



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE MINAS

CARACTERIZACIÓN DEL EFECTO DE LA MINERALOGÍA, ABUNDANCIA DE LA
FRACCIÓN ARCILLOSA Y PRESENCIA DE MEDIO SALINO EN LAS
PROPIEDADES REOLÓGICAS DE RELAVES DE SULFUROS DE COBRE

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE
MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA, MENCIÓN METALURGIA
EXTRACTIVA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL DE MINAS

SEBASTIÁN ANTONIO CONTRERAS GONZÁLEZ

PROFESOR GUÍA:
CHRISTIAN IHLE BASCUÑAN

PROFESORA CO-GUÍA:
CLAUDIA CASTILLO OCARANZA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
MANUEL CARABALLO MONGE
ÁLVARO OLIVERA NAPPA

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por Corfo-CSIRO

SANTIAGO DE CHILE

2019

**RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL
TÍTULO DE:** Ingeniero Civil de Minas y grado de
Magíster en Metalurgia Extractiva.
POR: Sebastián Antonio Contreras González.
FECHA: Julio 2019.
PROF. GUÍA: Christian Ihle Bascuñán.

CARACTERIZACIÓN DEL EFECTO DE LA MINERALOGÍA, ABUNDANCIA DE LA FRACCIÓN ARCILLOSA Y PRESENCIA DE MEDIO SALINO EN LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS DE RELAVES DE SULFUROS DE COBRE.

Al agotarse los depósitos ricos en cobre, ha sido necesario explotar aquellos de leyes más bajas, minerales más complejos, y mayores volúmenes para mantener constante la producción de cobre fino. Lo anterior ha significado un aumento considerable del consumo específico de energía, insumos químicos y principalmente agua. Además, la presencia de arcillas ha sido reportada en diversas faenas mineras de la industria nacional y mundial, implicando en muchos casos problemas operacionales en las diferentes operaciones unitarias. Dichos problemas son derivados de los atributos físicos y fisicoquímicos de las arcillas, junto con las condiciones operacionales imperantes, y las interacciones que gatillan dichos efectos no han sido a la fecha completamente caracterizadas y desacopladas en un contexto de mineralogía versus reología.

El foco del presente trabajo fue el estudio de relaves de sulfuros de cobre, aquí representados como mezclas de cuarzo, caolinita y bentonita sódica, típicamente compuestos por un 80 % de cuarzo bajo $105 \mu\text{m}$ y un 20 % de fracción fina bajo $74 \mu\text{m}$ de composición variable. Mediante el planteamiento apropiado de distintos problemas inversos se busca analizar el efecto de la mineralogía, el tamaño de partícula, la presencia de NaCl en el medio líquido (en proporciones relativas al agua de mar) y capacidad de intercambio de cationes en la respuesta reológica de los relaves sintéticos, estudiada a la luz de modelos *ad-hoc*. Se desarrolló un conjunto de métodos que permiten estimar y controlar la variabilidad en los parámetros reológicos a partir de las mediciones de laboratorio. Los modelos de Bingham y Casson resultaron ser los más apropiados para representar el comportamiento reológico de los relaves en el intervalo de tasas de deformación considerado. Luego de la concentración, la mineralogía es el factor que afecta más fuertemente a la reología, siendo la bentonita la especie arcillosa que desarrolla tensiones de fluencia más elevadas incluso en concentraciones bajas. Para suspensiones cuya fracción fina contiene bentonita y caolinita en proporción 1:1, la estabilidad, en términos del potencial zeta de la suspensión, y comportamiento reológico están determinados respectivamente por la bentonita y la caolinita, dando cuenta de interacciones no aditivas. Se encontró que la presencia de NaCl en el medio disminuyó la tensión de fluencia de todas las suspensiones en el rango de salinidad evaluado, debido a que el aumento de la fuerza iónica favoreció la agregación de partículas, disminuyendo la proporción relativa de las que actuaban como puentes formadores estructuras. Cuando se reemplaza parte de la fracción arcillosa por cuarzo fino la tensión de fluencia se reduce considerablemente, sugiriendo la aplicabilidad del *blending* operacional como estrategia para agregar valor al negocio minero.

CHARACTERIZATION OF THE EFFECT OF MINERALOGY, CLAY ABUNDANCE AND ELECTROLYTE CONCENTRATION IN THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF COPPER SULFIDE TAILINGS.

As copper-rich deposits have been depleted, it has been necessary to mine those with lower grades, more complex minerals, and higher volumes to keep copper production constant. This has meant a considerable increase of the specific energy consumption, chemical reagents used and, mainly, water. In addition, the presence of clays in the feed has been reported by various mineral processing plants, both in the national and the global mining industry, often implying operational problems in the various unit operations. Those problems are derived from clays' physical and physicochemical attributes, and from the operational conditions. The interactions that trigger these effects have not been fully characterized to date, in a context of mineralogy versus rheology.

In the present work we will focus on copper sulfide tailings, represented herein as blends of quartz, kaolinite and Na-bentonite, typically composed of 80 % quartz under 100 μm and 20 % fine fraction under 74 μm of variable composition. Through the appropriate formulation of several inverse problems, the aim of this work is to analyze the effect of mineralogy, particle size, the presence of NaCl in the bulk fluid (in relative proportions to seawater), and cation exchange capacity (CEC) in the rheological response of synthetic tailings, studied in light of *ad-hoc* models. A set of methods was developed to estimate and control the variability in rheological parameters from laboratory measurements. The Bingham and Casson models proved to be the most appropriate to represent the rheological behavior of the tailings within the shear rate range considered. Following the concentration, mineralogy was the factor that most strongly affected rheology, with bentonite being the clay species that develops higher yield stresses (even at lower concentrations). For suspensions whose fine fraction contains bentonite and kaolinite in a 1:1 ratio, the stability and rheological behavior are determined respectively by bentonite and kaolinite, accounting for non-additive interactions. It was found that the presence of NaCl in the medium decreased the yield stress of all the suspensions within the salinity range considered, because the increase in ionic strength favored the aggregation of particles, decreasing the relative proportion of those that acted as bridges forming structures. When replacing part of the clayey fraction with fine quartz, the yield stress is considerably reduced, suggesting the applicability of operational blending as a strategy to add value to the entire value chain.

A todas esas personas que me han dado su apoyo en las más diversas y hermosas formas, y que -en conjunto- han hecho imposible que pueda dedicar este trabajo a alguien en particular: gracias por ponerme en tan privilegiada complicación.

Agradecimientos

En primer lugar, agradezco a mi familia. A mis hermanos pequeños, Conita y Vicho, por su amor y la dicha que me da el haberlos tenido tan cerca en sus primeros años de vida. Al Jr, por haberme acompañado toda la niñez y buenos años de la U. A mi mamá por su amor, a mi papá por su entrega, y a ambos por tantas enseñanzas que me han convertido en el hombre que soy. A mis abuelos, por consentirme y hacerme sentir especial. A mis tíos y a todos mis primos, por tantas risas y alegrías. Gracias Chío, Nico, Jovi, por cada minuto de su amistad, también son familia para mí.

Gracias Alvo, por encontrarme y quedarte en mi vida, por soñar conmigo un futuro para los dos y mostrarme que lo más importante siempre es el amor. Desde que te conocí, la escala natural con la que evalué los problemas ha cambiado, sé que no importa qué pase si nos tenemos el uno al otro. Para mí eres el vivo ejemplo de que dos almas jamás se encuentran sólo por casualidad, y la demostración más clara de que el destino existe. Te amo.

Gracias a mi querido Clan Cui por tanto, tanto, tanto amor que me han dado. Gracias por el apoyo incondicional, por entenderme, protegerme, alimentarme, escucharme y quererme tal como soy. Siempre que pienso en hogar pienso en estar con ustedes. Gracias Cordero por todo... eres fundamental para mí.

Gracias a mis profesores guía por guiarme, en el amplio sentido de la palabra. Gracias Claudia por el cariño y el apoyo en todo sentido, por lo mucho que me has enseñado y por permitirme hacer ciencia contigo. Gracias Christian por ver en potencial en mí, por la confianza y todas las oportunidades que me has dado. Gracias a ambos por hacerme creer que me la puedo y por darme herramientas para podérmela. Gracias Prof. Álvaro por el tiempo, la disposición y por todos los cafés con pastelito. Gracias Prof. Manuel por las cuidadosas correcciones y el apoyo durante mi investigación.

Gracias Platz por compartir conmigo tu alegría, tus aromas y por tantos sueños y experiencias. Sigo viéndonos viejitos urdiendo la siguiente maldad. Gracias por existir. Gracias a los habitantes de la pecera CeBiB, especialmente a Sebita Men y Nyna *et al*, por su cariño y amistad. Gracias Gabo por tu invaluable ayuda en el laboratorio. Gracias David por tu optimismo y garra científica. Gracias Sra. Carmen por tanto cariño y preocupación. Gracias Andrés por tu incondicionalidad y todo lo que me has enseñado. Gracias Profe Leti por la dicha de nuestra inesperada amistad. Gracias Bárbara por tu chispa y apañe.

Gracias a todos quienes de una u otra forma son parte de mi vida, por darme incontables razones por las cuales estar agradecido.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
1.1. Objetivos	4
1.1.1. Objetivo General	4
1.1.2. Objetivos específicos	4
1.2. Nomenclatura	5
1.2.1. Parámetros en general	5
1.2.2. Códigos relave sintético	6
1.2.3. Relaciones importantes	6
2. Marco teórico	7
2.1. Industria minera nacional	7
2.2. Mineralogía de pórfidos cupríferos	9
2.3. Procesamiento de minerales de cobre	10
2.3.1. Ruta hidrometalúrgica: lixiviación	10
2.3.2. Ruta pirometalúrgica: concentración	11
2.3.3. Problemas y desafíos	12
2.4. Reología	13
2.4.1. Definiciones preliminares	14
2.4.2. Modelos reológicos	15
2.4.3. Tixotropía y estados transientes	17
2.4.4. Reología de suspensiones y mezclas hiperconcentradas	19
2.5. Interacciones eléctricas y fisicoquímicas: Teoría DLVO	22
2.5.1. Fuerzas de van der Waals	22
2.5.2. Doble capa	23
2.5.3. Repulsión estérica	25
2.5.4. Contribución estructural	25
2.5.5. Potencial zeta ζ : Definición y medición	26
2.5.6. Interacciones iónicas y capacidad de intercambio de cationes	27
2.6. Arcillas	28
2.6.1. Caolinita	30
2.6.2. Montmorillonita	31
2.6.3. Abundancia en yacimientos de cobre	32
2.6.4. Problemas operacionales inducidos por arcillas	33
2.7. Agua de mar e interacción con arcillas	34
2.8. Caracterización mineralógica	36

3. Materiales y métodos	38
3.1. Materiales	38
3.1.1. Material particulado	38
3.1.2. Relaves sintéticos	39
3.1.3. Reactivos utilizados	41
3.2. Equipos	42
3.2.1. Caracterización potencial zeta ζ : STABINO	42
3.2.2. Caracterización reológica	42
3.3. Caracterización tamaño de partículas por FBRM	44
3.4. Procedimiento experimental general	45
3.5. Programa de pruebas	46
3.6. Protocolos experimentales	47
3.6.1. Caracterización reológica	48
3.6.2. Caracterización granulométrica por FBRM	51
3.6.3. Caracterización de potencial zeta	52
3.6.4. Preparación muestras	52
3.6.5. Determinación densidad de sólido	54
3.6.6. Pruebas con agua con NaCl	55
3.6.7. Pruebas con agua recirculada	55
3.7. Planteamiento del problema inverso	56
4. Resultados y discusión	58
4.1. Resultados teóricos	58
4.1.1. Análisis de errores asociados a la concentración volumétrica	58
4.1.2. Estimación de incertidumbre en la caracterización reológica	63
4.1.3. Caracterización granulométrica vía FBRM: Propagación de errores	65
4.1.4. Análisis de alcances y compatibilidad modelos reológicos	67
4.1.5. Validez de las mediciones según criterio de Taylor de estabilidad lineal	71
4.1.6. Problema inverso: Planteamiento y resolución	73
4.2. Resultados experimentales	78
4.2.1. Caracterización de la distribución del error en ϕ	78
4.2.2. Caracterización granulométrica vía FBRM	80
4.2.3. Caracterización de estabilidad de suspensiones vía potencial zeta, ζ	82
4.2.4. Evaluación de aplicabilidad de modelos reológicos	85
4.2.5. Impacto de la mineralogía en la reología de suspensiones arcillosas	88
4.2.6. Efecto de la salinidad del medio en la reología	92
4.2.7. Reología de suspensiones con tensión de fluencia τ_0	94
4.2.8. Suspensiones en agua re-procesada	100
5. Análisis de resultados y aplicaciones potenciales	102
5.1. Tendencias en suspensiones	102
5.1.1. Respecto a la caracterización granulométrica por FBRM	102
5.1.2. Respecto al contenido de arcillas y sal	103
5.1.3. Respecto a la interacción química arcilla-agua	106
5.2. Revisión de protocolo de caracterización reológica	107
5.2.1. <i>Wall slip</i>	108
5.2.2. Tixotropía de los materiales	108

5.3.	Aplicaciones potenciales	109
5.3.1.	Consideraciones para <i>blending</i> operacional de minerales arcillosos . .	109
5.3.2.	Estimación de la incertidumbre	110
6.	Conclusiones	111
6.1.	Respecto a los resultados teóricos	111
6.2.	Respecto a los resultados experimentales	112
6.3.	Implicancias e impacto del trabajo	113
6.4.	Trabajo futuro	114
7.	Bibliografía	114
A.	Anexos	127
A.1.	Códigos Matlab: Cálculos	127
A.1.1.	Cálculo expansión de taylor orden 2 $\Delta\phi$	127
A.1.2.	Cómputo error de orden 2	128
A.1.3.	Análisis de sensibilidad $\Delta\phi$	129
A.1.4.	Cálculo de errores ΔC_p	130
A.1.5.	Código filtro de datos en reogramas	131
A.1.6.	Código ajuste paramétrico modelos con esfuerzo de fluencia	134
A.2.	Códigos Matlab: Figuras	136
A.2.1.	Código Figura 2.5 modelos reológicos	136
A.2.2.	Código figura 2.6 modelos reológicos (tixotropía)	138
A.2.3.	Código figura 4.7 modelo estructural de Quemada	139
A.3.	Resultados ajuste de parámetros	142
A.3.1.	Modelo de Bingham	142
A.3.2.	Modelo de Casson	147
A.3.3.	Modelo de Herschel-Bulkley	151
A.3.4.	Modelo de Quemada	155

Índice de Tablas

2.1. Capacidad de intercambio de cationes (CEC) para arcillas típicas	28
2.2. Tendencias históricas arcillas en operaciones chilenas	32
2.3. Análisis químico del agua de mar y el agua de río promedio.	35
3.1. Composición de relaves sintéticos.	40
3.2. Variación de parámetros de control.	46
3.3. Caracterización reológica, prueba de histéresis	50
3.4. Caracterización reológica, reograma y equilibrio estructural	50
3.5. Requerimientos de material para suspensiones	54
3.6. Resultados picnometría materiales puros	54
3.7. Densidad de sólido relaves sintéticos.	55
4.1. Derivadas de ϕ para propagación de errores.	59
4.2. Comportamientos reológicos modelo Quemada	71
4.3. Comparación d_{10} deducidos por FBRM para especies puras	81
4.4. Comparación d_{50} deducidos por FBRM para especies puras	81
4.5. Comparación d_{90} deducidos por FBRM para especies puras	81
4.6. Detalle de pH en realización de caracterización reológica	84
4.7. Error relativo asintótico τ_0 para concentraciones altas según mineralogía	88
5.1. Conductividad agua recirculada.	107
A.1. Parámetros modelo de Bingham caso salinidad 0 %	143
A.2. Parámetros modelo de Bingham caso salinidad 50 %	144
A.3. Parámetros modelo de Bingham caso salinidad 100 %	145
A.4. Parámetros modelo de Bingham caso salinidad 150 %	146
A.5. Parámetros modelo de Casson caso salinidad 0 %	147
A.6. Parámetros modelo de Casson caso salinidad 50 %	148
A.7. Parámetros modelo de Casson caso salinidad 100 %	149
A.8. Parámetros modelo de Casson caso salinidad 150 %	150
A.9. Parámetros modelo de Herschel-Bulkley caso salinidad 0 %	151
A.10. Parámetros modelo de Herschel-Bulkley caso salinidad 50 %	152
A.11. Parámetros modelo de Herschel-Bulkley caso salinidad 100 %	153
A.12. Parámetros modelo de Herschel-Bulkley caso salinidad 150 %	154
A.13. Parámetros modelo de Quemada caso salinidad 0 %	155
A.14. Parámetros modelo de Quemada caso salinidad 50 %	156
A.15. Parámetros modelo de Quemada caso salinidad 100 %	157

A.16. Parámetros modelo de Quemada caso salinidad 150 %	158
---	-----

Índice de Ilustraciones

2.1. Tendencias uso unitario de energía y ley media de cobre faenas chilenas. . . .	8
2.2. Esquema pórfido cuprífero	9
2.3. Diagrama de bloques proceso minero	11
2.4. Tendencias uso unitario de agua concentración de minerales de cobre.	12
2.5. Modelos reológicos (τ - η vs $\dot{\gamma}$)	17
2.6. Modelos de tixotropía (τ vs t)	19
2.7. Modelo teórico de doble capa	24
2.8. Esquema estructural principales arcillas	29
2.9. Esquema carga pH-dependiente arcillas	29
2.10. Caolinita	30
2.11. Montmorillonita	31
2.12. Tendencias actuales presencia de arcillas en faenas chilenas	33
3.1. Distribución granulométrica materia prima	39
3.2. tamaño característico (d_{10}, d_{50}, d_{90}) material particulado	39
3.3. Distribución granulométrica relave sintético	41
3.4. tamaño característico (d_{10}, d_{50}, d_{90}) relave sintético	41
3.5. Equipos: Stabino	42
3.6. Equipos: Reometro	43
3.7. Equipos: FBRM	45
3.8. Diagrama de bloques desarrollo experimental y teórico	47
4.1. Histograma normalizado probabilidad error relativo en mediciones de C_p . . .	61
4.2. Propagación del error en por atrapamiento de agua, distintos escenarios . . .	61
4.3. Análisis de sensibilidad fracción volumétrica ϕ	63
4.4. Respuesta reológica ante protocolo relave sintético	64
4.5. Transiente estructural relave sintético ante rampa escalonada protocolo . . .	64
4.6. Representación gráfica de la adquisición de datos	65
4.7. Modelo estructural de quemada	70
4.8. Estabilidad lineal flujo de Couette (criterio Re_{Taylor})	72
4.9. Planteamiento problema inverso: primera aproximación	73
4.10. Planteamiento problema inverso: segunda aproximación	75
4.11. Planteamiento problema inverso: tercera aproximación	76
4.12. Planteamiento problema inverso: tercera aproximación (Heymann)	77
4.13. Desviación C_p medido y preparado para distintas muestras	79
4.14. Comparación distribución de tamaño de partículas real y FBRM	80

4.15. Diagrama potencial zeta ζ vs pH	82
4.16. Dependencia del potencial ζ con la concentración	83
4.17. Comparación tendencias potencial zeta ζ caolinita	84
4.18. Comparación tendencias potencial zeta ζ bentonita	84
4.19. Esquema efecto pH en el esfuerzo de fluencia de suspensiones arcillosas	85
4.20. Histograma de error relativo acumulado distintos modelos reológicos	86
4.21. Histograma de error relativo acumulado en parámetro τ_0	87
4.22. Error relativo en τ_0 modelos de Bingham y Casson	87
4.23. Error relativo en τ_0 modelo de Bingham, separado por mineralogía	88
4.24. Impacto contenido de caolinita en la tensión de fluencia	89
4.25. Impacto contenido de bentonita en la tensión de fluencia	89
4.26. Comparación efecto diferentes arcillas en la tensión de fluencia	91
4.27. Esquema demostrativo efecto conjunto caolinita:bentonita	92
4.28. Efecto salinidad del medio sobre reología susp. arcillosas	93
4.29. Efecto salinidad del medio sobre reología susp. arcillosas (blending)	94
4.30. <i>Scatter plot</i> tendencias centrales esfuerzo de fluencia adimensional	95
4.31. Resultados ajuste modelo de Heymann (salinidad cero)	96
4.32. Tendencias empaquetamiento máximo vs salinidad del medio	97
4.33. Tendencias viscosidad plástica en distinto medio salino	98
4.34. Tendencias viscosidad de la suspensión en distinto medio salino	99
4.35. Tendencias viscosidad de la suspensión (normalizada) en distinto medio salino	99
4.36. Tasa de deformación de referencia $\dot{\gamma}_c$	100
4.37. Ajuste modelo Heymann suspensiones arcillosas en agua recirculada	101
5.1. Tendencias potencial ζ suspensiones SiO ₂ en medio salino	104
5.2. Tendencias potencial ζ suspensiones bentonita en medio salino	104
5.3. Tendencias ϕ_m suspensiones arcillosas en medio salino	105
5.4. Tendencias ϕ_m y $[\eta]$ suspensiones arcillosas en medio salino	106
5.5. <i>Scatter plot</i> contribuciones en reología suspensiones medio recirculado	107
5.6. Ejemplo: Reograma sospechoso 1	108
5.7. Ejemplo: Reograma sospechoso 2	109
5.8. Aplicación: <i>blending</i> de mineral para reducir tensión de fluencia	110

Capítulo 1

Introducción

El cobre, dadas sus propiedades mecánicas, físicas y químicas, es un material crítico para el progreso de la sociedad y lo ha sido desde etapas tempranas de la humanidad. La demanda por este metal se ha visto incrementada dado el crecimiento de ciudades y la explosión tecnológica, forzando a aumentar la producción minera actual y reforzar los esfuerzos en la exploración de nuevos yacimientos. Al agotarse los depósitos ricos en cobre, ha sido necesario minar aquellos de leyes más bajas y minerales más complejos, y mayores volúmenes para mantener constante la producción de cobre fino. La ventana económica que permite la explotación y beneficio de los minerales, en las condiciones antes descritas, es reducida al aumentar los costos operacionales [Crowson, 2012], [Northey et al., 2014]. Mayores volúmenes procesados y tamaños de liberación más pequeños han significado un aumento no lineal en el consumo de energía, insumos químicos y, principalmente, agua. Este hecho en particular implica un desafío para el procesamiento de minerales, puesto que al trabajar con fracciones más finas y recuperar desde ellas más agua, el comportamiento no newtoniano de las pulpas espesadas se hace evidente [Boger, 2009], [Wang et al., 2014], [Stickel y Powell, 2005]. Además, la presencia de arcillas ha sido reportada por diversas faenas mineras de la industria nacional y mundial, implicando en muchos casos problemas operacionales en las diferentes operaciones unitarias [Connelly, 2011], [Gräfe et al., 2017a], [Lim, 2011].

Las arcillas son filosilicatos de geometrías generalmente planares y de tamaño coloidal, es decir, con al menos una de sus dimensiones en el rango $10^{-3} - 1 \mu\text{m}$ [Lewis, 2000]. Se distinguen entre otros materiales coloidales por su forma, altamente asimétrica y muchas veces irregular, por la alta variabilidad en su distribución de tamaños, las particulares propiedades fisicoquímicas de su superficie (cargas eléctricas permanentes en las caras y pH-dependientes en los bordes), su alta capacidad para intercambiar cationes e hidratarse. Además las arcillas tienen la habilidad de agregarse para estructuras (y “desarticularse”) selectivamente en procesos coagulación o floculación [Lagaly y Ziesmer, 2003], pudiendo presentar diferentes modos de agregación para las distintas fracciones de tamaño de una misma especie arcillosa [Konovalova et al., 2014]. Dependiendo del tipo de arcilla, la estructura y forma relativa de sus capas, la relación lado-cara y otros atributos estructurales y fisicoquímicos, sus propiedades y el impacto que pueden tener en el procesamiento de minerales varían.

