slurry Preparation Se pasó 1.5516 gr. de carbón activado (-400 mallas) más 150 ml. de agua destilada, ajustando pH = 12.04Slurry Resistance 467 ohms Liquid Density, ρ_1 0.998774 g/ccConcentration 1.0238 wt % solids Viscosity, η 0.010828 poiseTemperature 17 °C Dielectric Constant, D 81.47Sample Density, ρ_p 1.6504 g/ccConductivity Cell Constant 0.9795 cm⁻¹ Current, I 0.004 amperesFunction Switch Set to + Test Time of Test, t 600 secondsFinal Weight of Cell, Sample and Filling Stem 33.9530 gInitial Weight of Cell, Sample and Filling Stem 33.9510 gWeight Change $\Delta W =$ 0.0020 g

$$\phi = \frac{(\text{weight fraction solids} + \rho_p)}{(\text{weight fraction solids} + \rho_p) + (\text{weight fraction liquid} + \rho_1)}$$

Volume Fraction of Solids $\phi =$ 6.2209×10^3

$$v_E = \frac{\Delta W \cdot \text{conductivity cell constant}}{\text{slurry resistance} \cdot t \cdot I \cdot \phi(1-\phi) (\rho_p - \rho_1)}$$

Electrophoretic Mobility $v_E =$ 4.3387×10^{-4} cm/sec per volt/cm

$$\zeta = \frac{(36 \times 10^9) \pi \cdot v_E \cdot \eta}{D} = \frac{(1.131 \times 10^6) v_E \cdot \eta}{D} = \frac{1.131 \times 10^6 \times}{D}$$

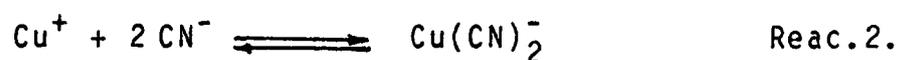
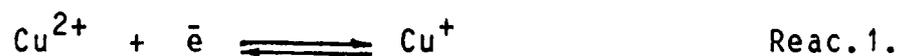
Zeta Potential $\zeta =$ -0.0652 volt(s)

NOTE: When the cell electrode is positive (+) and material migrates into the cell, the particles are negatively charged and, by convention, the electrophoretic mobility is negative (-).

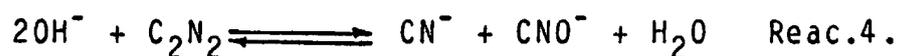
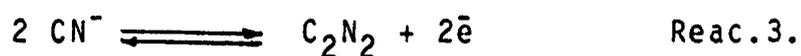
ANEXO C4

REACCION DEL CIANURO LIBRE CON EL COBRE

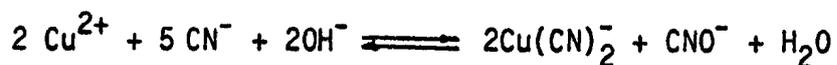
Quando el cobre esta en contacto con el cianuro libre en solución ocurren varias reacciones; el ión cúprico se reduce a ión cuproso reaccionando con el cianuro libre para formar el ión $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ de acuerdo a:



El cianuro libre forma cianógeno, pero este es estable respecto a la hidrólisis en soluciones alcalinas, de acuerdo a:



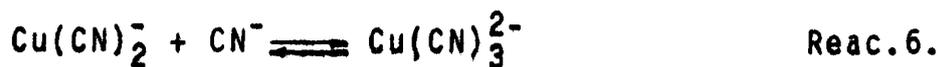
Arreglando las reacciones 1 y 4 , tenemos:



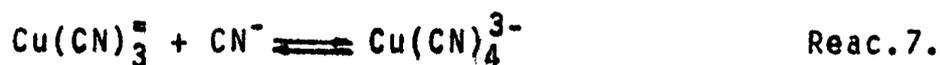
Reac.5.

$$K = 4 \times 10^{68}$$

Cuando el ión CN^- se encuentra en exceso de solución, otra cantidad de complejo cianurado de cobre reacciona formando $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ y $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$, que pueden ser significativo en grandes concentraciones, las reacciones pueden escribirse como:



$$K = 3.89 \times 10^4$$



$$K = 50.119$$