Las arcillas más comunes presentes en los minerales de ganga asociados a la ocurrencia de cobre, oro y otros metales de valor, son la caolinita y la bentonita [Wells et al., 2017]. Estas tienen diferentes estructuras, y afectan la reología de la pulpa mineral de forma distinta [Zhang y Peng, 2015]. La caolinita es una arcilla estructuralmente compuesta por láminas alúmina – sílice, que no se hincha y que tiene baja reactividad química [Kau et al., 1998]. Varios autores han estudiado la variación en las propiedades reológicas de diferentes suspensiones de caolinita, relacionándolas con las propiedades físicas de superficie, el grado de cristalización y la carga instantánea de los bordes de las láminas [Du et al., 2010], [Teh et al., 2009]. La montmorillonita, componente determinante en la bentonita, es la arcilla más abundante del grupo de la esmectita. Es una arcilla que puede hincharse, tomando hasta 10 veces su peso e incrementando hasta 20 veces su volumen [Norrish, 1954]. Las suspensiones de montmorillonita exhiben tensiones de fluencias relevantes incluso a concentraciones bajas, dada su alta capacidad de absorber agua y coagular [Goh et al., 2011]. Comparada con la caolinita, su mayor área específica de superficie y mayor razón de aspecto hace que la montmorillonita tenga un impacto más fuerte en la viscosidad de las suspensiones [Zhang y Peng, 2015], [Luckham y Rossi, 1999].

La disponibilidad limitada de agua fresca impone una restricción no flexible que ha incentivado a la industria a evaluar diferentes nuevas alternativas, como desalinizar agua de mar o usarla directamente en sus procesos, pues los costos asociados a la primera alternativa muchas veces resultan ser prohibitivos [Quezada et al., 2017], [Wang y Peng, 2014]. A pesar de que algunas faenas ya han implementado agua de mar en sus procesos, el conocimiento del impacto que las interacciones entre los iones del agua salina y las especies minerales finas, principalmente las arcillas, puedan tener sobre el comportamiento reológico y la fisicoquímica de superficie de las pulpas minerales es limitado. Dichas interacciones no han sido a la fecha satisfactoriamente caracterizadas y desacopladas en un contexto de mineralogía versus reología fundamental [Farrokhpay, 2012]. Se ha reportado además que el problema inverso asociado a la reología y la mineralogía no está “bien colocado”, es decir, para igual respuesta reológica puede haber diferentes mineralogías asociadas, las cuales ocasionan diferentes complicaciones a las distintas operaciones unitarias ([Cruz y Peng, 2016], [Wang et al., 2015], [Wang et al., 2016]).

El impacto de las arcillas es transversal en las etapas de la cadena de valor: desde problemas en la supresión de polvos en la mina, dificultad de enriquecimiento de concentrados en la flotación, desgaste de refractarios en la fundición, aumento de la turbidez en los sobrenadantes en espesamiento y variaciones en comportamiento reológico en general [Connelly, 2011], [Gräfe et al., 2017a], [Wang et al., 2015], [Wang et al., 2016], [Basnayaka et al., 2017]. En particular para los relaves, que representan cerca del 98 % del flujo másico en la planta, pueden implicar detrimentos en la eficiencia e integridad de los sistemas de transporte, condicionando el funcionamiento de la planta - y por consiguiente la rentabilidad del proyecto - a estas incógnitas geometalúrgicas [Connelly, 2011],[Gräfe et al., 2017a],[Quezada et al., 2017], [Wang et al., 2014], [Nguyen y Boger, 1998]. Es importante recalcar que el impacto que tienen en diferentes operaciones unitarias no es el mismo (en dirección del efecto ni intensidad) haciendo más patente el hecho de que el óptimo de la operación global no es la superposición de óptimos locales y que es necesario un cambio de paradigma en torno a la mitigación de los efectos de las arcillas [Lim, 2011].

La estabilidad de una suspensión de partículas finas (como las arcillas que se encuentran en los relaves) se puede explicar con la teoría DLVO (nombrada así por Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek), la cual considera dos fuerzas coloidales principales: las fuerzas de atracción de Van der Waals y las fuerzas de repulsión entre las doble capas eléctricas que rodean las partículas [Wang et al., 2014]. En consecuencia, al alterar esta estabilidad, es factible cambiar el comportamiento sedimentológico y reológico de las partículas [Boger, 2009], [Zhou et al., 2001].

Es sabido que la alteración de la fuerza iónica del medio (o del pH) altera el potencial eléctrico de los coloides en suspensión, caracterizado por el potencial ζ , cambiando entonces la forma en la que estas partículas interactúan entre sí [Clarke et al., 1978], [Zhou et al., 2001], [Coussot y Ancey, 1999], [Lewis, 2000], [Stojek, 2010]. Si las interacciones partícula-partícula son modificadas, la respuesta reológica de la suspensión puede verse afectada, puesto que la forma y el grado de compactación que las partículas alcanzan es, en principio, diferente. Dicho efecto se entiende a través de la viscosidad efectiva en relaciones tipo Krieger & Dougherty [Krieger y Dougherty, 1959], [Zhou et al., 2001], [Quemada, 1998]. Es importante recalcar que al exhibir las suspensiones un comportamiento no newtoniano, la fracción de empaquetamiento también es dependiente del flujo y se pueden distinguir modos de empaquetamiento, caracterizados en el límite inferior por las estructuras que forman las partículas entre sí $\phi_m^0(\dot{\gamma} \rightarrow 0)$, y en el límite superior por una estructura más bien dominada por el empaque óptimo entre partículas inertes $\phi_m^\infty(\dot{\gamma} \rightarrow \infty)$ [Zhou et al., 2001], [Lapasin et al., 1996], [de Kruif et al., 1985], [Quemada, 1998].

Se han reportado expresiones que permiten relacionar la tensión de fluencia y los potenciales eléctricos de la suspensión [Coussot y Ancey, 1999], [Zhou et al., 1999], [Zhou et al., 2001], que sin embargo podrían no ser completamente válidas en un contexto minero, donde (1) la geometría de las partículas que interactúan no es uniforme, (2) la composición de la alimentación posee una gran variabilidad, y (3) la concentración en peso y composición mineralógica de la fase en suspensión cambian en cada operación unitaria, y por consiguiente alteran el historial del flujo [Quemada, 1998], [Wills y Finch, 2015].

Con respecto al comportamiento de suspensiones de partículas, se ha demostrado que el tamaño característico y la amplitud de la distribución de tamaño (de las partículas) alteran las propiedades reológicas de la suspensión [Vlasak y Chara, 2011], [Alejo y Barrientos, 2009], [Chen et al., 2017], [Mueller et al., 2010] de modo que el concepto de actividad reológica debería ser revisado para el caso de los relaves mineros, con el objetivo de elaborar protocolos que permitan obtener mediciones representativas y correctas de los parámetros operacionales [Ihle et al., 2013], [Quemada, 1998], [Ahuja y Singh, 2009].

En el presente trabajo de tesis se busca determinar en detalle el rol que juega la mineralogía en la modificación de las propiedades reológicas y fisicoquímicas que las suspensiones exhiben en diferentes condiciones de salinidad y concentración de sólidos, por medio del estudio de suspensiones de relaves sintéticos, con el objetivo de caracterizar y desacoplar las contribuciones por concepto de interacciones iónicas (fisicoquímica de superficie, interacciones partícula-partícula y partícula-medio), tamaño (actividad reológica de la fracción fina) y las posibles sinergias entre diferentes especies minerales representativas de las arcillas con estructuras más comunes en los relaves reales (caolinita y bentonita), ponderando cuáles de

los efectos anteriores son más importantes por medio de herramientas estadísticas *ad-hoc*. Se evaluará también el efecto que la recirculación del agua de proceso podría tener en el comportamiento reológico general del relave.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo General

Caracterizar el efecto de la composición de la fracción arcillosa, y salinidad del medio, sobre los parámetros reológicos de suspensiones de relaves, provenientes de la explotación y procesamiento de yacimientos tipo pórfido cuprífero, utilizando relaves sintéticos.

1.1.2. Objetivos específicos

Se consideran los siguientes objetivos específicos:

1. Caracterizar el comportamiento reológico de los relaves, a distinta concentración de sólidos y medio intersticial, utilizando modelos reológicos *ad-hoc*.
2. Relacionar y explicar el comportamiento reológico en base a la mineralogía de la suspensión.
3. Evaluar la influencia de la mineralogía sobre la reología de las suspensiones, en función de su concentración volumétrica (ϕ) y la salinidad del medio, analizando variaciones en los parámetros de los modelos reológicos, fracción de empaquetamiento (ϕ_m) y la estabilidad de la suspensión vía su potencial zeta (ζ), interpretándolos como cambios en las interacciones partícula-partícula o partícula-fluido.
4. Evaluar efecto del intercambio catiónico e interacción química en general de las especies arcillosas con el medio acuoso sobre las propiedades reológicas y potenciales de la suspensión, en función del tiempo de intercambio, para concentración de sal nula (referencia) y equivalente al agua de mar.
5. Evaluar el impacto relativo de los diferentes factores condicionantes de la reología de las suspensiones, y determinar cualitativamente cuál de las propiedades de los minerales estudiados (tamaño, forma, capacidad de intercambio iónico o de absorber agua) es la más importante en la modificación de las propiedades reológicas del relave puro original, así como posibles efectos sinérgicos entre diferentes especies arcillosas y/o cuarzo.

1.2. Nomenclatura

1.2.1. Parámetros en general

ρ_s	Densidad de sólido
ρ_l	Densidad de líquido
ρ_T	Densidad de la suspensión
C_p	Concentración de sólidos en peso
ϕ	Concentración de sólidos en volumen
ϕ_m	Fracción de empaquetamiento máximo
$\dot{\gamma}$	Tasa de deformación
G_S	Flujo másico de sólido
G_L	Flujo másico de líquido
μ	Viscosidad
η	Viscosidad relativa (y en algunos casos eficiencia)
τ	Esfuerzo de corte
τ_0	Esfuerzo/Tensión de fluencia
ϕ_{eff}	Concentración volumétrica efectiva de sólidos
φ	Compactación de la suspensión
Φ_m^{eff}	Fracción de emp. máximo efectivo
$[\eta]$	Viscosidad intrínseca de la suspensión
τ^*	Esfuerzo de corte de referencia (mod Heymann)
σ	Vector de desviación estándar
λ_i	Fracción que representa la arcilla respecto a la fracción de finos añadidos
∇f	Gradiente de la función f
Hf	Matriz Hessiana de la función f
$\dot{\gamma}_{rep}$	Tasa de deformación representativa (lectura reómetro)
τ_{rep}	Esfuerzo de corte representativo (lectura reómetro)
ϵ	Espesor de <i>wall slip</i>
w_s	Velocidad de sedimentación
ξ	Variable auxiliar
$\alpha_j(x)$	Factor de forma (asociado a la dimensión j -ésima)
$\vec{\theta}$	Parámetros de un modelo en particular
\mathbf{f}_0	Distribución de tamaño de cuerdas (CLD)
\mathbf{f}_i	i -ésimo momento de la CLD
q	Parámetro potencia modelo de Quemada
$\dot{\gamma}_c$	Tasa de deformación crítica o característica, según contexto
η_f	Viscosidad del fluido
χ	Índice reológico modelo de Quemada
\mathcal{U}	Variable aleatoria con distribución uniforme en el intervalo $[0, 1]$

1.2.2. Códigos relave sintético

MM	Relave sintético. 20 % Finos añadidos 100 % bentonita
MQ	Relave sintético. 20 % Finos añadidos 50 % bentonita y 50 % SiO ₂ pulverizada
KK	Relave sintético. 20 % Finos añadidos 100 % caolinita
KQ	Relave sintético. 20 % Finos añadidos 50 % caolinita y 50 % SiO ₂ pulverizada
QQ	Relave sintético. 20 % Finos añadidos 100 % SiO ₂ pulverizada
MK	Relave sintético. 20 % Finos añadidos 50 % caolinita y 50 % bentonita
SF	Relave sintético sin finos añadidos (sólo SiO ₂ bajo malla #140)
SG	Relave sintético 100 % SiO ₂ pulverizada bajo malla # 200

1.2.3. Relaciones importantes

En el presente trabajo de tesis se usarán con frecuencia términos relacionados con la concentración, desde el primer capítulo. Así, es necesaria una definición preliminar. Entendemos por ϕ concentración en volumen o fracción volumétrica ϕ a la magnitud representada por la ecuación 1.1:

$$\phi = \frac{\text{Volumen sólidos}}{\text{Volumen total}} \quad (1.1)$$

Se define además la concentración en peso C_p como el porcentaje de la masa total que es aportado por la fracción sólida:

$$\phi = \frac{\text{Masa sólidos}}{\text{Masa total}} \quad (1.2)$$

Ambas definiciones pueden ser expresadas en función de parámetros físicos del sistema particular a considerar, por lo que nuevas expresiones serán derivadas oportunamente según sean necesarias.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1. Industria minera nacional

La actividad minera en Chile es uno de los sectores productivos que más contribuye al PIB, y a la prosperidad nacional. La riqueza mineral de Chile se manifiesta en la diversidad de recursos metálicos y no metálicos presentes en el territorio nacional, concentrados en yacimientos cuya explotación es económicamente viable. En particular, la participación chilena en el mercado mineral global es relevante en cobre, oro, yodo, litio, molibdeno, nitratos, renio, plata y zinc. Chile sigue siendo el primer productor mundial de cobre. Según el informe de la USGS publicado el 2017 [Wacaster, 2017] (con datos del 2014), la contribución chilena representó el 31 % del total del cobre minado, el 66 % del yodo y 56 % de renio (primer lugar), además de un segundo lugar en la producción de litio, 36 %, separado por menos de 1 % de Australia. En los años que siguieron, la participación porcentual chilena en el mercado del cobre ha disminuido a un 27.2 % el 2017 [Cochilco, 2018a]. Chile también es el tercer productor mundial de molibdeno, con una participación de 17 %.

La naturaleza de los depósitos chilenos es mayoritariamente porfídica, de modo que indicadores típicos para la producción nacional son yacimientos de gran tamaño, leyes moderadas/bajas de sulfuros primarios y minerales duros [Sillitoe, 2010] [Mudd et al., 2013]. Además, dado el historial minero de nuestro país y el envejecimiento de los yacimientos, las zonas de óxidos y el enriquecimiento secundario ya ha sido mayoritariamente extraído [Gräfe et al., 2017a].

Para mantener su posición de cabecera en el mercado mundial, la industria cuprífera nacional ha desarrollado economías de escala y apostado por lo que denominamos "gigantismo" [Crowson, 2012]. Proyecciones actuales sugieren que la producción de cobre el 2028 aumentaría un 13,9 % con respecto al 2016, es decir, una producción de 6.324,5 miles de toneladas de cobre [Cochilco, 2017b]. A pesar de que el envejecimiento de las minas y el agotamiento de los yacimientos haya implicado que las leyes medias bajen (ver Figura 2.1 en la página siguiente), se ha demostrado que el desarrollo tecnológico e innovaciones en las filosofías de operación son los principales factores que han permitido que la minería latinoamericana se sitúe en el lugar que hoy ostenta [Jara et al., 2010]. Muchos estudios de

criticalidad de materiales plantean la existencia de un punto *peak* en el mercado del cobre, en el cual la demanda no conseguirá ser satisfecha por los yacimientos disponibles [Elshkaki et al., 2016] [Northey et al., 2014], los reportes de la USGS muestran que el descubrimiento de nuevos yacimientos nunca ha dejado de crecer ni garantizar la existencia de precios competitivos de metal [Lagos et al., 2018].

En Chile, el sector minero típicamente consume cerca de un tercio del total de la energía eléctrica generada, la mayor parte de la misma es consumida en la planta de procesamiento de minerales. Los indicadores de consumo unitario de electricidad y combustible del proceso minero el 2017 fueron de 16 y 14 GJ por tonelada métrica fina, respectivamente [Cochilco, 2018b] (ver Figura 2.1). Con respecto al uso del agua, el consumo minero representa poco más del 3% del suministro de agua nacional, sin embargo la mayor parte de las operaciones se encuentran en sectores donde la escasez hídrica impone una restricción severa por factores ambientales y sociales [Cochilco, 2018c]. A pesar de que el uso de agua en concentración de minerales se ha hecho más eficiente, puesto que el consumo unitario de este recurso ha disminuido en los últimos años (ver Figura 2.4 en la página 12), llegando a $0.45 m^3$ por tonelada procesada, la tendencia de uso total de agua y energía es creciente, por factores interrelacionados e interacciones un poco más complejas que serán detallados en las siguientes secciones. La tendencia creciente impone un desafío complejo para la industria nacional, escenario propicio para el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan una producción más limpia, justa y sostenible [Northey et al., 2013] [Oyarzún y Oyarzún, 2011].

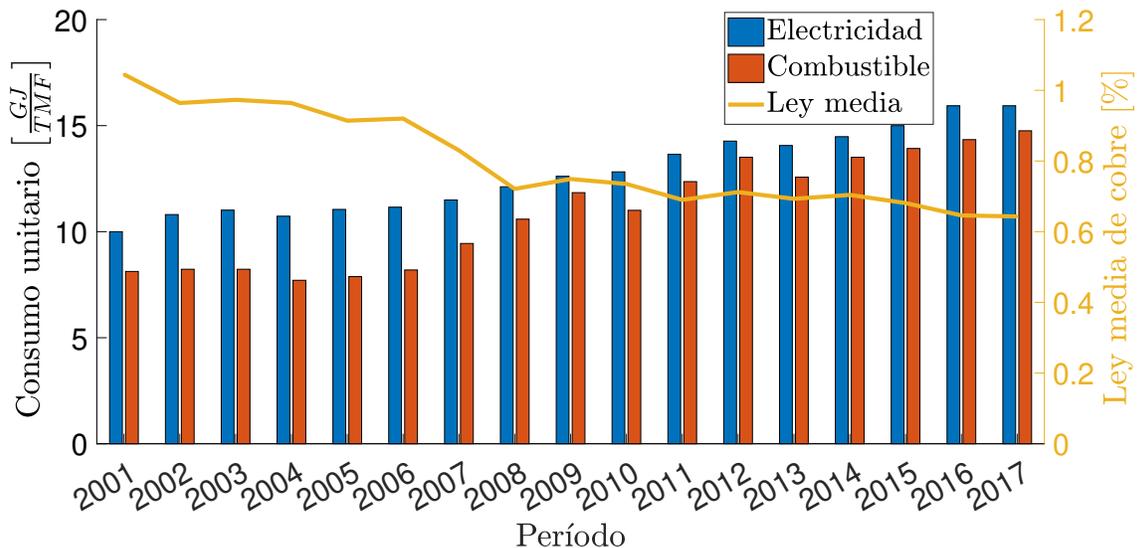


Figura 2.1: Tendencias uso unitario de energía y ley media de cobre faenas chilenas. Adaptado de [Cochilco, 2018b]. Los consumos unitarios son respecto al proceso minero completo (operación conjunta mina-planta), y la proporción en la cual distribuyen depende del tiempo.

2.2. Mineralogía de pórfidos cupríferos

Depósitos tipo pórfido de cobre son típicamente masivos en término de tonelaje, leyes bajas a medias, generalmente están relacionados con cuerpos intrusivos, y son las fuentes de cobre más importantes del mundo [Mudd et al., 2013][Sillitoe, 1972][Berger et al., 2008]. Es usual que estén asociados con otros tipos de depósito mineral, como alteraciones epitermales, *skarn* y mantos mineralizados [Sillitoe, 2010] de modo que una misma mina u operación minera puede explotar múltiples depósitos minerales co-genéticos. Estos depósitos se caracterizan por la intensa alteración hidrotermal, que ocasiona la existencia de diferentes zonas de mineralización que dan cuenta de distintos grados de alteración. Las arcillas típicamente asociadas a depósitos tipo pórfido epitermal son principalmente de los grupos de la caolinita, esmectita (montmorillonita) e illita.

Dada la complejidad de los procesos involucrados en la formación de depósitos porfídicos varios modelos han sido presentados [Berger et al., 2008], siendo uno de los más aceptados el de Sillitoe, representado en la figura 2.2[Sillitoe, 2010]. Los volúmenes de un pórfido de cobre pueden variar entre 10 y 100 km³, con distintas zonas de mineralización y leyes asociadas a cada una. La parte profunda del pórfido principal puede contener depósitos porfídicos secundarios de Cu ± Mo ± Au de varios tamaños (~ 10 [Mt] → ~ 10 [Gt]) generalmente asociados a leyes menores, como también *skarns* de Zn y ~ 1 [Mt] → ~ 1 [Gt], mientras que la parte superior puede albergar cuerpos mineralizados con alta o intermedia sulfidización epitermal, dando lugar a mineralizaciones medianas de Au ± Ag ± Cu (~ 1 [Mt] → ~ 1 [Gt]). Un pórfido típico de cobre tiene leyes promedio de 0.5 – 1.5 % Cu, < 0.01–0.04 % Mo, 0.0×–1.5 g/t Au [Sillitoe, 2010].

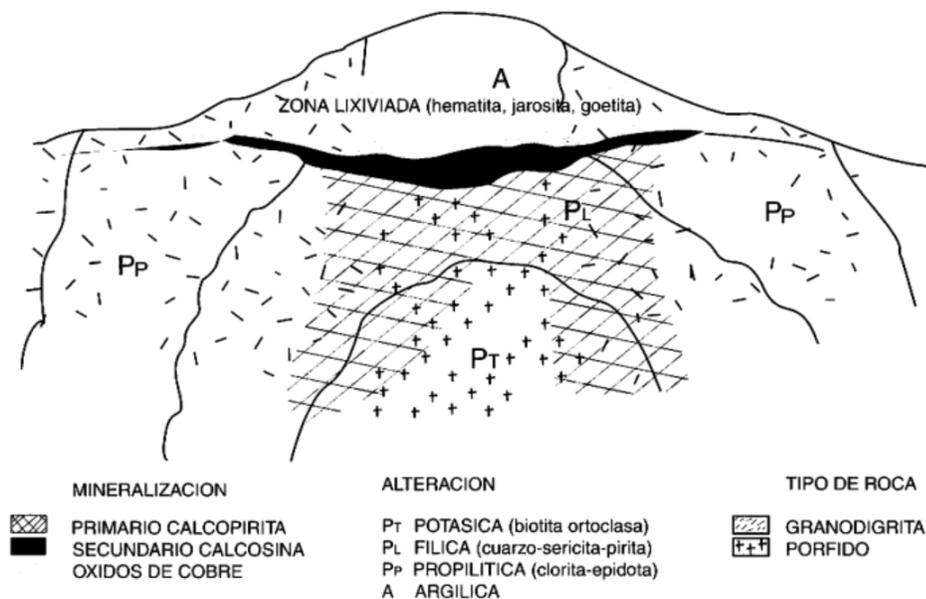


Figura 2.2: Esquema pórfido cuprífero

2.3. Procesamiento de minerales de cobre

El procesamiento de minerales de cobre, a grandes rasgos, tiene dos rutas de proceso, que se definen en función de la naturaleza de la mineralización y las propiedades químicas/fisicoquímicas que se aprovechan para la realización de la separación entre mena y ganga. Operaciones híbridas de pre acondicionamiento para ciertos tratamientos (sulfidización) se obviarán en este análisis.

2.3.1. Ruta hidrometalúrgica: lixiviación

La ruta hidrometalúrgica aprovecha la naturaleza soluble de ciertos óxidos de cobre en medio ácido para, luego de disolverlo, recuperarlo por operaciones de extracción líquido-líquido secuenciales. El mineral es dispuesto en unidades productivas, pilas, donde es irrigado con ácido y/o inoculado con cepas de bacterias que favorecen la lixiviación. Con respecto a cominución, no es necesario recurrir a etapas de molienda; con chancado primario y secundario es suficiente [Schlesinger et al., 2011][Watling, 2006]. La granulometría debe ser lo suficientemente gruesa como para que el líquido irrigado penetre uniformemente la matriz rocosa y permita la recuperación eficiente de cobre, y lo suficientemente fina para conseguir la exposición del mineral al ataque del ácido. Es importante recalcar que es suficiente que el mineral esté expuesto, no es necesario que esté completamente liberado. Luego de la etapa de extracción con solventes, el cobre recuperado es sometido a un proceso de electro obtención y depositado en forma de cátodos de 99.99 % de pureza. El proceso en sí está representado por el diagrama de la figura 2.3 en la página siguiente.

La participación de cobre obtenido por vía hidrometalúrgica, en el contexto nacional, ha decrecido sistemáticamente. Esto es por que los yacimientos ricos en óxidos de cobre están agotados o por agotarse, y la lixiviación de sulfuros primarios no ha conseguido ser lo suficientemente eficiente como para considerarse viable, de modo que la producción hidrometalúrgica varía desde una participación de un 29,9 % en la producción total en 2016, a un 8,6 % hacia el 2028 [Cochilco, 2017b]. Sin embargo, la incorporación de microorganismos en los procesos, es decir, la implementación de biolixiviación, ha permitido alcanzar recuperaciones de hasta el doble que la original para la lixiviación de sulfuros primarios de baja ley, convirtiéndose en una alternativa interesante para el tratamiento de mineral que por plan minero va a botadero y en general para la minería del mañana [Dunbar, 2017] [Yin et al., 2018].

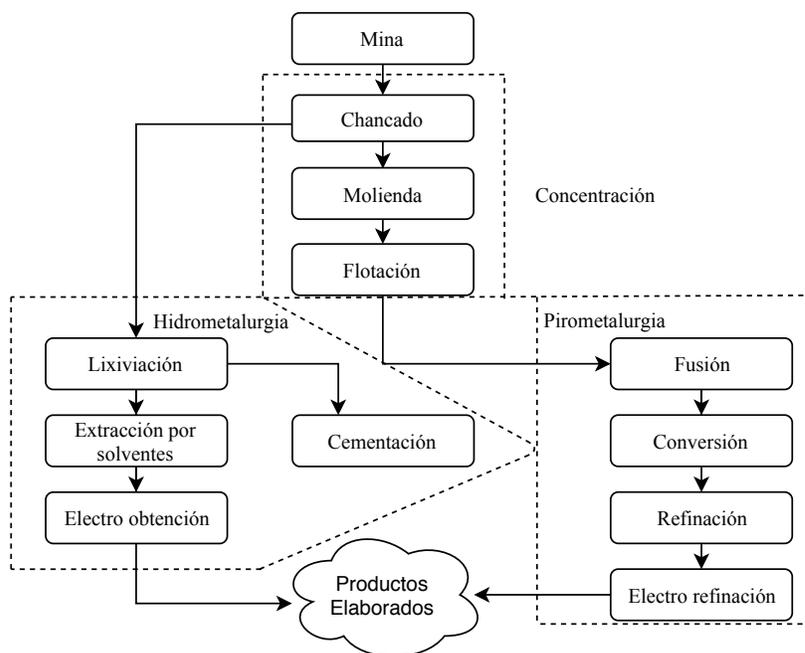


Figura 2.3: Diagrama de bloques proceso minero

2.3.2. Ruta pirometalúrgica: concentración

Esta ruta está diseñada para procesar minerales de menas compuestas por sulfuros de cobre, dado que la energía contenida en sus enlaces actúa como una contribución autógena al proceso de fundición, permitiendo que éste sea eficiente en términos energéticos. La separación y beneficio de sulfuros de cobre es más complicada, puesto que la propiedad de la que se hace uso para conseguirla es la hidrofobicidad. Poniéndonos en contexto de la minería porfídica nacional, los sulfuros primarios de cobre se encuentran en leyes bajas, minerales con ganga generalmente dura y tamaños de liberación pequeño, puesto que para conseguir que el mineral sea liberado la conminución demanda un *input* energético elevado [Schlesinger et al., 2011].

La separación mena-ganga se lleva a cabo en reactores (celdas de flotación), donde aire o mezclas de aire enriquecido se inyecta a la pulpa mineral. En dicha operación, mediada por reactivos que favorecen las condiciones de hidrofobicidad del mineral, represión de la ganga y estabilidad de las burbujas, las partículas de sulfuro se adhieren a la fase gas y migran con las burbujas a la zona superior, formando una espuma que es colectada y separada. La mayor parte del flujo másico ($\sim 98\%$) constituye relave y se va en las colas [Wills y Finch, 2015]. Tanto el relave como el concentrado son sometidos a operaciones de separación sólido líquido, con el objetivo de recuperar la mayor cantidad de agua que permita el transporte eficiente de las pulpas. El relave luego de ser espesado es transportado a su destino final, el tranque, desde donde también es posible recuperar algo de agua. Sin embargo, en general no es posible recuperar toda el agua contenida en ese flujo, perdiéndose un porcentaje importante como humedad atrapada en los sólidos, percolación o por evaporación. Las operaciones de sulfuros primarios son las más intensivas en flujos, teniendo plantas que son capaces de procesar típicamente 100.000 toneladas de mineral seco por día (gran minería nacional). En

un contexto minero, se entenderá por concentración en peso (C_p) a la fracción:

$$C_p = \frac{m_s}{m_s + m_l} = \frac{G_s}{G_s + G_l}, \quad (2.1)$$

donde m_s y m_l representan las masas de sólido y líquido, mientras que G_s y G_l sus flujos másicos. La concentración en peso requerida para una flotación eficiente es del orden de 35 %. Para hacer una estimación gruesa del flujo de agua fresca requerida para procesar una tonelada de mineral fresco (requerimiento unitario o *make up*) el cálculo es sencillo. Suponiendo conocido el C_p de descarga del sedimentador, $C_{p,u}$ (del orden de 55 %), y suponiendo que del agua que llega junto a la pulpa al tranque es posible recuperar el α % (~ 50 %) tenemos que el flujo de *make up* requerido, sólo por concepto de tratamiento de relaves, es

$$Make\ up = \frac{Q_{H_2O\ perdida}}{G_s} = (1 - \alpha) \left(\frac{1 - C_{p,u}}{C_{p,u}} \right) \approx 0.41 \left[\frac{m^3}{ton} \right].$$

en concordancia con [Lagos et al., 2018] y las tendencias de la gran minería nacional [Cochilco, 2018c], reportadas en la figura 2.4.

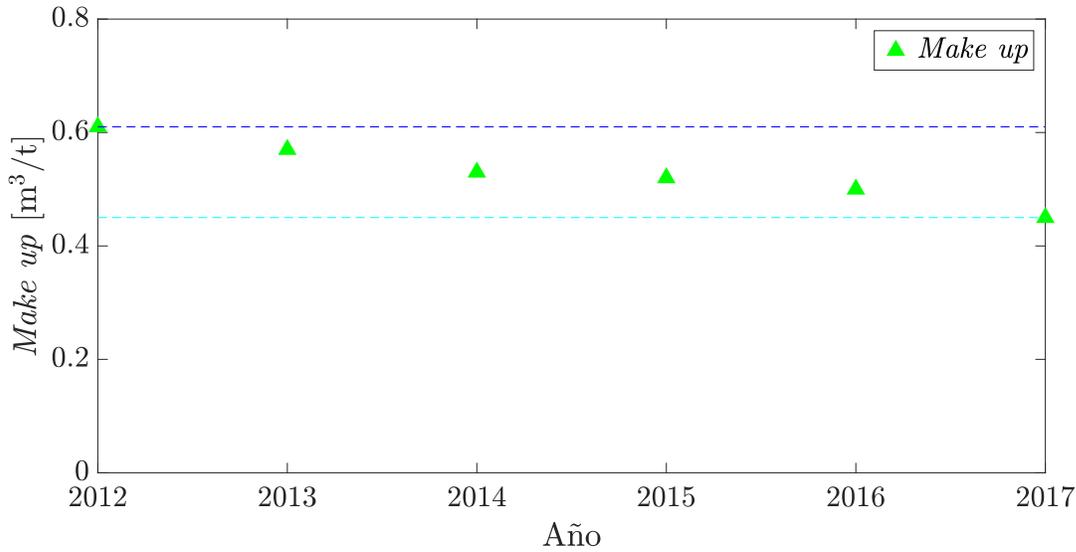


Figura 2.4: Tendencias uso unitario de agua concentración de minerales de cobre. Adaptado de [Cochilco, 2018c].

2.3.3. Problemas y desafíos

- **Leyes a la baja.** Uno de los problemas más importantes a los que la minería actual se enfrenta es la tendencia decreciente de la ley media en los yacimientos explotados. Dicho fenómeno se puede explicar por el agotamiento de los yacimientos ricos (óxidos superficiales y zonas de enriquecimiento secundario), el envejecimiento de las minas y evolución del plan minero (que para maximizar los indicadores económicos sugiere explotar las leyes más altas al inicio de la operación) y los avances tecnológicos, que

han permitido minar yacimientos más pobres, generalmente haciendo uso de economías de escala. Se prevé que la tasa con la que la ley decae decrezca, alcanzándose una ley crítica de corte, dada por la limitación del *framework* tecnológico actual [Lagos et al., 2018].

- **Presencia de finos, incluyendo algunas arcillas.** Este punto se abordará con detalle en las siguientes secciones, pues implica un desafío sustancial para toda la cadena de valor del procesamiento de minerales [Connelly, 2011].
- **Escasez hídrica.** A pesar de representar un porcentaje menor del consumo total nacional de agua, la demanda por este recurso ocurre puntualmente en zonas donde su suministro es crítico. Los reservorios subterráneos y los pocos afluentes superficiales de los que se dispone en el norte grande no son suficientes, y dicha limitación se ha hecho patente en lo que va del presente siglo [Cochilco, 2018c] [Lagos et al., 2018]. Varias faenas cuentan con plantas desaladoras y líneas de impulsión en operación, o dentro de los planes de expansión en corto plazo, y así poder asegurar la producción. La experiencia positiva de la incorporación de agua desalada, y agua de mar directa, en algunos procesos ha hecho que la tendencia de la industria sea creciente en su uso [Cochilco, 2017a]. Sin embargo, en términos económicos, dicha práctica ha implicado que el revertir la singularidad prohibitoria que implicaría no disponer de agua se transforme en un factor extra en los costos energéticos [Cochilco, 2017c] [Ihle y Kracht, 2018].
- **Aumento del consumo energético.** El consumo energético total y unitario ha reportado ser creciente, principalmente por varias tendencias: (1) Baja de las leyes, debido al envejecimiento de los yacimientos. Al apuntar a mantener constante la producción de cobre es necesario procesar volúmenes mayores. (2) Mineralogías más complejas, en términos de dureza de mineral (o variabilidad de la misma), presencia de arcillas, que han afectado la eficiencia de conminución y transporte de pulpas. (3) Incorporación de etapas de desalinización de agua (además del transporte de la misma) y (4) tendencia hacia la producción de concentrados [Cochilco, 2018b]. A pesar de los esfuerzos por mantener la producción de cobre fino, desde el 2013 ésta ha caído un 4.7%, y el consumo energético se ha elevado en 9,7% [Cochilco, 2018b]. Predicciones basadas en regresiones reportan que el consumo eléctrico esperado crecería en un 38.4% (de 21.1 a 29.2 TWh), mientras que específicamente el consumo en concentración crecería desde un 53% del total a un 66% hacia el 2018 [Cochilco, 2017c].

2.4. Reología

La reología es la ciencia que estudia la deformación y flujo de materia, en otras palabras, la relación entre el esfuerzo de corte (en adelante τ) y la tasa de deformación (en adelante $\dot{\gamma}$) [Barnes et al., 1989]. Aparece como sustento a la frase *todo fluye*, enunciada teniendo en consideración que su validez depende del intervalo temporal en el que se observa el fenómeno. Dicho así, se puede plantear una relación adimensional que de cuenta de la validez de la aseveración, el número de Deborah (De), definido por la ecuación 2.2:

$$De = \frac{t_c}{t_p}, \quad (2.2)$$

donde t_c corresponde al tiempo de relajación del material, definido como el tiempo necesario para que el material ceda ante una carga de referencia, y t_p el tiempo de observación del fenómeno [Poole, 2012]. Lleva ese nombre debido al pasaje bíblico en el que se enuncia *The mountains flowed before the Lord* [Jueces, 5:5]. A partir de su definición, permite generalizar la propiedad de la materia de fluir, en función de la escala natural de los fenómenos. Para materiales perfectamente elásticos (que siguen la ley de Hooke) el tiempo de relajación es infinito, mientras que para el agua líquida $t_c \sim 10^{-12}$ [Barnes et al., 1989]. La definición de materiales sólidos y líquidos se hace respecto al tiempo de observación humano, que es del orden de fracciones de segundo.

2.4.1. Definiciones preliminares

Algunas definiciones son necesarias antes de abordar los siguientes puntos de la presente sección.

- **Fluido:** Entenderemos como fluidos aquellos materiales caracterizados con un número de Deborah pequeño, respecto al tiempo de observación humano. Otra forma de caracterizar estos materiales, es que exhiben alguna relación funcional entre τ y $\dot{\gamma}$. Aquellos fluidos en los que dicha relación es lineal se denominan newtonianos, y la pendiente de esa recta (en el plano $\dot{\gamma} - \tau$) se denomina viscosidad.
- **Viscosidad μ :** Es la propiedad física que determina cómo fluye un fluido. En el caso de fluidos newtonianos, que exhiben una relación lineal entre τ y $\dot{\gamma}$, la viscosidad es una constante. Fluidos en los que la relación no es lineal son llamados no-newtonianos, y la viscosidad está acoplada con el flujo, es decir, $\mu = \mu(\dot{\gamma})$.
- **Viscosidad generalizada u aparente μ_{gen} :** Una extensión de la definición de viscosidad, para un fluido no-newtoniano, está dada por la expresión 2.3, donde se interpreta simplemente como la razón entre esfuerzo y tasa de deformación.

$$\eta_{gen} := \frac{\tau}{\dot{\gamma}}. \quad (2.3)$$

- **Modelo reológico:** Representación funcional de la relación $\tau - \dot{\gamma}$ para materiales típicos. Pueden ser de distinta naturaleza: puramente teóricos, semi-empíricos o empíricos. Los modelos típicos empleados para caracterizar materiales comunes serán presentados en la siguiente subsección.
- **Esfuerzo de fluencia τ_0 :** Parámetro incorporado por algunos modelos reológicos, que da cuenta de dos posibles respuestas del material. Si es sometido a un esfuerzo de corte τ inferior a τ_0 , el material se deformará elásticamente, comportándose como un sólido perfecto. Sólo si $\tau > \tau_0$ el material responderá como un fluido. A pesar de ser una herramienta ingenieril muy útil y reconocida, el debate sobre la real existencia del esfuerzo de fluencia no es tema nuevo [Barnes y Walters, 1985] y se mantiene hasta el presente.
- **Fluidos *shear thinning*:** Son aquellos fluidos en los que la viscosidad aparente es decreciente en $\dot{\gamma}$. Generalmente esta definición va asociada a un modelo tipo ley de potencia, con exponente $0 < n < 1$.

- **Fluidos *shear thickening***: Son aquellos fluidos en los que la viscosidad aparente es decreciente en $\dot{\gamma}$. Generalmente esta definición va acoplada a un modelo tipo ley de potencia, con exponente $n > 1$.

2.4.2. Modelos reológicos de fluidos independientes del tiempo

La mayoría de los fluidos con los que interactuamos, que no son agua o aire, exhiben características no newtonianas. Diferentes modelos han sido propuestos desde la conformación de la reología como ciencia, que han sido propuestos para capturar las distintas propiedades de los fluidos (y flujos) existentes. Algunos de los modelos disponibles para fluidos no dependientes del tiempo (y los que serán considerados para el presente trabajo) se describen a continuación, y se visualizan en la Figura 2.5 en la página 17.

1. Plásticos de Bingham (1922). Este modelo da cuenta de aquellos materiales que pueden fluir cuando son sometidos a un esfuerzo lo suficientemente grande, tal como pulpas minerales, pasta de dientes o mayonesa [Barnes y Walters, 1985].

$$\tau = \tau_0 + \mu_B \dot{\gamma}, \quad (2.4)$$

donde τ_0 representa el esfuerzo de fluencia, y μ_B [Pa·s] viscosidad de Bingham. Al obtener la viscosidad aparente de estos fluidos, a partir de la ecuación 2.3 en la página anterior, se observa una singularidad en $\dot{\gamma} = 0^+$, que aparece desde la premisa que dichos materiales se comportan como un sólido perfecto antes de fluir, lo cual parece ser un supuesto inestable a la luz de las escalas temporales del fenómeno.

2. Otswald-de Waele - Ley de Potencia - (1923). Permite ajustar datos experimentales de tinta, chocolate fundido, suspensiones de esferas de latex en agua. Las curvas reológicas están caracterizadas por la ecuación 2.5, donde el exponente n da cuenta de la naturaleza de la respuesta reológica, siendo llamado *shear thickening*, si $n > 1$, y *shear thinning* si $n < 1$. Note que el caso $n = 1$ corresponde a un fluido newtoniano.

$$\tau = K \dot{\gamma}^n, \quad (2.5)$$

donde n es el índice de flujo, y K [Pa·sⁿ] la consistencia del material. Ambas constantes son reales y positivas.

3. Herschel-Bulkley (1926), modela aquellos fluidos con comportamiento dilatante o *shear thickening* que además presentan tensión de fluencia. Este es el caso de pulpas minerales concentradas, aunque su validez sea un rango acotado para $\dot{\gamma}$ que convenientemente es consistente con los rangos operacionales.

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n, \quad (2.6)$$

donde τ_0 es el esfuerzo de fluencia [Pa], n el índice de flujo, y K [Pa·sⁿ] la consistencia del material. Todas las constantes son reales y positivas.

4. Casson (1959), es un modelo basado en estructuras, que a pesar de haber sido planteado para representar el comportamiento reológico de pinturas ha sido usado para caracterizar el flujo de alimentos y de sangre [Rao, 2014]:

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{\mu_C \dot{\gamma}}, \quad (2.7)$$

donde τ_0 es el esfuerzo de fluencia, y μ_C [Pa s] la viscosidad de Casson. Ambas constantes son reales y positivas. Una generalización para el modelo de Casson fue propuesta, en el cual el exponente 0.5 (raíces) se sustituye por una variable n , permitiendo que adopte otros valores. El modelo generalizado es comúnmente llamado modelo de Heinz-Casson.

5. Ofoli (1987). El modelo fue planteado originalmente para el modelamiento de flujos de alimentos inelásticos, cuyo comportamiento no podía ser modelado por modelos clásicos. En efecto, muchos de esos modelos (Ley de potencia, Herschel-Bulkley, Bingham, Casson) aparecen como casos particulares del modelo de 4 parámetros presentado (ver ecuación 2.8):

$$\tau^{n_1} = \tau_0^{n_1} + \eta_\infty \dot{\gamma}^{n_2}, \quad (2.8)$$

donde n_1, n_2 son índices de flujo, distintos en principio, y η_∞ [Pa^{n₁} s^{n₂}] una pseudo viscosidad límite. Todas las constantes son reales y positivas.

6. Sisko (1958) fue presentado para ajustar datos experimentales de grasas lubricantes, para tasas de deformación elevadas.

$$\eta = \eta_\infty + \alpha \dot{\gamma}^{(n-1)} \quad (2.9)$$

donde η_∞ es la viscosidad en el infinito, α [Pa sⁿ] el índice de consistencia y n el índice de flujo. Todas las constantes son reales y positivas.

7. Cross (1965), modela aquellos fluidos que tienen un comportamiento newtoniano en los límites $\dot{\gamma} \rightarrow 0^+$ y $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ y monotonía estricta.

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + (t_c \dot{\gamma})^p} \quad (2.10)$$

donde η_0 y η_∞ son las viscosidades límite en cero e infinito, respectivamente, t_c una escala característica de tiempo y $p > 0$ un índice de flujo. Puede representar comportamientos tipo *shear thinning* $\eta_\infty < \eta_0$, o *shear thickening* si la desigualdad es al revés. En la región intermedia, el crecimiento/decrecimiento de η al variar $\dot{\gamma}$ está controlado por p , siendo singular en $\dot{\gamma} \rightarrow 0^+$ si $p < 1$. El modelo representa bien suspensiones de arcillas y dispersiones poliméricas.

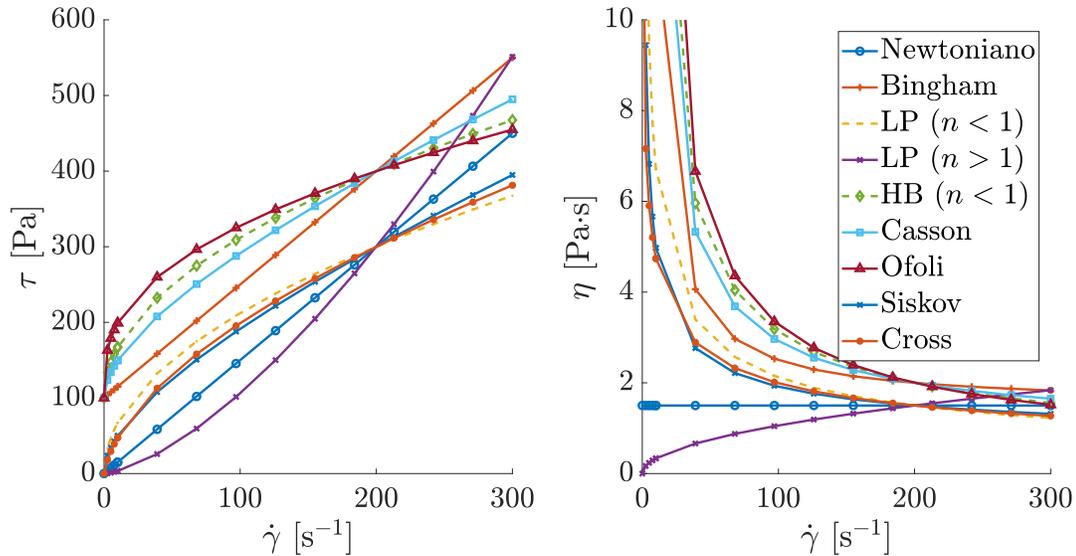


Figura 2.5: Distintas respuestas reológicas no newtonianas, presentadas en forma de curvas τ - η vs $\dot{\gamma}$. En el diagrama τ vs $\dot{\gamma}$ se observa que algunos modelos presentan un intercepto con el eje de las abscisas no nulo, denominado esfuerzo de fluencia. Dicho valor representa el esfuerzo requerido para que el fluido comience a fluir, pues bajo ese umbral se comporta como un sólido ideal. La existencia del esfuerzo de fluencia se traduce en una singularidad no reparabile en el plano η - $\dot{\gamma}$, que en términos teóricos no es sencilla de explicar. Por la misma razón, se sospecha que es más bien un artilugio ingenieril que un hecho físico [Barnes y Walters, 1985].

2.4.3. Modelos reológicos de fluidos dependientes del tiempo

Muchas veces se observan comportamientos reológicos que varían en el tiempo, tanto en la vida cotidiana como en la industria metalúrgica. Cuando la viscosidad aparente disminuye con el tiempo (la mayor parte de los casos) dicho fenómeno se conoce como tixotropía, y se explica por las configuraciones estructurales que medios particulados o geles pueden adoptar, las cuales varían progresivamente al ser incorporada energía al sistema. Un fluido tixotrópico puede recuperar el estado estructural original luego de cierto tiempo finito fijo, el cual varía según las características del fluido y/o la suspensión [Mewis y Wagner, 2009]. Fluidos en los que la viscosidad aparente aumenta en el tiempo son conocidos como rheopécticos, pero dicho fenómeno está mucho menos documentado [Chhabra, 2010]. Algunos modelos han sido planteados para fluidos que presentan estos estados transientes, caracterizados por medio del tiempo a exposición o como estados de energía asociados a la deformación total ([Ruckenstein y Mewis, 1973] [Phillips et al., 1992], [Quemada, 1998], [Larson, 2015]). En particular, [Quemada, 1998] consigue una caracterización apropiada de la tixotropía, dando cuenta del reareglo que partículas adquieren en la presencia de distintos campos de deformación: cuando las tasas de deformación son bajas tienden a generar estructuras, mientras que a tasas de deformaciones altas adquieren más bien un empaquetamiento óptimo (cúbico centrado en las caras en el caso de que fuesen esferas perfectas) [Quemada, 1998] [de Kruif et al., 1985].

En el caso de las suspensiones particuladas, un efecto aparentemente tixotrópico puede ser observado debido a la sedimentación en el aparato de medición, especialmente cuando se trabaja a concentraciones bajas [Ihle et al., 2013], a inestabilidades en el flujo por trabajar en condiciones inapropiadas (inestabilidad de Taylor-Couette [Taylor, 1923]), migración de partículas debido a tasas de deformación elevadas ([Leighton y Acrivos, 1987]), lo que puede llevar a conclusiones erróneas sobre el comportamiento de la pulpa.

Con respecto a los modelos disponibles, [Cheng y Evans, 1965] sugirieron relaciones empíricas para la viscosidad, basadas en la evolución de un parámetro λ , que da cuenta de la evolución estructural del sistema (estado de floculación, por ejemplo)

$$\tau = \eta(\lambda, \dot{\gamma}) \dot{\gamma}, \quad (2.11)$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = f(\lambda, \dot{\gamma}). \quad (2.12)$$

[Coussot et al., 2002] siguiendo las mismas ideas, expresa la viscosidad del fluido en función de λ , cuya dinámica está determinada por parámetros propios del material o del régimen de operación.

$$\eta = \eta_0 (1 + \lambda^n); \quad \frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{\theta} - \alpha \dot{\gamma} \lambda. \quad (2.13)$$

En la ecuación 2.13, el parámetro θ corresponde al tiempo característico de formación de agregados particulados [Roussel, 2006]. Tiene el mismo significado que el parámetro $\theta(\dot{\gamma})$ definido en [Quemada, 1998], dando cuenta de la razón entre los tiempos requeridos para alcanzar el equilibrio estructural. Es más, la ecuación 2.20 en la página 20 también sigue la forma 2.13, donde el parámetro estructural λ tiene relación con S . Más modelos para tixotropía son descritos a continuación, y representados en la figura 2.6 en la página siguiente.

1. Weltman (1943)

$$\tau = A - B \ln t, \quad (2.14)$$

donde τ es el esfuerzo de corte (a $\dot{\gamma}$ constante), t el tiempo y (A, B) constantes de ajuste positivas. De acuerdo a este modelo, el límite en tiempo infinito para el esfuerzo de fluencia es cero ($\tau \rightarrow 0$ si $t \rightarrow \infty$), sin importar la tasa de deformación $\dot{\gamma}$ impuesta, por lo que sólo es válido localmente y en tiempos finitos.

2. Hahn (1959)

$$\log(\tau - \tau_e) = P - at, \quad (2.15)$$

donde τ es el esfuerzo de corte (a $\dot{\gamma}$ constante), t el tiempo, τ_e el esfuerzo de corte en estado estacionario y (P, a) constantes de ajuste positivas.

3. Figoni & Shoemaker (1989)

$$\tau = \tau_e + (\tau_{max} - \tau_e) \exp(-kt), \quad (2.16)$$

donde τ es el esfuerzo de corte (a $\dot{\gamma}$ constante), t el tiempo, τ_{max} es el esfuerzo de corte máximo, $\tau_e < \tau_{max}$ el esfuerzo de corte en estado estacionario y a una constante de ajuste positiva.

4. Bird & Leider (1974)

$$\tau_{yx} = \tau_{yx} \left(1 + (b\dot{\gamma}t - 1) \exp\left(\frac{-t}{an\psi}\right) \right), \quad (2.17)$$

donde τ_{yx} es el esfuerzo de corte, $\dot{\gamma}$ la tasa de deformación aplicada, a y b parámetros ajustables, ψ una constante de tiempo y n un parámetro ley de potencia. La ecuación empírica reproduce satisfactoriamente el comportamiento temporal de diversas suspensiones [Bekkour et al., 2005].

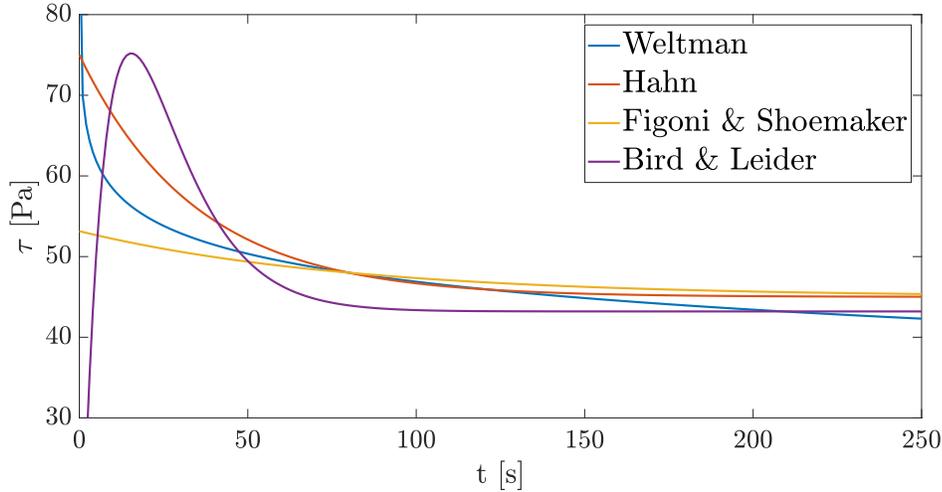


Figura 2.6: Modelos de tixotropía (τ vs t). Notar que todos los modelos dan cuenta de un arreglo estructural, caracterizado por esfuerzos que decrecen monótonamente en el tiempo. Muchas veces este efecto no es apreciable en las mediciones, dado que la escala del tiempo de equilibrio (exagerado en la figura, para facilitar la comprensión) es del orden del tiempo en que se estabilizan los efectos de la inercia del equipo.

2.4.4. Reología de suspensiones y mezclas hiperconcentradas

En el contexto de la gran minería chilena, las plantas de procesamiento de minerales procesan del orden de 100.000 toneladas por día. La escasez hídrica, ocasionada por el agotamiento de las fuentes naturales o el encarecimiento de su suministro, ha propiciado la transición a filosofías de operación más eficientes, que indirectamente han implicado el aumento en la concentración de las pulpas minerales.

A concentraciones lo suficientemente elevadas (el valor exacto depende ciertamente de la mineralogía de la pulpa) la suspensión de partículas sólidas en matriz newtoniana (agua) puede ser interpretada como un fluido no newtoniano equivalente. Diremos que una mezcla sólido-líquido es hiperconcentrada si la distancia d entre las partículas suspendidas (de radio a) es del orden de a . En general, una suspensión y el flujo de una mezcla sólido líquido pueden clasificarse según la concentración, la naturaleza de las interacciones químicas y las condiciones de flujo [Jeffrey y Acrivos, 1976] [Coussot y Meunier, 1996] [Quemada, 1998] [Coussot y Ancy, 1999], [Stickel y Powell, 2005] [Dörr et al., 2013] [Boger, 2000].

Por separado, suspensiones de partículas y fluidos no newtonianos están bien caracterizados, sin embargo algunos problemas de compatibilidad pueden aparecer al acoplarse. Definamos en primera instancia los modelos a considerar:

1. Maron-Pierce (1956)

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2}, \quad (2.18)$$

donde ϕ es la concentración volumétrica y ϕ_m la fracción de empaquetamiento máximo

2. Krieger-Dougherty (1959)

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m}, \quad (2.19)$$

donde ϕ es la concentración volumétrica, ϕ_m la fracción de empaquetamiento máximo y $[\eta]$ la viscosidad intrínseca de la suspensión, definida como la viscosidad adicional producto de la adición de la fase dispersa, en el límite disuelto. Dicha adición virtual, entendiendo la suspensión como un fluido equivalente, puede deberse a factores hidrodinámicos condicionados por la geometría de las partículas (como ha sido clásicamente referido), o bien interpretarse como el resultado de las interacciones partícula-partícula y partícula-fluido.

3. Quemada (1977)

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi_{eff}}{\phi_m}\right)^{-q}, \quad (2.20)$$

donde η_r es la viscosidad relativa de la suspensión, ϕ_{eff} la concentración volumétrica efectiva, ϕ_m la fracción de empaquetamiento máximo y $q \approx 2$ un índice deducido a partir de balances de energía.

4. Heymann (2002)

$$\tau_0 = \tau_0^* \left(\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2} - 1 \right), \quad (2.21)$$

donde τ_0 es el esfuerzo de fluencia, ϕ la concentración volumétrica, ϕ_m la concentración de empaquetamiento, y τ_0^* es solamente un parámetro de ajuste describiendo el esfuerzo de corte a concentración $\phi = (1 - \frac{1}{2}\sqrt{2})\phi_m$.

Para usar los modelos fundamentales de viscosidad de suspensión es necesario comprender sus alcances y contextualizar apropiadamente. La ecuación de Maron-Pierce (2.18) es puramente empírica, y fue tomada como base en el planteamiento de la ecuación de Heymann (2.21) para el esfuerzo de fluencia, quien manteniendo la estructura reemplaza directamente η_r por $\tau_{0,r} = \tau_0/\tau_0^*$, y agrega el término -1 para conciliar el límite disuelto con el comportamiento newtoniano de la matriz (es decir, $\tau_0(\phi = 0) = 0$) [Heymann et al., 2002]. Krieger & Dougherty [Krieger y Dougherty, 1959] plantearon un modelo semiempírico para la suspensión de esferas monodispersas en un fluido newtoniano de viscosidad conocida, y la dependencia en ϕ aparece como el resultado de una ecuación diferencial cinética.

Quemada, en un trabajo posterior, propuso una aproximación diferente [Quemada, 1998], planteando que suspensiones complejas, polidispersas y de partículas de forma variada, se pueden considerar como una suspensión unidades estructurales (SU) monodispersa, con forma aproximadamente esférica, cuyo radio efectivo depende de la tasa de deformación a la cual es sometida la suspensión. Así, para cada estado de cizalle, existirá un tamaño característico para la SU. Al ser las unidades estructurales esféricas, se pueden aplicar los modelos planteados para esferas perfectas, teniendo en consideración que la concentración volumétrica

efectiva puede verse alterada dado que hay líquido atrapado dentro de las estructuras de la SU,

$$\phi_{\text{eff}} = \frac{\phi}{\varphi}, \quad (2.22)$$

donde $0 < \varphi < 1$ es una medida de la compactación promedio del sistema. Para tener en cuenta la formación de estructuras, se puede suponer que existe una fracción de agregados elementales (*individual flocs* IF's) que, en función de la agitación del sistema, forman las SU en equilibrio dinámico. Por definición y simplicidad supondremos que las IF's no almacenan líquido en su interior, de modo tal que

$$\phi = \phi_{SU} + \phi_{IF}, \quad (2.23)$$

y en términos efectivos

$$\begin{aligned} \phi_{\text{eff}} &= \phi_{SU,\text{eff}} + \phi_{IF} \\ &= \left(\frac{\phi_{SU}}{\varphi\phi} + \frac{\phi_{IF}}{\phi} \right) \phi, \quad \text{notando que } \phi_{IF} = \phi - \phi_{SU}, \text{ y definiendo } S = \frac{\phi_{SU}}{\phi} \\ &= \left(1 + \underbrace{\left(\frac{1}{\varphi} - 1 \right)}_C S \right) \phi, \end{aligned}$$

donde S es la variable estructural que indica el nivel de construcción de la estructura en suspensión, siendo $S = 0$ el equivalente a estructura nula (solamente IF's), y $S = 1$ sólo SU. En virtud de la simplicidad, y al no conocer la ecuación que gobierna la cinética de agregación, tal como [Quemada, 1998] se supone una cinética de primer orden para la agregación de partículas:

$$\Delta S = \kappa_f(S_0 - S)\Delta t - \kappa_d(S - S_\infty)\Delta t, \quad (2.24)$$

cuya solución en aproximación continua está dada por 2.25:

$$S(t) = \frac{S_0 + \theta S_\infty}{1 + \theta} (1 - e^{-\kappa_f(1-\theta)t}) + S_i e^{-\kappa_f(1+\theta)t}, \quad (2.25)$$

donde $\theta = \theta(\dot{\Gamma}) = \frac{\kappa_d}{\kappa_f}$ es la razón de los tiempos de destrucción/formación, $\Gamma = t_c \dot{\gamma}$ (con t_c una escala de tiempo característica), y S_i el estado estructural inicial de la muestra. Una caracterización interesante es sin duda el estado estacionario, dado por la siguiente expresión:

$$S_{\text{eq}} = \frac{S_0 + \theta S_\infty}{1 + \theta}. \quad (2.26)$$

Suponiendo que el parámetro θ sigue una expresión tipo ley de potencia, $\theta = \Gamma^p = (t_c \dot{\gamma})^p$, evaluando la expresión estructural de ϕ_{eff} en S_{eq} , y reemplazando en la ecuación 2.20 en la página anterior resulta la ecuación

$$\eta = \eta_\infty \left(\frac{1 + (t_c \dot{\gamma})^p}{\chi(\phi) + (t_c \dot{\gamma})^p} \right)^q, \quad (2.27)$$

con $p \sim 1/2$, $q \sim 2$ y $\chi(\phi) = \frac{1-\phi/\phi_0}{1-\phi/\phi_\infty} = \pm \left(\frac{\eta_\infty}{\eta_0} \right)^{1/2}$ definido por [Quemada, 1998] como el índice reológico de la suspensión.

2.5. Interacciones eléctricas y fisicoquímicas: Teoría DLVO

Como será descrito en la sección 2.6.4 en la página 33, el impacto de las arcillas es transversal a las operaciones del procesamiento de minerales. A pesar de lo anterior, generalmente se hace referencia al comportamiento de las mismas en suspensión [Chryss y Forbes, 2017]. Cuando los minerales, principalmente las arcillas, se ven envueltos en un ambiente acuoso, se ven expuestos a diferentes fuerzas interpartícula que van más allá que las interacciones mecánicas o fluidodinámicas que partículas sin carga podrían tener, las cuales pueden tener un fuerte impacto en las propiedades macroscópicas del flujo. Estas fuerzas tienen relación con la naturaleza eléctrica y fisicoquímica de las especies arcillosas, y serán desglosadas a continuación.

La teoría DLVO fue desarrollada independientemente por Derjaguin & Landau (1941) y Verwey & Overbeek (1948), y plantea que la estabilidad de una suspensión de partículas coloidales suspendidas en un líquido polar se puede entender analizando la fuerza promedio total entre dos partículas, la cual es determinada como un balance entre las fuerzas atractivas y repulsivas. Originalmente la teoría consideraba que las fuerzas responsables de la atracción eran las de van der Waals y la heterocoagulación, mientras que las fuerzas repulsivas fueron atribuidas a la repulsión entre doble capas. La teoría fue extendida en etapas posteriores para incluir las fuerzas de atracción hidrofóbica y la repulsión estérica [Chryss y Forbes, 2017]. Así, el balance para la energía potencial interpartícula se expresa según la ecuación 2.28 [Lewis, 2000]:

$$V_{total} = V_{vdW} + V_{doble\ capa} + V_{est} + V_{estructural}. \quad (2.28)$$

La naturaleza de las fuerzas de atracción hidrofóbica está aún en discusión, y la repulsión estérica aparece junto con moléculas, o agregados, de gran tamaño, los cuales están fuera del foco de la tesis. El desglose completo de las contribuciones ha sido presentado por varios autores [Chryss y Forbes, 2017], [Tadros, 2007], [Lewis, 2000], [Zhou et al., 2001].

2.5.1. Fuerzas de van der Waals

Las fuerzas de van der Waals aparecen dada la interacción entre moléculas polarizables o moléculas y una superficie [Chryss y Forbes, 2017]. A pesar de estar presentes en todo rango de distancias, exhiben un comportamiento tipo ley de potencia, cuya fuerza depende de las propiedades dieléctricas de el coloide y el medio. Para partículas esféricas del mismo tamaño, la fuerza está dada por la expresión de Hamaker [Lewis, 2000]:

$$V_{vdW} = -\frac{A}{6} \left(\frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln \frac{s^2 - 4}{s^2} \right), \quad s = \frac{2a + h}{a}, \quad (2.29)$$

donde h es la mínima separación entre las superficies de las partículas, a el radio de la partícula y A la constante de Hamaker, la cual está dada por la expresión 2.30:

$$A = \pi^2 q^2 \beta, \quad (2.30)$$

donde q es el número de átomos o moléculas (o partículas) por unidad de volumen (ϕ en nuestro caso), y β la constante de dispersión de London [Tadros, 2007]. El valor de la constante de Hamaker depende del tipo de interacción que se esté estudiando, tomando típicamente valores entre $1.11 \cdot 10^{-20}$ y $3.90 \cdot 10^{-20}$ J [Gupta et al., 2011]. La expresión 2.29 en la página anterior se puede aproximar por la ecuación 2.31:

$$V_{vdW} = -\frac{aA}{12h}, \quad \Rightarrow F_{vdW} = -\frac{aA}{12h^2} \quad (2.31)$$

la cual es válida sólo cuando la distancia entre las partículas es pequeña ($h \ll a$) [Tadros, 2007] [Rhodes y Rhodes, 2008]. Dicha ecuación también fue planteada en [Zhou et al., 2001], con un posible error de signo (pues está indicada erróneamente para el caso $h \gg a$).

2.5.2. Doble capa

Cuando las partículas son inmersas en solución acuosa, pueden adquirir (y típicamente lo hacen) una fuerte carga eléctrica superficial, por varios mecanismos, por ejemplo, la existencia de átomos con potencialidad de formar enlaces no satisfecha [Chryss y Forbes, 2017][Rhodes y Rhodes, 2008]. La presencia de dichas cargas en la superficie causa que los iones en solución se re-distribuyan al rededor de la partícula mineral. Los contra iones cargados de forma opuesta forman una capa interna cercana a la superficie de la partícula, llamada la capa adsorbida. Otra capa, con menos concentración de iones y contra iones, forman el cascarón externo, conocidos como la capa difusiva. La concentración de contra-iones decrece al aumentar la distancia a la superficie de la partícula, hasta que se alcanza la concentración típica del fluido. El detalle de las capas y los potenciales asociados a ellas se puede ver en la Figura 2.7 en la página siguiente. Uno de los potenciales más referidos y usados para describir la estabilidad de la suspensión, debido a que la medición del potencial superficial es dificultosa por razones prácticas, es el potencial zeta ζ [Rhodes y Rhodes, 2008], el cual es el potencial de carga en el plano exterior de la capa adsorbida [Chryss y Forbes, 2017]. El grosor de la doble capa está dado por la longitud de Debye κ^{-1} y es una función fuerte de la fuerza iónica del medio acuoso I :

$$\kappa^{-1} \propto \frac{1}{\sqrt{I}}. \quad (2.32)$$

Dotando la fuerza iónica de un modelo, la relación 2.32 se puede plantear como:

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon kT}{e^2 \sum n_i z_i^2} \right)^{1/2}, \quad (2.33)$$

donde ε y ε_0 representan respectivamente la constante dieléctrica de la solución circundante y la permisividad del vacío, k es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, e la carga del electrón, n_i la concentración en número del ión i , y z_i su valencia [Zhou et al., 2001] [Lewis, 2000]. La repulsión puede variar significativamente dependiendo de la concentración de electrolito en la solución. Cuando dos partículas similarmente cargadas se ponen juntas, las doble capas alrededor se comienzan a superponer, causando que la concentración de iones entre las dos superficies sea mayor que la de la solución circundante. El decrecimiento en

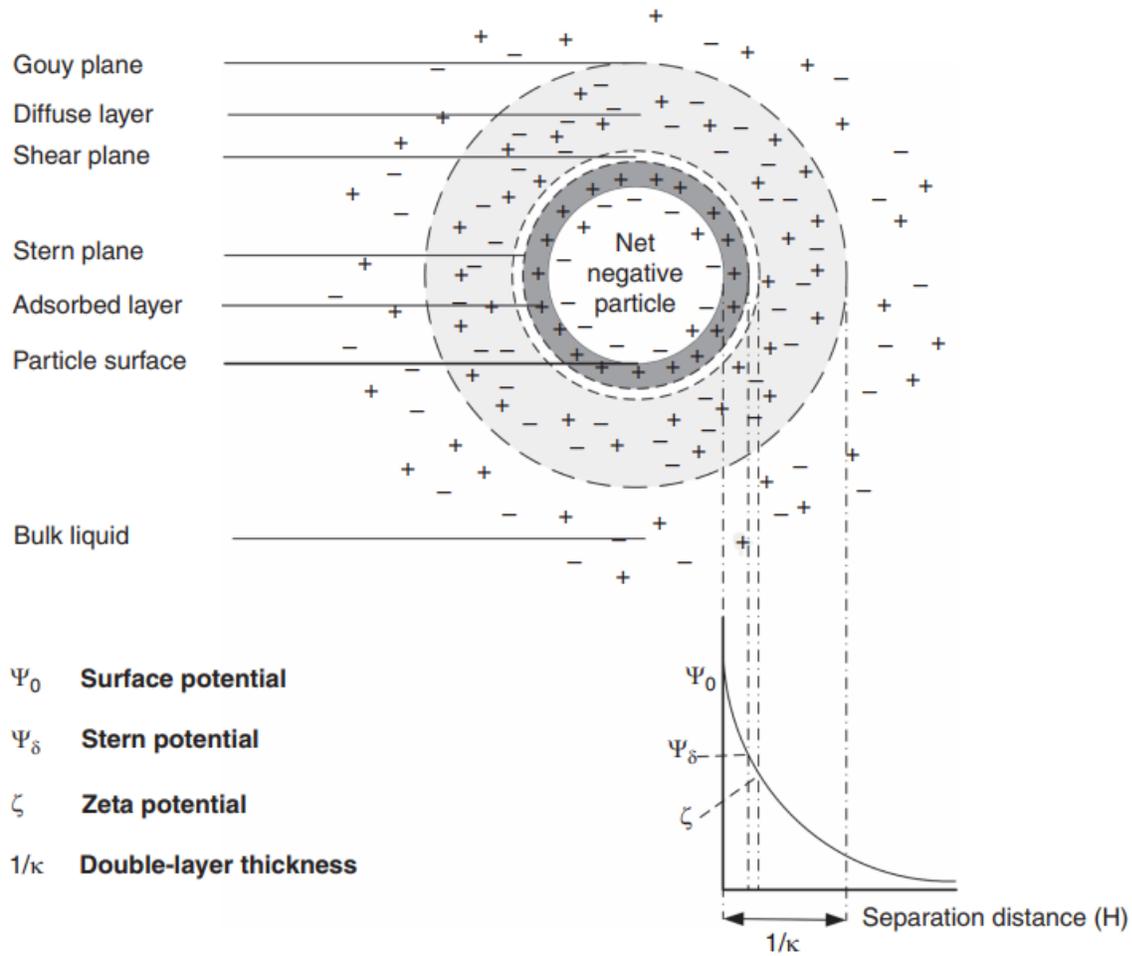


Figura 2.7: Modelo teórico de doble capa. El potencial de superficie ψ_0 en general resulta imposible de medir, por lo que se utiliza el potencial ζ en su lugar (directamente o por medio de correlaciones). A pesar de representar fielmente la estabilidad de la suspensión, el potencial ζ acopla propiedades de la partícula con las del medio y del flujo. Extraído de [Chryss y Forbes, 2017].

la entropía y el incremento de la presión osmótica resultan en la repulsión entre partículas, expresada en términos potenciales por [Lewis, 2000]

$$V_{\text{doble capa}} = 2\pi a \varepsilon_0 \varepsilon \zeta^2 \ln(1 + e^{-\kappa h}), \quad \kappa a > 10 \quad (2.34)$$

y en términos de fuerza como

$$F_{\text{doble capa}} = -\frac{\partial V}{\partial h} = \frac{2\pi a \varepsilon_0 \varepsilon \kappa \zeta^2 e^{-\kappa h}}{1 + e^{-\kappa h}}, \quad \kappa a > 10 \quad (2.35)$$

[Chryss y Forbes, 2017], [Zhou et al., 2001]. Para el caso $\kappa a < 5$, la expresión del potencial está dada por [Lewis, 2000]

$$V_{\text{doble capa}} = 2\pi a \varepsilon_0 \varepsilon \zeta^2 e^{-\kappa h}. \quad (2.36)$$

2.5.3. Repulsión estérica

Interacciones estéricas ocurren cuando las partículas se aproximan unas a otras a distancias menores al doble del espesor de la capa adsorbida a sus superficies (δ) [Lewis, 2000]. Se distinguen dos zonas: El dominio de interpenetración ($\delta < h < 2\delta$) y el dominio de interpenetración y compresión ($h < \delta$). En el primer dominio, el potencial V_{est} debido a la mezcla está dado por la ecuación 2.37

$$V_{\text{est,mix}} = \frac{32\pi a k_b T \bar{\Phi}_2^a (0.5 - \chi)}{2\nu_1 \delta^4} \left(\delta - \frac{h}{2} \right)^6, \quad (2.37)$$

donde $\bar{\Phi}_2^a$ es la fracción promedio en volumen de segmentos en la capa adsorbida (generalmente tomado constante igual a 0.37 [Lewis, 2000]), χ el parámetro de Flory-Huggins (una medida de la calidad del solvente), ν_1 volumen molar de solvente, y h separación interpartícula. Cuando las separaciones son menores ($h < \delta$), las interacciones elásticas dominan y el potencial es la suma de dos componentes, expresados por las ecuaciones

$$V_{\text{est,mix}} = \frac{4\pi a \delta^2 k_b T \bar{\Phi}_2^a (0.5 - \chi)}{\nu_1} \left(\frac{h}{2\delta} - \frac{1}{4} - \ln \frac{h}{\delta} \right), \quad (2.38)$$

$$V_{\text{est,el}} = \frac{2\pi a \delta^2 k_b T \bar{\Phi}_2^a \rho_2}{M_2^a} \left\{ \frac{h}{\delta} \ln \left[\frac{h}{\delta} \left(\frac{3 - h/\delta}{2} \right)^2 \right] - 6 \ln \left(\frac{3 - h/\delta}{2} \right)^2 + 3 \left(1 - \frac{h}{\delta} \right) \right\}, \quad (2.39)$$

donde ρ_2 y M_2^a son la densidad y peso molecular de las especies adsorbidas, respectivamente.

2.5.4. Contribución estructural

Las fuerzas de agotamiento se producen entre partículas coloidales grandes suspendidas en una solución de especies no cohesivas, más pequeñas (por ejemplo, polímeros, polielectrolitos

o partículas coloidales finas). Dichas especies, conocidas como agotadores, pueden promover la floculación o estabilización de partículas coloidales primarias. El agotamiento denota la existencia de un gradiente de concentración negativo de agotador cerca de las superficies de partículas primarias. La concentración de especies agotadoras rígidas disminuye en las superficies de partículas desnudas y aumenta a su valor de solución global a cierta distancia de estas superficies. Esta distancia, conocida como espesor de la capa de agotamiento, es del orden del diámetro de agotamiento. Pruebas teóricas y recientes y experimental han revelado que la fuerza de agotamiento tiene el mismo origen y forma que las fuerzas estructurales (de solvatación) [Lewis, 2000].

2.5.5. Potencial zeta ζ : Definición y medición

Muchas de las propiedades importantes de los sistemas coloidales están determinadas directa o indirectamente por la carga eléctrica (o potencial) de las partículas. La distribución de potencial en sí misma determina la energía de interacción entre las partículas, pudiendo ser empleada entonces para caracterizar la estabilidad de la suspensión, su tendencia hacia la coagulación y otros aspectos del flujo. El origen de las diferencias de potencial es el siguiente: Cuando se ponen en contacto dos fases, en general, se desarrolla una diferencia de potencial entre ellas. Si una de las fases es un líquido polar, como el agua, sus moléculas tenderán a orientarse en una dirección particular en la interfaz, generando una diferencia de potencial. La disposición de las cargas (positivas) en la superficie de la fase sólida y las cargas negativas en la fase líquida se conoce como la doble capa eléctrica en la interfaz. El potencial zeta (ζ) se define como el promedio del potencial eléctrico en el plano de deslizamiento (cizalle) de la doble capa. Cuando se induce que una de estas fases se mueva tangencialmente respecto de la segunda fase, se observan varios fenómenos que se agrupan bajo el título de efectos electrocinéticos. Hay cuatro efectos distintos dependiendo de la forma en que se induce el movimiento, y por consiguiente cuatro maneras distintas de caracterizar el potencial ζ de la suspensión: electroforesis, electro-osmosis, *streaming potential* y potencial de sedimentación [Hunter, 1981]:

- *Electroforesis*: Suponiendo fases sólida y líquido, se puede inducir que las partículas se muevan al aplicar un campo eléctrico sobre el sistema. La medición de la velocidad de las partículas bajo un campo externo (conocido) proporciona información sobre su carga eléctrica neta, o su potencial de superficie con respecto al fluido circundante.
- *Electro-osmosis*: Caso contrario a la electroforesis es la electro-osmosis: el sólido permanece en reposo, mientras el líquido se mueve respuesta a un campo eléctrico. Esto es posible cuando el sólido tiene la forma de un capilar o un tapón poroso que se llena con el líquido. El campo aplicado actúa sobre las cargas (generalmente iones) en el líquido, y a medida que se mueven en respuesta al campo, arrastran el líquido con ellas. La medición de la velocidad del líquido, o el volumen de líquido transportado por unidad de flujo de corriente, brinda información sobre la carga superficial neta o el potencial eléctrico en la vecindad de la pared.
- *Streaming potential*: En lugar de aplicar un campo eléctrico para hacer que el líquido se mueva a través de un tapón capilar o poroso, se puede forzar el líquido a través de un gradiente de presión. Las cargas en exceso cerca de la pared son transportadas por

el líquido y su acumulación aguas abajo causa la acumulación de un campo eléctrico que impulsa una corriente eléctrica hacia atrás (por conducción iónica a través del líquido) en contra de la dirección del flujo de líquido. Se establece rápidamente un estado estable, y la diferencia de potencial medida a través del capilar o el enchufe se denomina *streaming potential*.

- *Potencial de sedimentación*: Cuando las partículas coloidales cargadas se dejan sedimentar (o elevarse, si tienen boyancia positiva) a través de un fluido por gravedad o en un campo centrífugo, se genera una diferencia de potencial; Este es el potencial de sedimentación. Como cada partícula suele estar rodeada por una atmósfera de equilibrio de carga opuesta, se podría esperar que este movimiento no conduzca a una diferencia potencial. Sin embargo, a medida que se mueve, la partícula deja atrás su atmósfera y una nueva se establece continuamente por un flujo de carga en un lado y fuera del otro. Las partículas negativas establecen un campo que es negativo en la dirección de su movimiento y el estado estable se establece mediante un flujo de retorno de iones positivos.

En el contexto minero-metalúrgico, el potencial ζ es de vital importancia para la caracterización de la estabilidad de las suspensiones, así como para el control de la operación de flotación de minerales [Hunter, 1981]. Detalles sobre la metodología de caracterización empleada en la presente investigación serán presentados en la sección 3.2.1 en la página 42.

A pesar de su popularidad, existen algunos problemas asociados a la naturaleza misma del potencial zeta ζ . Al ser medido en un plano que no es el superficial, no corresponde a una propiedad de la partícula, sino que está acoplado al flujo y la configuración de la suspensión. Luego, el potencial zeta se verá afectado por la concentración de sólidos, interacciones entre distintas especies minerales (que además pueden presentar cargas heterogéneas y pH dependientes [Lagaly y Ziesmer, 2003]) y condiciones fluidodinámicas [Kaszuba et al., 2010].

2.5.6. Interacciones iónicas y capacidad de intercambio de cationes

Todos los materiales, cuando son inmersos en una solución acuosa, tendrán algún tipo de afinidad por cationes [Wells et al., 2017]. El número de cationes que se adhieren al material, mientras está en solución, es una medida de la componente negativa de la carga superficial del mismo. Cuando existe un gradiente de concentración lo suficientemente pronunciado, los cationes que están adheridos a la superficie del mineral pueden ser intercambiados. La capacidad de intercambio de cationes CEC (*Cation Exchange Capacity*) es entonces una medida de cuán pronunciada es dicha tendencia, expresada en centimoles de cargas positivas (cmolc+) por kilo de muestra, o bien un análogo (no SI) de miliequivalentes (meq) por 100 gramos. La capacidad de intercambio de cationes puede cambiar considerablemente dependiendo de la especie mineral, como se muestra en la tabla 2.1 en la página siguiente [Raven y Self, 2017]. Es importante notar que las arcillas pueden entonces alterar el medio en término de concentración de electrolitos, lo que afecta significativamente la estabilidad de la suspensión (en término de lo expresado en la sección 2.5.2 en la página 23) y por consiguiente sus propiedades físicas y reológicas [Zhou et al., 1999].

Tabla 2.1: Capacidad de intercambio de cationes (CEC) para arcillas típicas, adaptada de [Raven y Self, 2017] y [Osman y Suter, 2000].

Míneral	CEC [cMol _c ⁺ kg ⁻¹]	Área superficial [m ² g ⁻¹]
Talco	0–2	1–10
Caolinita	3–15	5–20
Clorita	10–40	0–5
Illita	20–40	50–200
Montmorillonita	80–150	30–130
Vermiculita	100–150	20–50
Muscovita	<10	0.47 nm ² (por carga)

2.6. Arcillas

Las arcillas son filosilicatos de geometrías generalmente planares y de tamaño coloidal, es decir, con al menos una de sus dimensiones en el rango $10^{-3} - 1 \mu\text{m}$ [Lewis, 2000]. Se distinguen entre otros materiales coloidales por su forma, altamente asimétrica y muchas veces irregular, por la alta variabilidad en su distribución de tamaños, las particulares propiedades fisicoquímicas de su superficie (cargas eléctricas permanentes en las caras y pH-dependientes en los bordes), su alta capacidad para intercambiar cationes e hidratarse. Además las arcillas tienen la habilidad de agregarse para estructuras (y “desarticularse”) selectivamente en procesos coagulación o floculación [Lagaly y Ziesmer, 2003], pudiendo presentar diferentes modos de agregación para las distintas fracciones de tamaño de una misma especie arcillosa [Konovalova et al., 2014]. Dependiendo del tipo de arcilla, la estructura y forma relativa de sus capas, la relación lado-cara y otros atributos estructurales y fisicoquímicos, sus propiedades y el impacto que pueden tener en el procesamiento de minerales varían.

La estructura atómica de minerales arcillosos consta de dos unidades básicas, una lámina octaédrica (O) y una lámina tetraédrica (T). La primera está compuesta de oxígenos y grupos hidroxilo en empaque compacto, donde los átomos de aluminio, hierro y magnesio están dispuestos en coordinación octaédrica. Cuando el aluminio (Al^{3+}) es el catión presente en la lámina octaédrica, solo dos tercios de las posibles posiciones son llenadas (para poder mantener la neutralidad de carga). Cuando solo dos tercios de las posiciones están llenas, el mineral se dice di-octaédrico. Cuando el magnesio (Mg^{2+}) es el catión dominante, todas las posiciones están llenas para balancear la estructura y el mineral se dice tri-octaédrico [Murray, 2006b]. La segunda unidad básica es la lámina tetraédrica de sílice, en la cual el átomo de silicio equidista de cuatro oxígenos (o grupos hidroxilo) en un arreglo tetraédrico. Estos tetraedros se organizan en arreglos hexagonales que teselan el plano, formando así la lámina. La lámina tetraédrica de sílice y los octaedros se juntan uniendo los oxígenos (u hidroxilos) apicales para formar las llamadas arcillas 1:1 (como la caolinita), o 2:1 (como la montmorillonita). Las arcillas más comunes presentes en los minerales de ganga asociados a la ocurrencia de cobre en pórfidos, oro y otros metales de valor, son la caolinita y la bentonita [Wells et al., 2017]. Ellas tienen diferentes estructuras, y afectan la reología de la pulpa de diferentes formas [Zhang y Peng, 2015].

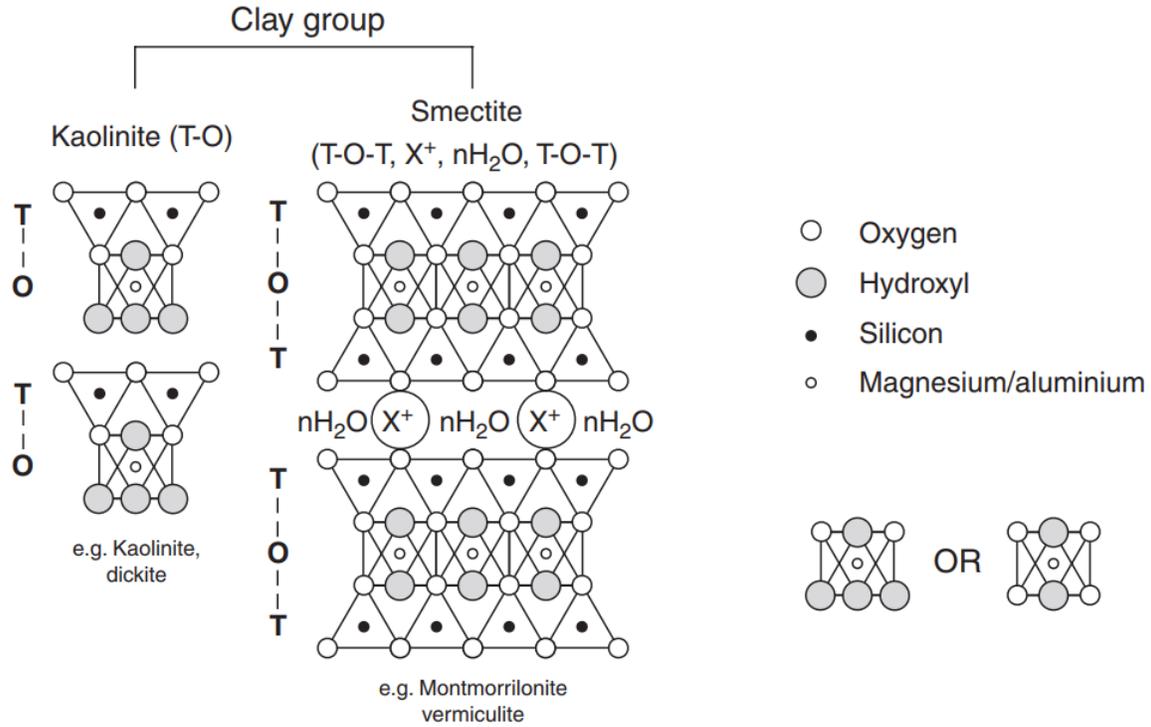


Figura 2.8: Arcillas: Montmorillonita (derecha) y caolinita (izquierda), extraído de [Gräfe et al., 2017b].

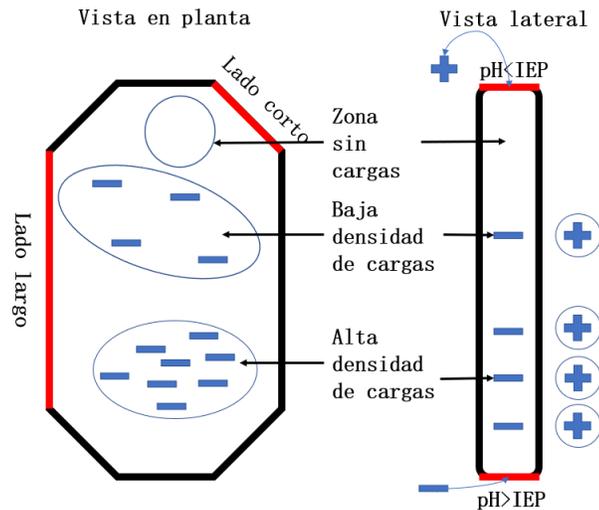


Figura 2.9: Esquema carga pH-dependiente arcillas, re-dibujado de [Wu y Adachi, 2016]. Se entenderá que la regularidad planteada en la figura es sólo en virtud de la demostración, teniendo en cuenta que la forma real de las láminas puede presentar asimetría y variabilidad fuerte. La sigla IEP hace alusión al punto isoeléctrico lado-cara, que varía según el tipo de arcilla y sus propiedades morfológicas. Para la caolinita, como escala de referencia, se ha reportado un pH de transición del orden de 5.8 [Kretzschmar et al., 1998].

2.6.1. Caolinita

La caolinita es una arcilla de tipo 1:1, es decir, se forma por la combinación de una lámina O con una T para formar una unidad en la cual la punta de los tetraedros de sílice están unidos con la lámina octaédrica [Murray, 2006b]. Todos los oxígenos apicales de los tetraedros de sílice apuntan en la misma dirección, de forma tal que los oxígenos (o hidroxilos, que pueden estar presentes para balancear las cargas) están compartidos por los átomos de silicio en la lámina T, y con el aluminio de la lámina O. Su fórmula estructural es $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, y su composición química teórica es SiO_2 , 46.54 %; Al_2O_3 , 39.50 %; y H_2O , 13.96 %. La caolinita es la arcilla principal del grupo del caolín, diferenciándose del resto de los integrantes del grupo por la forma en que las láminas unitarias son apiladas una sobre otra. El grosor de cada lámina unitaria es 7.13 Å. Hay muy poca sustitución de los elementos estructurales (aluminio o silicio) por otros elementos, y por lo mismo la capacidad de intercambio de cationes es reducida en comparación con otro tipo de arcillas, estando típicamente entre 1 a 5 meq/100g, o 3-15 $[\text{cMol}_c^+ \text{kg}^{-1}]$ (ver tabla 2.1 en la página 28). Lo anterior explica la baja absorción, adsorción y reactividad química que la caolinita exhibe [Murray, 2006b] [Kau et al., 1998]. Es importante destacar que no se hincha al hidratarse.

Morfológicamente, la caolinita puede presentarse como láminas pseudo hexagonales bien definidas, unidades de varias láminas apiladas o cristales más alargados de forma vermicular (ver figura 2.10). Varios autores han estudiado la variación en las propiedades reológicas de diferentes suspensiones de caolinita, relacionándolas con las propiedades físicas de superficie, el grado de cristalización y la carga instantánea de los bordes de las láminas, las cuales son pH-dependientes (ver Figura 2.9 en la página anterior) [Du et al., 2010], [Teh et al., 2009]. Como procedimiento general para evaluar la reología de suspensiones de caolinita, se busca estandarizar el pH a 7 por adición de reactivos básicos, y se mide la viscosidad aparente a C_p 70 % [Murray, 2006a]. Otra propiedad importante de la caolinita, en el contexto de la conminución, es que es suave y no abrasiva, con una dureza típica de 1.5 en la escala de Mohs [Murray, 2006b].

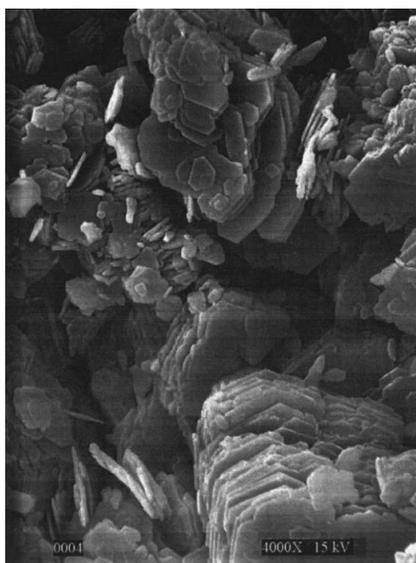


Figura 2.10: Caolinita, microscopia electrónica de barrido, extraído de [Murray, 2006b].

2.6.2. Montmorillonita

La montmorillonita, componente determinante en la bentonita, es la arcilla más abundante de tipo 2:1 (grupo de la esmectita), es decir, está compuesta de dos láminas T (tetraedros de sílice) con una lámina octaédrica central. Como los cationes y moléculas de agua ocupan el espacio entre las láminas es una arcilla que puede hincharse, tomando hasta 10 veces su peso e incrementando hasta 20 veces su volumen ([Norrish, 1954]). Su fórmula estructural es $(\text{OH})_4\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}\cdot\text{NH}_2\text{O}$ (entre las láminas) y la composición teórica es SiO_2 , 66.7%; Al_2O_3 , 28.3%; y H_2O , 5%. No obstante, en las montmorillonitas hay un porcentaje considerable de sustituciones en la lámina octaédrica (e incluso algunas en la lámina tetraédrica), siendo en la primera reemplazado el Fe^{3+} , Fe^{2+} , y Mg^{2+} por Al^{3+} , y (eventualmente) en la segunda el Si^{4+} por Al^{3+} , creando en ambos casos deficiencias de carga. Morfológicamente, las montmorillonitas tienen forma de hojuelas (ver figura 2.11), cuyo tamaño depende directamente de la hidratación y los cationes que permiten la neutralidad de carga. Dentro de las montmorillonitas, la más común es la montmorillonita cálcica, que es aquella en la que la deficiencia de cargas es balanceada por la incorporación de cationes Ca^{2+} y agua. El espaciado basal de la montmorillonita 14.2 Å, teniendo 2 láminas de agua en la posición 2:1. La montmorillonita sódica (que utiliza cationes Na^+ para la neutralidad de cargas) tiene un espaciado de 12.2 Å y sólo una capa de agua en posición 2:1. Las montmorillonitas en general, y especialmente la sódica, tienen una alta capacidad de intercambio de cationes (ver tabla 2.1 en la página 28). Las suspensiones de montmorillonita exhiben tensiones de fluencias relevantes incluso a concentraciones bajas, dada su alta capacidad de absorber agua e intercambiar cationes, su alta área superficial y coagular ([Goh et al., 2011]). Comparada con la caolinita, su mayor área específica de superficie y mayor razón de aspecto hace que la montmorillonita tenga un impacto más fuerte en la viscosidad de las suspensiones ([Zhang y Peng, 2015], [Luckham y Rossi, 1999]).

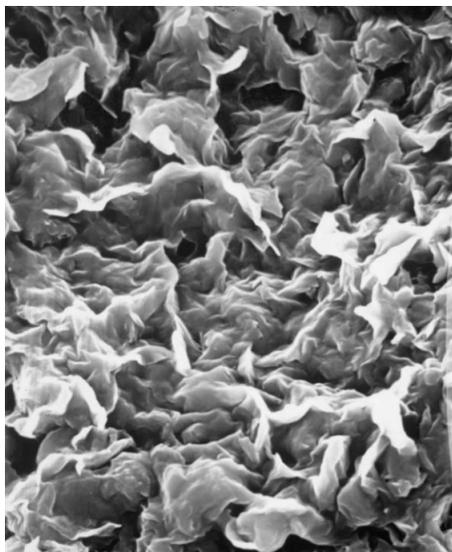


Figura 2.11: Montmorillonita, microscopia electrónica de barrido, extraído de [Murray, 2006b].

2.6.3. Abundancia en yacimientos de cobre

La ocurrencia de arcillas y agregados arcillosos en depósitos porfídicos epitermales es más bien compleja, dada por la superposición y el reemplazo de minerales arcillosos a diferentes etapas asociadas a las diferentes condiciones ambientales, propias de la evolución de la actividad hidrotermal [Wells et al., 2017]. Como consecuencia, es posible encontrar asociaciones arcillosas coexistiendo, formadas bajo diferentes condiciones. Caolinita, illita y esmectita son las especies arcillosas más comunes presentes en los pórfidos cupríferos. Dentro del grupo de la esmectita, la Montmorillonita es la más abundante. Una esquematización de la estructura de estos filosilicatos está presentado en la Figura 2.8 en la página 29.

Con respecto a los yacimientos chilenos, la presencia de arcillas ha sido reportada en el mineral ROM de distintas faenas desde hace más de 20 años [Bulatovic et al., 1999]. La composición arcillosa y su variabilidad operación a operación, o incluso en distintas zonas de un mismo yacimiento, es alta. La tabla 2.2 muestra las composiciones arcillosas de la alimentación a la concentradora con datos de hace 20 años, que podrían ya no ser válidos por la evolución misma del plan minero hacia zonas con distinta composición, o bien por que las técnicas disponibles en ese momento para la caracterización de arcillas no eran lo suficientemente robustas para conseguir una identificación apropiada. En la Figura 2.12 en la página siguiente se ve el contenido total de arcilla alimentado a plantas concentradoras chilenas, actualizado al 2013.

Tabla 2.2: Tendencias históricas (20 años atrás) arcillas en operaciones chilenas ([Bulatovic et al., 1999]).

Yacimiento	Origen	Tipo de roca	Tipo y cantidad de arcilla
Escondida	Chile	Pórfido/Andesita	Caolinita (12 %) Illita (18 %)
Disputada	Chile	Pórfido/Cuarzo	Montmorillonita (10 %) Illita (4 %)
Mansa Mina	Chile	Andesita/Cuarzo	Caolinita (8 %) Illita (4 %)
Escondida	Chile	Andesita	Montmorillonita (4 %) Brammollita (2 %)

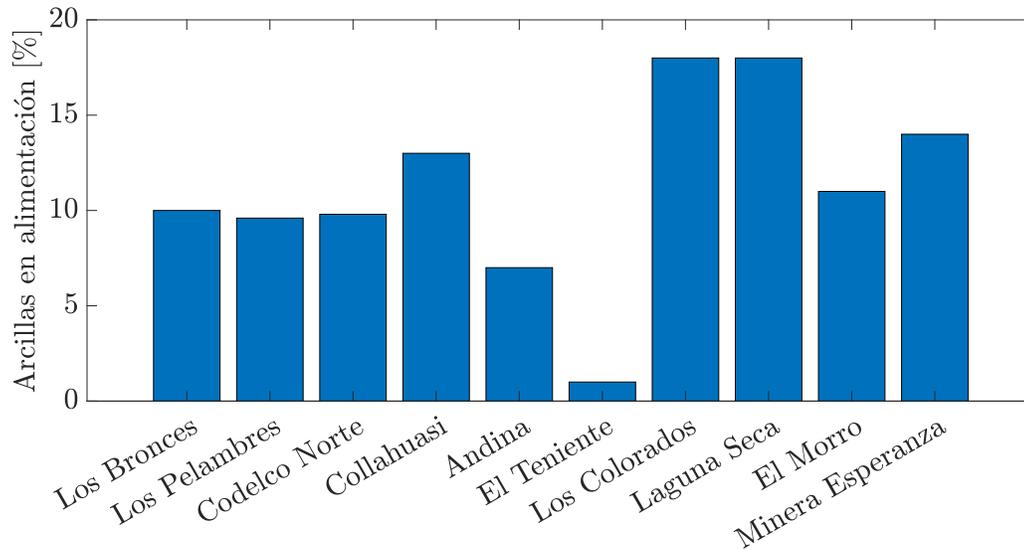


Figura 2.12: Tendencias actuales presencia de arcillas en faenas chilenas, extraído de [Ortega Moraga, 2018]. La gran variabilidad en composición y tipo de arcilla para cada yacimiento destaca la necesidad de entender, por separado, el efecto que cada arcilla particular tiene sobre las diferentes etapas de la cadena de valor.

2.6.4. Problemas operacionales inducidos por arcillas

Junto con el desarrollo de la tecnología necesaria para el beneficio y concentración de minerales más complejos, y asociada a la mineralogía de los yacimientos, se ha reportado la presencia de arcillas, la que ha implicado diversos problemas operacionales que han sido reportados en todas las operaciones unitarias que constituyen la cadena de valor [Connelly, 2011] [Lim, 2011] [Gräfe et al., 2017a] [Lagos et al., 2018] [Northey et al., 2014]. Dichos problemas pueden variar desde contratiempos triviales, como la necesidad de limpiar la maquinaria más a menudo, hasta problemas que pueden incluso comprometer la seguridad de la operación [Gräfe et al., 2017b]. El impacto negativo es transversal a la operación, y tienen efectos apreciables en diferentes escalas temporales, incluso luego de la clausura de la mina. [Gräfe et al., 2017b]. Los problemas más usuales se presentan a continuación:

1. Supresión ineficiente polvos mina, además de equipamiento extra destinado a la mantención e integridad de ductos de ventilación [Cecala et al., 2012].
2. Minerales arcillosos tienden a obstruir harneros y chutes incluso en presencia de humedades bajas [Cecala et al., 2012], además de adherirse a correas, bajar la capacidad de bombeo y la eficiencia de conminución [Ndlovu et al., 2013][Tangsathitkulchai, 2003].
3. Disminución de la capacidad de procesamiento en conminución, ya sea por que la presencia de arcilla requiere trabajar a densidades más bajas (y por ende, tratando menos tonelaje sólido) [Tangsathitkulchai, 2003] o por el efecto que tienen sobre la densidad de la pulpa a medida que se laminan [Shi y Napier-Munn, 2002].
4. Modificaciones en la reología de las pulpas minerales en diferentes etapas de la cadena de valor [Cruz y Peng, 2016] [Goh et al., 2011] [Luckham y Rossi, 1999] [Teh et al., 2009] [Zhang y Peng, 2015]. Se ha demostrado además que diferentes especies arcillosas

impactan de diferentes formas el proceso, de modo que las correcciones a la operación deben ser en función de la mineralogía observada [Ndlovu et al., 2013] [Merrill et al., 2017].

5. Flotación de sulfuros: detrimento de la estabilidad de burbujas (y por consiguiente el funcionamiento general) [Farrokhpay y Bradshaw, 2012], alterando la reología de la pulpa (y por consiguiente, la fluidodinámica del sistema) [Basnayaka et al., 2017], variabilidad de efectos según mineralogía constituyente y sus interacciones con los iones en suspensión [Wang et al., 2015] [Wang et al., 2016].
6. Estabilidad de relaves, debido a las modificaciones en la reología y a las ineficiencias en las etapas de separación sólido-líquido [Boger, 2009] [Wang et al., 2014] [Chryss, 2017].
7. Separación sólido-líquido ineficiente en etapas de espesamiento, sedimentación y filtrado, debido a sobrenadantes turbios, sobreconsumo de reactivo o floculación inespecífica [Boger, 2000] [McFarlane et al., 2005] [Fawell, 2017].
8. Daño en equipos de fundición al procesar concentrados arcillosos, debido a la corrosión de ladrillos refractarios [Ossandón, 2018] [Malfiet et al., 2014].
9. Estabilidad y permeabilidad baja de las pilas de lixiviación en procesos biohidrometalúrgicos [Tremolada et al., 2010] [Sarcheshmehpour et al., 2009].

A pesar de la evidente importancia que el tema posee, ni siquiera el 1% de las investigaciones publicadas desde 1900 está directamente asociada a la minería, hidrometalurgia, y/o procesamiento de minerales, es decir, a la cadena de valor del procesamiento de los mismos [Gräfe et al., 2017b].

2.7. Agua de mar e interacción con arcillas

Químicamente, el agua de mar está compuesta por 11 iones mayores, definidos como aquellos cuya concentración es mayor a 1 ppm. No obstante, Na y Cl representan al menos el 86% en masa del contenido de sales. El orden de los otros cationes es $Mg^{+2} > Ca^{2+} > K^+ > Sr^{2+}$. El anión Cl^- es aproximadamente la suma de los cationes. Los otros aniones presentes (SO_4^{2-} , HCO_3^- , Br^- , F^-) son mucho menos significativos en el balance de cargas del océano [Murray, 2004]. La concentración de los iones principales es más o menos uniforme en el océano, pudiendo presentarse excepciones locales asociadas a estuarios, salmueras por evaporación, aguas con baja-nula presencia de oxígeno, plumas hidrotermales. Aquellos cuya proporción relativa no varía se dicen conservativos, y lo son Na^+ , Cl^- , K^+ , SO_4^{2-} , Br^- , B^{+3} y F^- . La composición del agua de mar es muy diferente a la continental, como se puede apreciar en la tabla 2.3 en la página siguiente. La mayor diferencia es que el HCO_3^- es el principal anión en el agua continental, cuya concentración es mucho mayor que la del ión cloruro en el agua de mar. Con respecto a los cationes, el principal en agua continental es el Ca^{2+} , seguido por Na^+ , Mg^{2+} y K^+ [Langmuir, 1997].

Muchas de las etapas de separación se sustentan en propiedades físicas del mineral, las cuales son susceptibles de ser alteradas por el medio. En particular, la interacción entre las arcillas y los cationes en solución puede generar problemas en las etapas de flotación y separación sólido líquido (entre otras, como fue mencionado en la sección 2.6.4 en la página anterior),

por lo que el uso de agua de mar debe ser cuidadosamente estudiado para cada operación en particular [Ndlovu et al., 2011]. En el caso de Chile, dos alternativas de uso de agua de mar han sido probadas con éxito (en operaciones independientes): agua completamente desalinizada (Escondida, Los Pelambres, Codelco Norte RT, Quebrada Blanca Hipógeno, Spence, El Espino, Centinela), o agua de mar directa (Las Luces, Centinela, Sierra Gorda, Antucoya) [Cisternas y Gálvez, 2018]. Una tercera alternativa, agua de mar parcialmente desalinizada, no ha sido evaluada para el uso nacional. Dicha alternativa contempla la remoción de iones específicos para prevenir complicaciones operacionales debidas a su presencia. Como

Tabla 2.3: Análisis químico del agua de mar y el agua de río promedio. *: Extraído de [Langmuir, 1997], y **: Extraído de [Cisternas y Moreno, 2014].

Especie	Concentración promedio agua de río [mg/L] *	Agua de mar [mg/kg] **	Razón concentración agua de mar - agua de río
Ca ²⁺	15	416	28.7 veces
Mg ²⁺	4.1	1295	326.9 veces
Na ⁺	6.3	10752	1766.4 veces
K ⁺	2.3	390	175.5 veces
HCO ₃ ⁻	60	145	2.5 veces
Cl ⁻	7.8	19345	2566.9 veces
SO ₄ ²⁻	11	2701	254.1 veces
SiO ₂	13.1	6.4*	0.49 veces
Fe	0.67	0.003*	0.004 veces
Al ³⁺	0.07	0.001*	0.014 veces
Br ⁻	—	66	— veces
BO ₃ ³⁻	—	27	— veces
Sr ²⁺	—	13	— veces
F ⁻	—	1	— veces
Sólidos totales disueltos	120	34500*	288 veces

fue presentado en la sección 2.3.3 en la página 12, la disponibilidad limitada de agua fresca impone una restricción no flexible que ha incentivado a la industria evaluar diferentes nuevas alternativas, como desalinizar agua de mar o usarla directamente en sus procesos, pues los costos asociados a la primera alternativa muchas veces resultan ser prohibitivos [Quezada et al., 2017] [Wang y Peng, 2014]. A pesar de que algunas faenas ya han implementado agua de mar en sus procesos [Cochilco, 2018c], y el consumo proyectado al 2028 sea considerablemente mayor [Cochilco, 2017a], el conocimiento del impacto que las interacciones entre los iones del agua salina y las especies minerales finas, principalmente las arcillas, puedan tener sobre el comportamiento reológico y la fisicoquímica de superficie de las pulpas minerales es limitado. Se ha reportado que en la flotación de carbón las arcillas tienen un efecto sinérgico con el agua de mar: Las elevadas concentraciones de iones salinos favorecieron la formación de agregados arcillosos, alterando las propiedades de la espuma y la recuperación de carbón grueso por flotación, implicando que podrían tener efectos beneficiosos en ciertos escenarios

en dicho proceso [Wang y Peng, 2014]. En el caso de la flotación de cobre, por ejemplo, el efecto de diferentes arcillas es distinto [Wang et al., 2015] sin considerar el caso de flotación con agua de mar. En el marco de la separación sólido-líquido, [Quezada et al., 2017] estudia el comportamiento reológico de suspensiones de flóculos de sílice en presencia de altas concentraciones de iones monovalentes, concluyendo que es beneficiosa una mayor presencia de iones destructores de estructuras (según la serie de Hofmeister), conseguida mediante la remoción selectiva de los iones formadores (Li^+ y Na^+) usando osmosis reversa, difícilmente aplicable a escalas industriales.

En un contexto de reología fundamental, las interacciones entre las especies arcillosas y el agua de mar no han sido completamente desacopladas [Farrokhpay y Bradshaw, 2012]. Se ha reportado además que el problema inverso asociado a la reología y la mineralogía no está “bien colocado”, es decir, para igual respuesta reológica puede haber diferentes mineralogías asociadas, las cuales ocasionan diferentes complicaciones a las distintas operaciones unitarias [Cruz y Peng, 2016] [Wang et al., 2015] [Wang et al., 2016].

2.8. Caracterización mineralógica

La identificación y cuantificación de minerales arcillosos es un factor crítico a la hora de evaluar el potencial impacto que su presencia en la alimentación implicaría a la operación, ya que el efecto que inducen en la modificación de propiedades es diferente para cada tipo de arcilla [Wang et al., 2015][Ndlovu et al., 2013]. Además, tanto identificación como cuantificación suponen un problema desafiante, dadas las diferencias estructurales y variabilidad en composición química de los minerales arcillosos.

Dentro de las técnicas existentes para caracterización de minerales, la difracción de rayos X (X-ray diffraction, XRD) se ha convertido gradualmente en la herramienta preferida cuando se trata de análisis de rutina en arcillas, dada su rapidez, costo y eficacia, por sobre otras técnicas como la transformada de fourier de espectroscopía infrarrojo (FTIR), análisis químico y microscopía electrónica [Zhou et al., 2018]. El principio general de esta técnica, originalmente formulado para sólidos cristalinos regulares, fue extendido por [Hull, 1919], bajo la premisa "toda sustancia cristalina revela un patrón -de difracción-; la misma sustancia mostrará siempre el mismo patrón, y en una mezcla de sustancias cada una producirá su patrón independiente de las otras". Dicho de otro modo, el espectro XRD es análogo a la huella digital en lo que a mineralogía (y composición química) concierne [Bunaciu et al., 2015].

Los principales desafíos asociados a las arcillas, y por los cuales la técnica ha sido sometida a riguroso análisis teórico, derivan de las características mencionadas a continuación:

1. Variaciones en la composición química:

- Sustitución isomorfa en las láminas T u O altera la difracción y complica la comparación con los patrones de XRD. Dicho efecto se puede observar cuando en la motmorillonita e ilita, iones Si^{4+} en la lámina T son reemplazados por Al^{3+} , y Al^{3+} en la lámina O es reemplazado por Mg^{2+} o Fe^{2+} [Środoń y MaCarty, 2008]

- Los cationes inter lámina afectan la posición de las reflexiones características de arcillas durante la cuantificación. Tal es el caso de Ca^{2+} o Na^+ entre las láminas en la montmorillonita [Zhou et al., 2018].
2. Estructuras variables, resultado de la combinación de diferentes tipos de arcillas estratificados.
 3. Orientaciones espaciales preferidas. El éxito de la técnica XRD está basado en el supuesto de un ordenamiento aleatorio de las partículas que constituyen la muestra, sin embargo, la mayoría de los minerales arcillosos exhiben estructuras laminares que ocasionan la existencia de orientaciones preferenciales. Luego, la intensidad de reflexión XRD de la muestra es mayor en la dirección de orientación preferencial. Se ha reportado que esta es una de las principales fuentes de error en la cuantificación de minerales arcillosos [Zhou et al., 2018]. En general, se recomienda que las muestras, luego de ser pulverizadas, tengan una granulometría acotada en el rango $1 - 5\mu\text{m}$, para así conseguir buenos resultados, expresados en una razón señal-ruido favorable que refleja la minimización de orientaciones favorables [Bunaciu et al., 2015].

Muchos métodos cuantitativos basados en análisis XRD para la cuantificación de minerales arcillosos han sido desarrollados, los cuales se pueden dividir en dos categorías, basadas en la forma de medir la reflexión XRD y los criterios para la identificación: Métodos de **reflexión puntual** y métodos de **patrón completo** [Zhou et al., 2018]. El primer grupo requiere la elección de una reflexión individual como cuantificación de la reflexión de cierta fracción en peso del mineral, y una muestra pura como referencia. El segundo grupo se basa en comparar todo el espectro XRD con un patrón de referencia mixto, o la combinación de varios patrones de referencia puros. Los últimos pueden a su vez ser clasificados según dos posibles técnicas: i) cuando los patrones de referencia son obtenidos de minerales naturales (patrón completo/estándar natural), o ii) cuando los patrones de difracción de referencia se generan a partir de datos cristalográficos (patrón completo/estándar calculado).

Capítulo 3

Materiales y métodos

3.1. Materiales

En la presente sección se presentan los materiales empleados en la fase experimental del trabajo de tesis, sus características y orígenes.

3.1.1. Material particulado

Las materias prima para la preparación de los relaves sintéticos se listan a continuación:

- **Arena silícea (SiO_2)** El cuarzo utilizado en el presente estudio fue obtenido de un proveedor local, en formato grueso (arena silícea), y posteriormente conminuida en un molino de bolas de laboratorio, para adecuarse a los requerimientos dictados por los rangos de los aparatos de medición. La composición de la arena, caracterizada por su proveedor, es 97 % SiO_2 , 0.8 % alúmina, 0.9 % feldespato y trazas de mica (<0.005 %). La densidad aparente es 1.6 t/m³, y específica 2.5 t/m³. Al ser conminuida, trazas de magnetita se agregan al material, producto del desgaste de las bolas del molino. La granulometría de la arena conminuida se presenta en la Figura 3.1 en la página siguiente, caracterizada por un P_{50} de 33.3 μm . En suspensión en agua desionizada (con pH inicial 5.5), genera suspensiones con pH cercano a 7.
- **Caolinita** La caolinita utilizada en el presente estudio fue obtenida de un proveedor local. Su composición, caracterizada por análisis XRD, es 93.5 % caolinita y 6.5 % cuarzo. La gravedad específica es 2.4. Su granulometría se presenta en la Figura 3.1 en la página siguiente, caracterizada por un P_{50} de 12.9 μm . En suspensión en agua desionizada (con pH inicial 5.5), genera pH cercano a 5.
- **Bentonita** La bentonita utilizada en el presente estudio (sódica) fue obtenida de un proveedor local. La composición, caracterizada por su proveedor, es 62.8 % SiO_2 , 14.2 % alúmina, 3.5 % Fe_2O_3 , 2.8 % Na_2O , 1.6 % MgO , 1.4 % CaO , 0.3 % K_2O y trazas de MnO , y en términos mineralógicos, un 74 % montmorillonita sódica. La gravedad específica es 2.2. Su granulometría es presentada en la Figura 3.1 en la página siguiente, caracterizada

por un P_{50} de $9.1 \mu\text{m}$. En suspensión en agua desionizada (con pH inicial 5.5), genera suspensiones con pH cercano a 8.

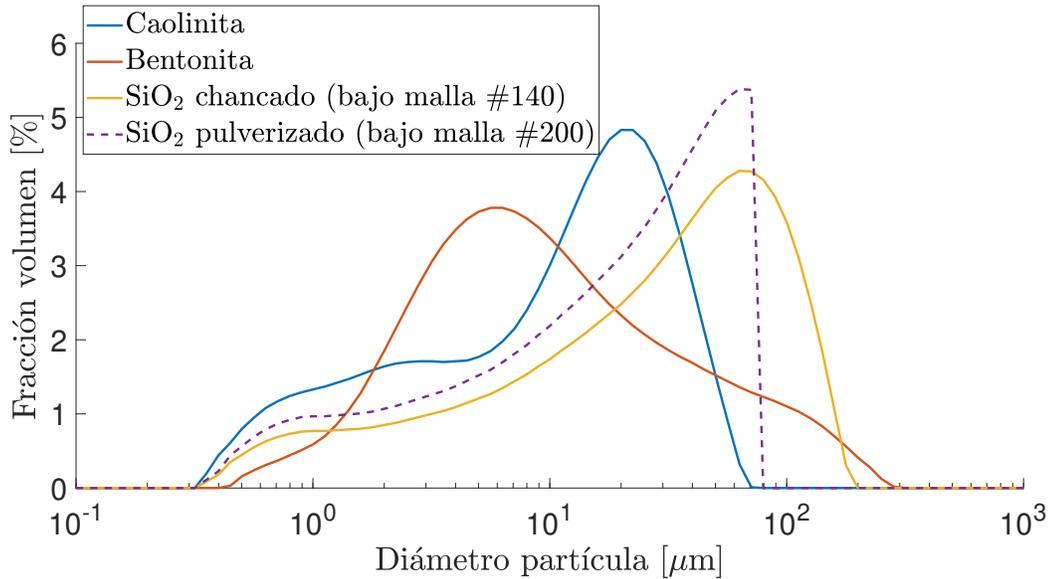


Figura 3.1: Distribución granulométrica materia prima del presente estudio. La curva de trazo discontinuo corresponde a la extrapolación de la fracción fina (SiO_2 bajo malla # 200).

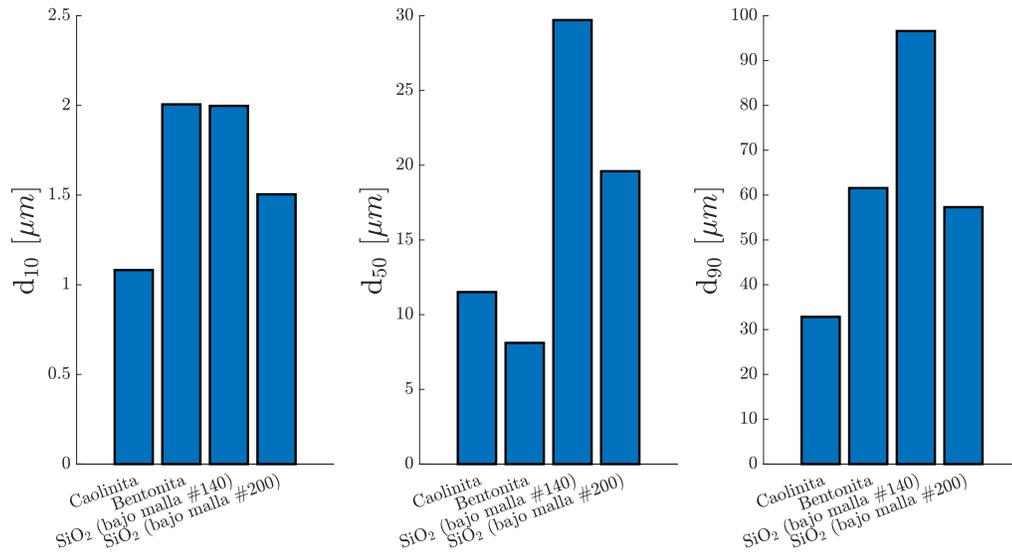


Figura 3.2: Tamaños característicos (d_{10}, d_{50}, d_{90}) material particulado del presente estudio.

3.1.2. Relaves sintéticos

Los relaves sintéticos del presente estudio fueron preparados como se describe a continuación.

1. El 80 % en masa del relave está compuesto por arena silíceo SiO_2 , producto de chancado, tamizada bajo malla # 140 ($105 \mu\text{m}$). Llamaremos dicha componente **fracción gruesa**,

entendiendo que la forma de la distribución granulométrica también incluye algunos finos (ver Figura 3.1 en la página anterior).

2. El 20 % restante en masa del relave está compuesto por una **fracción fina añadida**, bajo malla # 200 ($74 \mu\text{m}$). Puede ser caolinita (K), bentonita (M) o sílice pulverizada (Q). Dicha fracción puede combinar en casos diferentes especies minerales.
3. Dos casos de especial interés que no siguen los puntos anteriores fueron analizados, identificados con los códigos **SF** y **SG**: **SF** sólo contiene arena silícea producto de chancado, tamizada bajo malla # 140 ($105 \mu\text{m}$), y **SG** sólo contiene arena silícea chancada y pulverizada, tamizada bajo malla # 200 ($74 \mu\text{m}$).

Así, la composición de la fracción fina añadida al relave, F , estará dada por la ecuación 3.1:

$$F = \lambda_i K + (1 - \lambda_i) Q, \quad (3.1)$$

donde λ_i es la fracción que constituye la arcilla (K o M) referente al total de finos añadidos. Considerando entonces ambas especies minerales, y valores $\lambda_i \in \{0.0, 0.5, 1.0\}$, se generan los relaves sintéticos descritos en la Tabla 3.1. La granulometría de los distintos relaves

Tabla 3.1: Composición de relaves sintéticos.

Código	Composición de la fracción fina F añadida (20 % en masa)	Observaciones
MM	100 % M	Arcilloso
MQ	50 % M , 50 % Q	Semi Arcilloso
KK	100 % K	Arcilloso
KQ	50 % K , 50 % Q	Semi Arcilloso
QQ	100 % Q	Producto de chancado + finos añadidos
MK	50 % K , 50 % M	Arcilloso
SF	Sin finos añadidos	Sin finos añadidos
SG	100 % Q	Sin fracción gruesa

sintéticos se calculó a partir de las especies puras, ponderando las distribuciones por la masa, agregándolas y renormalizándolas. Los resultados se presentan en la Figura 3.3 en la página siguiente para las nuevas distribuciones, y Figura 3.4 en la página siguiente para estadísticos típicos.

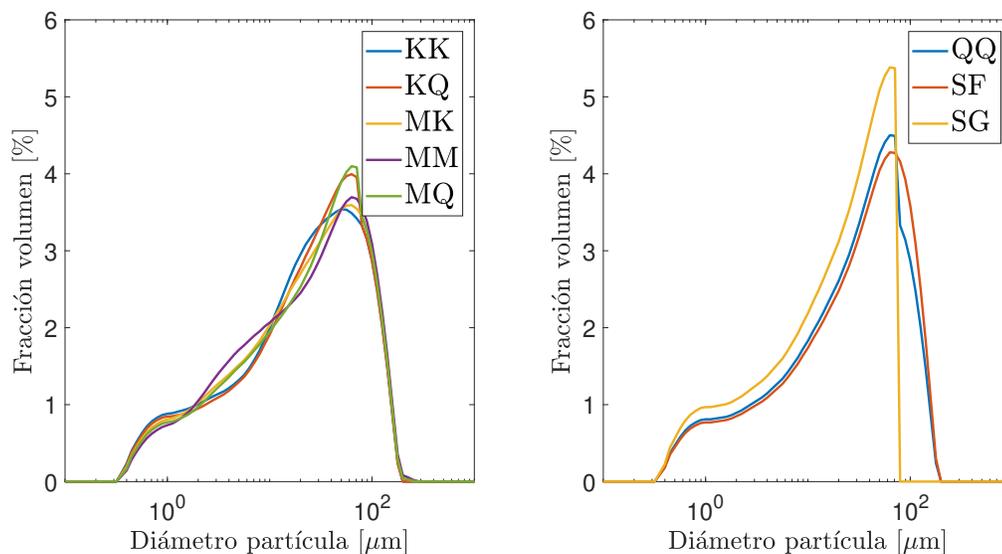


Figura 3.3: Distribución granulométrica relaves sintéticos.

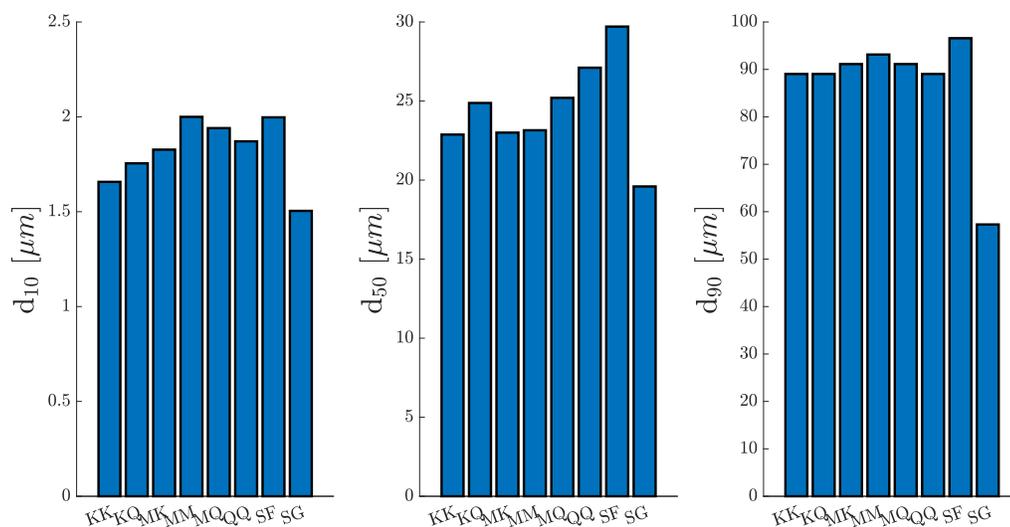


Figura 3.4: Tamaños característicos (d_{10}, d_{50}, d_{90}) relave sintético

3.1.3. Reactivos utilizados

Respecto a los reactivos utilizados:

- El agua fue desionizada y de origen único, proveniente del Centro de Biotecnología y Bioingeniería (CeBiB), de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile.
- El NaCl utilizado fue de grado técnico.
- Arcillas y minerales fueron obtenidas y caracterizadas por proveedores locales.

3.2. Equipos

3.2.1. Caracterización potencial zeta ζ : STABINO

El STABINO es un instrumento que permite la medición rápida del potencial zeta ζ (entre otras propiedades), para analizar la estabilidad de coloides y suspensiones, basado en la medición del potencial de corriente, *streaming potential* (ver figura 3.5). El equipo permite además la realización de titulaciones de pH y conductividad para la determinación del punto isoelectrico, densidades de carga y grado de funcionalización (proporción de grupos funcionales) en la superficie. El corazón del STABINO es un pistón cilíndrico y un vaso de

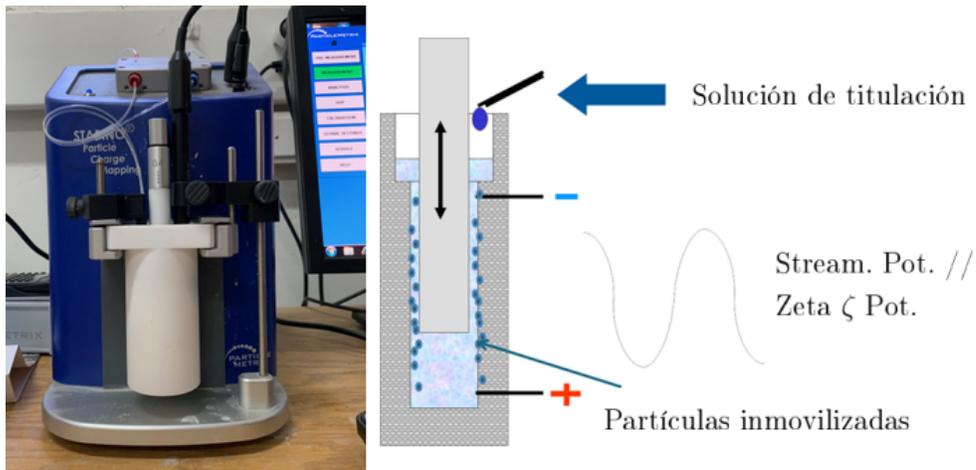


Figura 3.5: Equipo de medición de potencial zeta ζ STABINO y principio de funcionamiento.

medición, ambos de teflón (PTFE). La muestra es añadida al vaso, y el pistón oscila a una frecuencia constante durante la medición. Las partículas se inmovilizan en la superficie del vaso y el pistón, permitiendo que la corriente de fluido creada por el pistón desplace la nube iónica móvil de cada partícula verticalmente, creando una frecuencia oscilatoria. El potencial creado es detectado y medido por los dos electrodos como un potencial de corriente (*streaming potential*), y luego, a partir de éste, el potencial zeta ζ es calculado. El funcionamiento del equipo está representado en la figura 3.5. La sensibilidad del equipo es de ± 5 mV.

3.2.2. Caracterización reológica

Las pruebas de caracterización reológica fueron realizadas en un reómetro Anton Paar RheolabQC de cilindros concéntricos, cuyo par de medición está caracterizado por un gap de $\delta_g = 1.497$ mm. Las conversiones torque-esfuerzo y velocidad angular-tasa de deformación fueron realizadas siguiendo el estándar ISO 3219 (ecuaciones 3.2 y 3.3):

$$\dot{\gamma}_{rep} = \omega \cdot \frac{1 + \delta^2}{\delta^2 - 1}; \quad \delta = \frac{R_e}{R_i} \leq 1.2 \quad (3.2)$$

$$\tau_{rep} = \frac{1 + \delta^2}{2000 \cdot \delta^2} \cdot \frac{M}{2\pi L R_i^2 C_L}, \quad (3.3)$$

donde $R_e=21.00$ mm y $R_i=19.50$ mm son los radios exterior e interior respectivamente, ω la velocidad angular del aparato de medición, M el torque medido, $L=59.83$ mm el largo efectivo de la zona de contacto del cilindro interior, y $C_L = 1.1$ un factor de corrección de los efectos de fondo del aparato (ver Figura 3.6). El factor de corrección C_L antes mencionado

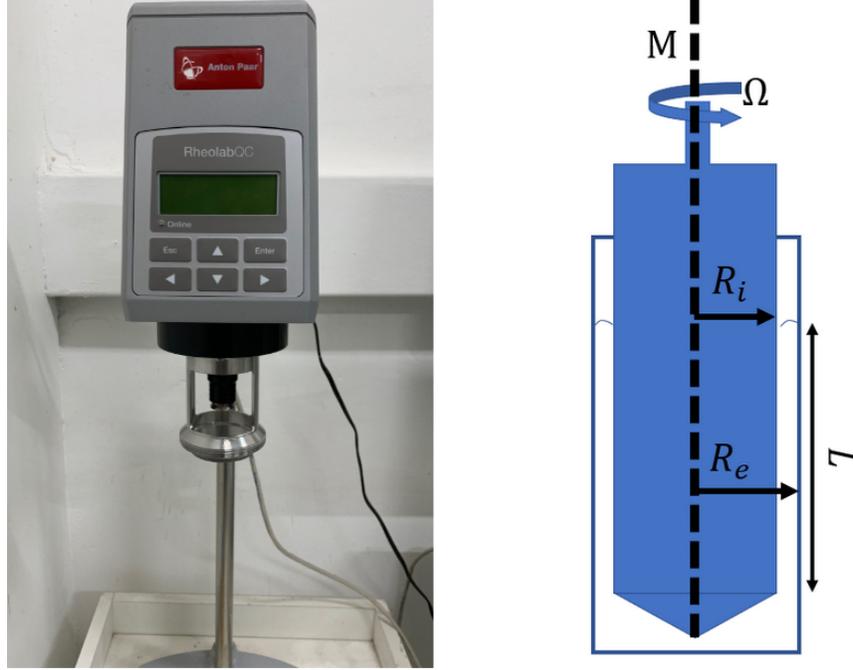


Figura 3.6: Reómetro Anton Paar utilizado en el presente trabajo de tesis, junto a su esquema de funcionamiento.

sólo tiene un valor constante para fluidos newtonianos, pero puede tener comportamientos complejos para fluidos que no lo son. De acuerdo con el proveedor, C_L puede tener valores cercanos a 1.2 para fluidos *shear thinning*, y de hasta 1.28 para fluidos pseudoplásticos a tasas de deformación bajas. En general, se puede realizar el siguiente análisis céteris páribus:

$$\tau_{rep} = \alpha \frac{1}{C_L}, \quad \tau_{rep}^* \approx \tau_{rep} - \frac{\alpha}{C_L^2} \Delta C_L, \quad (3.4)$$

donde α son todas las constantes diferentes de C_L expresadas en la ecuación 3.3 en la página anterior, y τ_{rep}^* corresponde al valor del esfuerzo reportado luego de corregir las diferencias de C_L . Notamos que al reescribir la segunda parte de la ecuación 3.4 en función de 3.3 en la página anterior, podemos escribir una expresión para el error relativo, dada por:

$$\tau_{rep}^* - \tau_{rep} = -\tau_{rep} \frac{\Delta C_L}{C_L}, \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\Delta \tau_{rep}}{\tau_{rep}} = -\frac{\Delta C_L}{C_L}. \quad (3.5)$$

A partir de la expresión presentada en la ecuación 3.5, se establece que los errores relativos en las magnitudes reportadas son equivalentes. Tomando un valor $\Delta C_L = 0.1$, el error relativo porcentual en las magnitudes sería aproximadamente un 9%, valor que podría ocasionar distorsiones considerables en los resultados reportados, sin embargo, cuya determinación excede los alcances del presente trabajo de tesis.

3.3. Caracterización tamaño de partículas por FBRM

La técnica de medición FBRM (por su sigla en inglés, *focused beam reflectance measurement*) permite la caracterización in-situ de la distribución de tamaño de cuerdas de una suspensión de partículas, y por la misma razón ha sido utilizada intensivamente en los últimos años, especialmente como una manera de estudiar fenómenos de floculación y cristalización en tiempo real [Liang et al., 2015]. Con el análisis de la luz reflectada, se obtiene la distribución de tamaño de cuerdas CLD (*chord length distribution*). El tamaño de cuerda es la distancia entre los bordes de la proyección de la partícula en el plano trayectoria del láser [Heath et al., 2002]. La relación entre la CLD y la distribución de tamaño de partículas PSD (*particle size distribution*) no es directa, e información sobre la forma de la partícula debe ser incorporada para validar análisis cuantitativos [Senaputra et al., 2014]. El punto anterior implica la necesidad de conocer la forma exacta de las partículas para ser capaces de resolver el problema inverso que aparece cuando se intenta obtener la PSD a partir de la CLD, y más aún cuando se intenta convertir entre las distintas distribuciones ponderadas de las partículas (número, largo, área y volumen) [Contreras et al., 2018]. La relación CLD - PSD, en términos generales, tiene la forma dada por la ecuación 3.6:

$$f_{PSD}(x) = k(d, x)f_{CLD}(x), \quad (3.6)$$

donde d es una medida característica de la partícula y x el tamaño del canal del equipo FBRM, se puede tener una idea cualitativa de la distribución granulométrica. Más aún, si suponemos que $k(d, x)$ es una función no nula para todo x , la relación CLD - PSD es invertible y, por consiguiente, conserva propiedades. El problema inverso es en realidad mucho más complicado, pues pareciera no estar “bien colocado” en términos matemáticos, es decir, la función k no es única. En efecto, se puede demostrar que se pueden obtener distintas distribuciones de probabilidad asociadas a tamaño de cuerdas en una esfera, tomando elecciones sobre el proceso aleatorio por el cual éstas se generan. Lo anterior es conocido como la paradoja de Bertrand, un ejemplo clásico de resultados que dependen de la definición de “aleatorio” [Chiu y Larson, 2009].

La CLD, f_0 en adelante, es entregada de forma discreta en 100 canales ajustables por el usuario, para efectos de este trabajo espaciados logarítmicamente entre 1 y 1000 μm . La velocidad tangencial de rotación del láser es del orden de 2 m/s, pero el equipo promedia las medidas y reporta un valor promedio cada 2 segundos. Si el experimento se prolonga en un tiempo T , serán $N = \lceil \frac{T}{2} \rceil$ medidas independientes de la CLD característica de la suspensión. El tratamiento de datos será detallado más profundamente en la sección 3.6.2 en la página 51.



Figura 3.7: Aparato de FBRM Mettler-Toledo.

3.4. Procedimiento experimental general

Se considera el siguiente procedimiento, aplicable a toda la campaña experimental:

1. Diseño de protocolos de laboratorio (pruebas de caracterización reológica y potencial ζ). Todos los ensayos serán realizados de acuerdo a estos protocolos.
2. Preparación de relaves sintéticos.
3. Caracterización física, incluyendo:
 - Picnometría, para todas las especies puras.
 - Caracterización granulométrica por difracción láser, para todas las especies puras.
 - Caracterización granulométrica por FBRM, para todas las especies puras, con la finalidad de evaluar la aplicabilidad de esta técnica en la determinación de la distribución de tamaño de partículas de las distintas suspensiones, comparándola con el resultado de la difracción láser (entendida como control). Lo anterior es motivado dadas las ventajas comparativas que la técnica FBRM posee, en particular su rapidez y versatilidad.
4. Preparación de agua de proceso. Preparar solución $C_p = 10$ [%] de arcillas puras (K , M) en un volumen lo suficientemente grande, para luego de (al menos) 24 hrs recuperar el agua por separación sólido-líquido.
5. Caracterización reológica
 - Caracterización reológica según protocolo para relave sintético suspendido en medio salino, a concentraciones proporcionales $\frac{[\text{NaCl}]_{(muestra)}}{[\text{NaCl}]_{mar}} \in \{0.0; 0.5; 1.0; 1.5\}$, a diferentes C_p correspondientes a fracciones $\phi \in \{0.35; 0.45; 0.50; 0.55\}$, o diluciones controladas de las mismas que permitan trabajar en el rango de medición de los instrumentos disponibles.

- Caracterización reológica según protocolo para relave sintético suspendido en agua de proceso, a concentraciones proporcionales $\frac{[\text{NaCl}]_{(muestra)}}{[\text{NaCl}]_{mar}} \in \{0.0; 1.0\}$, y a diferentes C_p correspondientes a $\phi \in \{0.35; 0.45; 0.50; 0.55\}$ o diluciones controladas de las mismas que permitan trabajar en el rango de medición de los instrumentos disponibles.

6. Caracterización fisicoquímica

- Prueba de potencial ζ según protocolo para relave sintético suspendido en medio salino, a concentraciones proporcionales $\frac{[\text{NaCl}]_{(muestra)}}{[\text{NaCl}]_{mar}} \in \{0.0; 0.5; 1.0; 1.5\}$, a C_p correspondiente a $\phi = 0.35$, o dilución controlada que permita trabajar en el rango de operación del STABINO.
- Prueba de potencial ζ según protocolo para relave sintético suspendido en agua reprocessada, a concentraciones proporcionales $\frac{[\text{NaCl}]_{(muestra)}}{[\text{NaCl}]_{mar}} \in \{0.0; 1.0\}$, a C_p correspondiente a $\phi = 0.35$, o dilución controlada que permita trabajar en el rango de operación del STABINO.

3.5. Programa de pruebas

Los parámetros de control escogidos para el presente estudio son: proporción de arcilla en la fracción fina del relave λ_i , concentración volumétrica del relave ϕ , concentración de sal en el medio y tiempo de intercambio iónico para el agua de proceso T_i . Estos cuatro factores definen el diseño factorial y la estrategia experimental.

Tabla 3.2: Variación de parámetros de control.

Factor	Variación	Unidades
Contenido de arcillas en los finos añadidos al relave λ_i	0, 50, 100	[%]
Composición de los finos del relave	Caolinita (<i>K</i>) Bentonita (<i>M</i>) Cuarzo -#200 (<i>Q</i>)	-
Concentración volumétrica de sólidos	35, 45, 50, 55	[%]
Concentración de sal/agua de mar	0, 50, 100, 150	[%]
Tiempo de intercambio iónico	0, > 24	Horas

El detalle de los experimentos se encuentra en la Sección 3.4 en la página anterior. El total de las pruebas ahí descritas es:

- 152 Ensayos reológicos.
- 38 Pruebas de potencial ζ (con triplicado).
- 3 Caracterizaciones granulométricas por difracción láser.
- 4 Picnometrías.
- 4 Pruebas de FBRM.

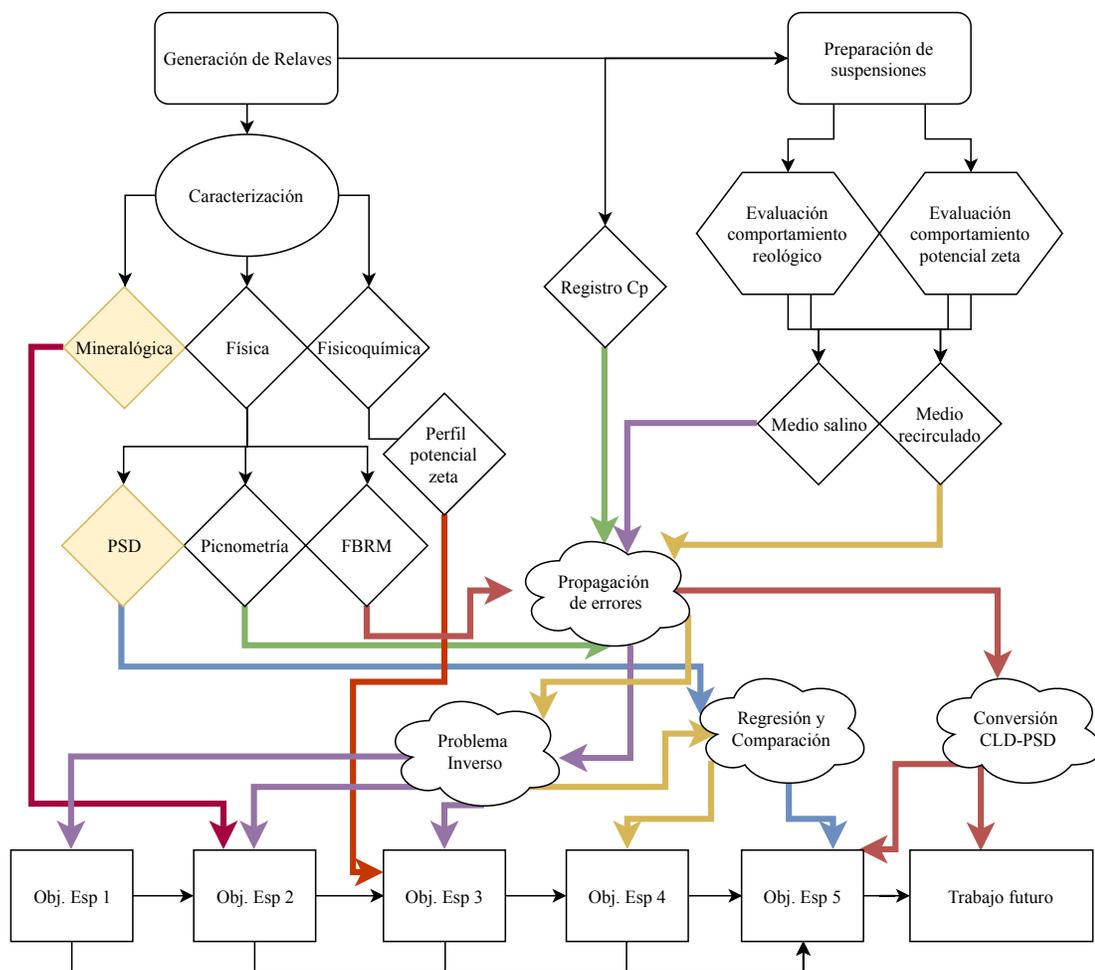


Figura 3.8: Diagrama de bloques desarrollo experimental y teórico del presente trabajo de tesis.

Las pruebas antes mencionadas se plantean apuntando al cumplimiento del objetivo general y cada uno de los objetivos específicos, planteados en la sección 1.1 en la página 4. Al ser un número considerable de pruebas, se presenta el plan experimental esquemático en la Figura 3.8. Todas las mediciones experimentales, salvo el análisis mineralógico XRD de las muestras y la determinación de la distribución de tamaño de partículas (por difracción láser), se llevaron a cabo en el Laboratorio de Reología y Fluidodinámica (LRF) del Departamento de Ingeniería de Minas de la Universidad de Chile.

3.6. Protocolos experimentales

En la presente investigación, y con la finalidad de minimizar los errores asociados a las mediciones experimentales, se seguirán los siguientes protocolos.

3.6.1. Caracterización reológica

Errores asociados

Asociadas a la técnica de caracterización reométrica, se deben considerar las siguientes (posibles) fuentes de error:

1. *Wall-slip*, es decir, la ocurrencia de una fina capa de líquido (de espesor ϵ) en la frontera sólida debido a la migración de las partículas (fase dispersa). De acuerdo con Bingham, “el *slip* proviene de la carencia de adhesión entre el material y la superficie que cizalla. El resultado es la existencia de una capa de líquido entre la superficie que cizalla y la masa principal de la suspensión” [Bingham, 1922]. Se genera un desfase en el movimiento de las partículas y del líquido circundante, implicando errores en la lectura de viscosidad y discontinuidades en el perfil de concentración. Dicho fenómeno aparece debido a fuerzas estéricas, hidrodinámicas, viscoelásticas, químicas y gravitacionales actuando en la fase sólida inmediatamente adyacente a la frontera [Barnes, 1995]. El espesor ϵ en general es del orden de 0.1–10 μm , en geometrías cientos o miles de veces más grandes. Las siguientes condiciones pueden provocar que el efecto del slip sea más fuerte:
 - Partículas grandes en la fase dispersa (como flóculos).
 - Una dependencia fuerte entre la viscosidad y la concentración, sumada a una pared lisa en el aparato de reometría [Isa et al., 2007]. Paradójicamente, cuando la concentración es más alta y el espesor ϵ más pequeño, el efecto de la capa de *slip* (dada la conexión con la viscosidad) es más importante, debido a las fluctuaciones locales en la concentración [Barnes, 1995].
 - Bajas velocidades/tasas de flujo (a pesar de que los efectos centrípetas puedan ser observados a altas velocidades de rotación) [Ahuja y Singh, 2009]
 - Partículas cargadas con la misma carga que la pared, sumado a una fase líquida conductora (repulsión electrostática).

El error que aparece debido al desplazamiento de la fase fue estimado por [Buscall, 2010],

$$e = \frac{x}{1+x}, \quad x = \frac{\eta}{\eta_F} \frac{\epsilon}{R_e - R_i}. \quad (3.7)$$

Ha sido demostrado que la longitud de la capa de *slip* ϵ es función de la rugosidad del aparato de reometría. En particular, si la rugosidad del mismo escala con la dimensión característica de las partículas, la longitud de la capa de slip se vuelve despreciable [Isa et al., 2007]. También ha sido observado que la longitud de la capa de **slip** es dependiente de la concentración, siendo menor a mayores concentraciones, sin implicar esto que su efecto sea menor [Barnes, 1995].

2. Inestabilidad de Taylor-Couette [Taylor, 1923]. En el flujo de un fluido inducido por la rotación del cilindro interior (o de ambos) en una geometría de Couette puede dejar de ser concéntrico y evolucionar a helicoidal, generando mediciones erróneas para la viscosidad representadas en el apareamiento virtual de un régimen *shear thickening*. La transición está caracterizada por un número de Reynolds crítico, generándose la

condición para la validez de una medición:

$$Re_{Taylor} = 41.3 \frac{R_e}{R_e - R_i} \geq \frac{\Omega R_i (R_e - R_i) \rho}{\mu} = Re_{Couette}. \quad (3.8)$$

Nuevamente podemos plantear los parámetros de la restricción en función de las magnitudes $\dot{\gamma}_{rep}$ y δ (ecuaciones 3.2 en la página 42, 3.3 en la página 42), la condición 3.8 se traduce en la inecuación 3.9.

$$\frac{\rho \dot{\gamma}_{rep} (\delta^2 - 1)(\delta - 1)^2 R_i^2}{\mu (1 + \delta^2) 41.3} \leq 1. \quad (3.9)$$

Es importante notar que la ecuación anterior puede ser evaluada en función de la concentración y de la tasa de deformación, eligiendo una forma para μ .

3. Sedimentación. Al no ser neutralmente boyantes, las partículas tienden a sedimentar por efectos gravitacionales. Una escala para el tiempo característico de sedimentación \hat{t} se presenta en la ecuación 3.10 [Ihle et al., 2013]:

$$\hat{t} = \frac{H}{w_s(\phi)}, \quad (3.10)$$

donde H es el alto efectivo del cilindro interior, y $w_s(\phi)$ la velocidad de sedimentación del frente de partículas a concentración volumétrica ϕ . A partir de un análisis de los distintos grupos dimensionales que caracterizan las diferencias en los valores reportados de torque, [Ihle et al., 2013] demuestra que la migración de partículas inducida por segregación hidrodinámica tiene una influencia considerable, al reportarse la misma tendencia en suspensiones de concentrado de cobre que para suspensiones de esferas neutralmente boyantes. Lo anterior sugiere que la sedimentación es más bien un efecto de segundo orden respecto a las fuerzas hidrodinámicas.

4. Migración de partículas [Leighton y Acrivos, 1987]. Se ha demostrado que, solamente considerando esfuerzos hidrodinámicos, las partículas en suspensión migran según gradientes: En un campo no uniforme de tasas de deformación, las partículas tenderán a migrar hacia las zonas de menor $\dot{\gamma}$, y en particular para la geometría de cilindros concéntricos (debido a efectos centrífugas), se cumple lo siguiente (ecuación 3.11):

$$\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow \infty} \phi(\dot{\gamma}) \Big|_{r=0} = 0. \quad (3.11)$$

La misma tendencia ha sido observada con la viscosidad, y la curvatura de la *streamline*. Dichos efectos tienen un origen más bien en las interacciones mecánicas entre partículas, y aparecen principalmente cuando el *gap* del aparato de Couette es más amplio [Phillips et al., 1992] [Gadala-Maria y Acrivos, 1980].

Prueba de histéresis

Con la finalidad de caracterizar el comportamiento temporal de la muestra y determinar si existe tixotropía se plantea el siguiente esquema:

Tabla 3.3: Caracterización reológica, prueba de histéresis.

Tasa de deformación $\dot{\gamma}$ [s^{-1}]	Tiempo [s]
1 \rightarrow 400	120
400	30
400 \rightarrow 1	120

Curva de comportamiento reológico

Se busca construir la curva de relación entre esfuerzo y tasa de deformación a partir de mediciones de esfuerzo a tasa de deformación constante por un tiempo fijo. Con esto se busca que la suspensión alcance el equilibrio estructural descrito por [Quemada, 1998], y así poder ajustar los modelos reológicos disponibles sin incurrir en errores. Los puntos para

Tabla 3.4: Caracterización reológica, reograma y equilibrio estructural.

Tasa de deformación $\dot{\gamma}$ [s^{-1}]	Tiempo [s]
1.0	120
1.5	120
2.3	120
3.6	120
5.5	120
8.4	120
12.9	60
19.8	60
30.3	60
46.4	60
71.1	60
109.0	30
166.9	30
255.7	30
391.7	30
600.0	30

la construcción de un diagrama $\dot{\gamma}$ - τ se obtienen considerando el promedio de las últimas mediciones de τ_{exp} para cada valor fijo de $\dot{\gamma}_{exp}$, y el tiempo que caracteriza el equilibrio estructural se obtiene como el primer valor t_1 tal que $\sum_{t=t_1}^{t_f} (\tau(t) - \bar{\tau}) \leq \varepsilon$ arbitrario. Una estimación de las constantes cinéticas de primer orden asociadas a la ecuación 2.24 en la página 21 se puede obtener a partir de la expresión 2.25 en la página 21, considerando el criterio físico de que cinéticas de primer orden (que involucran a un término exponencial) alcanzan el equilibrio luego de 5 tiempos característicos.

3.6.2. Caracterización granulométrica por FBRM

Para la caracterización de la distribución de tamaño de los relaves se utilizó un equipo de FBRM, descrito en la sección 3.3 en la página 44. La metodología para la conversión entre diferentes distribuciones ponderadas y para la estimación del error es la descrita en [Contreras et al., 2018], y detallada a continuación.

3.6.2.1. Distribuciones ponderadas en sistemas particulados

Los sistemas particulados pueden ser caracterizados vía sus funciones de distribución. La manera más común para caracterizarlas es vía la distribución en número o masa, obtenidas a partir del análisis por tamizado. Sin embargo, también es posible caracterizarlas por la distribución de largos y áreas ponderadas. La definición de la función distribución es la misma para todas las ponderaciones (ecuación 3.12)

$$f_i(x) = \frac{\xi_i(x)}{\xi_{i,T}}, \quad (3.12)$$

donde i es la propiedad física (número, largo, área o volumen), $\xi_i(x)$ la cantidad de dicha propiedad en el tamaño x , y $\xi_{i,T} = \int_0^\infty \xi_i(x)dx$ la suma de todas las contribuciones, es decir, el número total, largo acumulado, área o volumen total. También es útil definir los factores de forma asociados a la propiedad i , dados por la ecuación 3.13:

$$\alpha_i(x) = \frac{\xi_i(x)}{x^i}. \quad (3.13)$$

Luego, la ecuación 3.12 puede ser reescrita como

$$f_i(x) = \frac{\alpha_i(x)x^i}{\int_0^\infty \alpha_i(t)t^i dt}. \quad (3.14)$$

3.6.2.2. Conversión entre diferentes distribuciones ponderadas

Un problema recurrente es la obtención de una función ponderada a partir de otra de la cual se dispone, por ejemplo, obtener la distribución promediada en masa $f_3(x)$, usando la información del análisis de imágenes de microscopía (es decir, disponiendo de la distribución en áreas equivalentes $f_2(x)$). Para el caso general, para obtener la distribución j -ponderada

usando la k - ponderada, considere la ecuación 3.15:

$$f_j(x) = \frac{\alpha_j(x)x^j}{\int_0^\infty \alpha_j(t)t^j dt}, \quad \text{usando que } x^j := x^{j-k}x^k \quad (3.15)$$

$$= \frac{\alpha_j(x)x^{j-k}x^k}{\int_0^\infty \alpha_j(t)t^{j-k}t^k dt}, \quad \text{multiplicando por } \frac{\alpha_k(x)}{\alpha_k(x)} \text{ y } \frac{\xi_{k,T}}{\xi_{k,T}}, \quad (3.16)$$

$$= \frac{\alpha_j(x)x^{j-k}x^k \left(\frac{\alpha_k(x)}{\alpha_k(x)} \right)}{\left(\frac{\xi_{k,T}}{\xi_{k,T}} \right) \int_0^\infty \alpha_j(t) \left(\frac{\alpha_k(t)}{\alpha_k(t)} \right) t^{j-k}t^k dt}, \quad \text{reordenando términos,} \quad (3.17)$$

$$= \frac{\left(\frac{\alpha_j(x)}{\alpha_k(x)} \right) x^{j-k} \left(\frac{x^k \alpha_k(x)}{\xi_{k,T}} \right)}{\int_0^\infty \left(\frac{\alpha_j(t)}{\alpha_k(t)} \right) t^{j-k} \left(\frac{t^k \alpha_k(t)}{\xi_{k,T}} \right) dt}, \quad \text{usando la definición de } f_k(x) \quad (3.18)$$

$$= \frac{\left(\frac{\alpha_j(x)}{\alpha_k(x)} \right) x^{j-k} f_k(x)}{\int_0^\infty \left(\frac{\alpha_j(t)}{\alpha_k(t)} \right) t^{j-k} f_k(t) dt}, \quad (3.19)$$

la cual, cuando α_k es conocido y constante toma la forma

$$f_j(x) = \frac{\alpha_j(x)x^{j-k} f_k(x)}{\int_0^\infty \alpha_j(t)t^{j-k} f_k(t) dt}. \quad (3.20)$$

Muchos casos particulares para la ecuación 3.20 pueden ser estudiados, especialmente cuando los factores de forma o tamaños característicos son considerablemente diferentes entre componentes.

3.6.3. Caracterización de potencial zeta

Para la obtención del potencial zeta, se utiliza la metodología propuesta por [Ndlovu et al., 2014], descrita a continuación. Se prepara una suspensión al 10 % en peso de cada relave sintético, en 250 mL de una solución 0.01 molar de NaCl, y se deja agitar para asegurar homogeneidad durante la medición. Se utiliza NaOH y HCl como modificadores de pH, para permitir el barrido entre pH 2 y 12, aproximadamente.

3.6.4. Preparación muestras

Para la caracterización reológica de las suspensiones, diferentes concentraciones en peso de relave sintético son preparadas en diferentes medios líquidos, apuntando a mantener constante la concentración volumétrica de sólidos. En un principio, para la estimación de materiales, la variable “densidad de sólido” es desconocida en todos los casos, y conocerla es parte de

los resultados del presente estudio, asumiendo primeramente el valor $\rho_s = 2.7 \text{ t/m}^3$ para todos los casos, en virtud de la simplicidad y a pesar de ser sabido que, dadas las geometrías planares de las arcillas, presentan densidades diferentes y menores. Para el cálculo del C_p a partir de una concentración volumétrica ϕ conocida se emplea la ecuación 3.21:

$$C_p = \frac{\rho_s \phi}{\rho_l + \phi (\rho_s - \rho_l)}, \quad (3.21)$$

sin embargo, si las densidades son diferentes y están parametrizadas por la composición de fracción fina del relave λ_i , se deben considerar las ecuaciones 3.22 y 3.23.

$$C_p(\lambda_i) = \frac{\rho_s(\lambda_i) \phi}{\rho_l + \phi (\rho_s(\lambda_i) - \rho_l)}, \quad (3.22)$$

$$\rho_s(\lambda_i) = \frac{\rho_A \rho_G}{\lambda_i \rho_G + (1 - \lambda_i) \rho_A}, \quad (3.23)$$

donde ρ_A es la densidad de una especie arcillosa A , y ρ_G la densidad de la fracción restante.

Respecto a los volúmenes requeridos, el cálculo se realiza mediante un balance de masa, considerando un fluido de densidad ρ_l , una fracción sólida con densidad ρ_s y una concentración en peso C_p . Suponiendo que una fracción f del fluido es capturada por la arcilla y su contribución al volumen no es directamente aditiva, la expresión para la masa de sólido requerida para producir un volumen V_T con todas las características anteriormente mencionadas está dada por la expresión 3.24:

$$m_s = \frac{V_T C_p \rho_l}{1 - C_p \left(1 - \frac{\rho_l}{\rho_s} (1 - f) \right)}, \quad (3.24)$$

y la masa de agua desionizada dada por la expresión 3.25:

$$m_l = m_s \left(\frac{1 - C_p}{C_p} \right). \quad (3.25)$$

Las concentraciones en volumen apuntadas son $\phi = [0.35, 0.45, 0.50, 0.55]$, y las concentraciones en peso $C_p(\phi)$ son calculadas caso a caso. Los volúmenes apuntados para las pruebas puramente reométricas es $V_T = 110 \text{ ml}$, puesto que el aparato del reómetro requiere pruebas de 80 ml, además de 5 ml para la verificación de C_p mediante balanza de humedad. Para el caso $\phi = 0.35$ se requiere un volumen total de 130 ml, puesto que se debe separar una pequeña fracción para la ambientación y realización de la prueba de potencial ζ . Los requerimientos, para el caso densidad $\rho_s = 2.7$ son entregados en la Tabla 3.5 en la página siguiente

Tabla 3.5: Requerimientos de material para suspensiones, considerando $\rho_s = 2.7$ y $f = 20\%$. Los volúmenes varían según el destino que las muestras tengan; 130 ml en el caso de caracterización reológica y potencial ζ , mientras que si sólo se requiere la caracterización reológica el volumen requerido es 110 ml.

ϕ [-]	C_p [-]	m_s [g]	m_l [g]	Volumen total [ml]
0.35	0.59	132.1	90.9	130
0.45	0.64	152.6	84.8	110
0.50	0.73	165.0	61.1	110
0.55	0.77	183.5	55.6	110

3.6.5. Determinación densidad de sólido

La densidad real de los relaves será determinada mediante picnometría, utilizando una pequeña botella con tapón de vidrio esmerilado que termina en un capilar. Luego de seguir el protocolo presentado a continuación, es posible determinar la densidad de sólido mediante la ecuación 3.26.

- Limpiar, secar y pesar la botella vacía con su tapón (p_1).
- Cortar aproximadamente 50 g de la muestra. Introducir unos pocos gramos de mineral dentro del picnómetro, y pesarlo con tapón (p_2).
- Agregar agua hasta la mitad de la botella, o hasta que el mineral quede cubierto por el líquido.
- Introducir el picnómetro, sin tapón, dentro de una cámara de vacío, con el fin de eliminar el aire atrapado por el mineral, por 3-5 minutos.
- Completar el volumen con agua hasta que salga por el capilar y pesar (p_3).
- Efectuar la última pesada (p_4), después de vaciar el picnómetro y volver a llenarlo con agua.

$$\rho_s = \frac{\rho_l (p_2 - p_1)}{(p_4 + p_2) - (p_1 + p_3)}, \quad (3.26)$$

donde ρ_s y ρ_l son las densidades de sólido y agua, respectivamente, la última determinada como función de la temperatura (promedio) observada en la realización de la prueba, p_1 corresponde al peso de la botella vacía (con tapón). Los resultados para las especies puras son presentados en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6: Resultados picnometría materiales puros, realizada a 25°C, $\rho_l = 0.997$ [t/m³].

Mineral	p_1 [g]	p_2 [g]	p_3 [g]	p_4 [g]	ρ_s [t/m ³]
Caolinita	23.0425	26.2943	49.9443	47.8802	2.73
Montmorillonita	24.1803	28.0101	50.5234	48.346	2.31
Cuarzo (SF)	25.5414	32.8106	54.4528	49.939	2.63
Cuarzo (SG)	22.5443	30.1407	52.3556	47.6123	2.65

Utilizando la ecuación 3.23 en la página 53 y las densidades de las especies puras (reportadas en la tabla 3.6 en la página anterior), las densidades de los relaves empleados en el presente estudio se presentan en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7: Densidad de sólido relaves sintéticos.

Código	Densidad de sólido ρ_s
MM	2.578
MQ	2.613
KK	2.669
KQ	2.660
QQ	2.650
MK	2.623

3.6.6. Pruebas con agua con NaCl

Para la evaluación del efecto de la salinidad sobre la reología de los relaves sintéticos del presente estudio, distintas suspensiones son preparadas en medios acuosos con NaCl, cuya concentración corresponde a fracciones del contenido de dicha sal en el agua de mar, expresada como salinidad porcentual (ecuación 3.27),

$$\text{Salinidad [\%]} = \frac{[\text{NaCl}]_{\text{suspensión}}}{[\text{NaCl}]_{\text{agua de mar}}} \cdot 100. \quad (3.27)$$

Así, considerando que el agua de mar tiene aproximadamente 29.5 g NaCl por litro, las concentraciones correspondientes a salinidades de 50, 100 y 150 % son 252.4, 504.8 y 757.2 mMol/l, respectivamente.

3.6.7. Pruebas con agua recirculada

Dada la elevada capacidad de intercambio catiónico CEC reportada para las arcillas en estudio (ver tabla 2.1 en la página 28), constituyentes de la fracción fina de los relaves sintéticos, se espera que ocurran interacciones químicas entre las arcillas y el medio y, por consiguiente, cambie la carga iónica de la fase líquida. Dada la recirculación de corrientes líquidas en las plantas de procesamiento de minerales, y los elevados tiempos de residencia que las arcillas pueden tener en suspensión, es esperable que al acercarse al estado estacionario algunos iones se acumulen. Para evaluar el impacto que dicha carga iónica pueda tener sobre las propiedades reológicas de los relaves se plantea el siguiente procedimiento.

- Se prepara un volumen lo suficientemente grande de suspensión de arcillas puras a una concentración C_p baja, y se deja agitando por un tiempo determinado.
- Luego de transcurrido el tiempo deseado, el agua se recupera, y se utiliza para preparar las nuevas suspensiones de relave, consiguiendo así emular el ambiente iónico que enfrentaría la carga fresca de un relave inmersa en un medio líquido recirculado. La operación anterior se realiza para un control de agua desionizada y un medio salino

equivalente al NaCl contenido en el agua de mar, 29.5 gramos NaCl por litro [Cisternas y Moreno, 2014].

- Se preparan las suspensiones de relave requeridas para la caracterización reológica y las pruebas de potencial zeta.

La cantidad de líquido requerido para la realización de las 72 pruebas requeridas (48 reometrías y 24 pruebas de potencial zeta (ζ)) es aproximadamente 4.50 litros, lo que implicaría la preparación de 9 litros de solución a $C_p = 10\%$ considerando una eficiencia del 50% en la separación sólido líquido.

3.7. Planteamiento del problema inverso para la determinación de la reología

Durante los ensayos reológicos se realizaron medidas experimentales de esfuerzo para diferentes tasas de deformación, generando vectores τ_{exp} e $\dot{\gamma}_{exp}$. El tiempo de cizalle está dado por el protocolo presentado en la sección 3.6 en la página 47. Para replicar dichos puntos de manera continua se emplean los diferentes modelos detallados en la sección 3.5 en la página 46, los cuales involucran diferentes parámetros, a los que llamaremos $\vec{\theta}$. La manera clásica de formular el problema de reconocimiento paramétrico es por medio de la minimización de una "función de costos", que da cuenta de la diferencia entre la curva modelada y las mediciones experimentales. Generalmente dicha función es proporcional (en principio) al error cuadrático medio EMC ,

$$\min_{\vec{\theta} \in F} J_{exp}(\vec{\theta}) = \min_{\vec{\theta} \in F} \frac{1}{N+1} \sum_{i=1}^N (\tau_{exp}(i) - \tau_{mod}(\dot{\gamma}_{exp,i}))^2. \quad (3.28)$$

Para aumentar la densidad de puntos, incorporando información sobre el sistema por medio de las hipótesis necesarias, es posible usar un interpolante. Para el presente problema, dicho interpolante está definido por

$$\hat{\tau} = \alpha \tau_{spline} + (1 - \alpha) \tau_{pol}, \quad (3.29)$$

es decir, una combinación convexa entre una *spline* cúbica y un interpolador polinómico de grado bajo [Olivera-Nappa et al., 2019]. Podemos definir una nueva componente de la función de error basada en el ECM entre $\hat{\tau}$ y τ_{num} , considerando N puntos de interpolación:

$$J_{exp}(\vec{\theta}) = \frac{1}{N+1} \sum_{i=1}^N (\hat{\tau}(i) - \tau_{num}(i))^2. \quad (3.30)$$

Una cuarta componente para la función de costos globales es la contribución por regularización local, la cual consiste en penalizar los sets de parámetros cuyos valores se alejen considerablemente de los de referencia, $\vec{\theta}^*$, agregando la componente:

$$J_{reg}(\vec{\theta}) = \|\vec{\theta} - \vec{\theta}_j^*\|. \quad (3.31)$$

Finalmente, dotando de cotas físicas al conjunto A para transformarlo en el conjunto factible provisorio F_0 , se plantea el problema de optimización:

$$\min_{\vec{\theta} \in F_0} J_{exp}^*(\vec{\theta}, \varepsilon) = \min_{\vec{\theta} \in F_0} \lambda_1 J_{exp}(\vec{\theta}) + \lambda_2 J_{spline}(\vec{\theta}) + \varepsilon \|\vec{\theta} - \vec{\theta}_j^*\|, \quad (3.32)$$

cuya solución es el conjunto de parámetros que determinan el comportamiento reológico de la muestra. Dotando este problema con un algoritmo lo suficientemente robusto para su solución se pueden obtener los parámetros de los modelos reológicos de forma unívoca. En el presente trabajo se emplearán heurísticas del tipo *simulated annealing* [Kirkpatrick et al., 1983] [Dowsland y Thompson, 2012], combinados con algoritmos de búsqueda por gradientes [Byrd et al., 2000]. Metodologías similares han sido probadas con éxito para la resolución de problemas inversos que son estructuralmente más complejos, como es el caso del reconocimiento de parámetros fisiológicos a partir de pruebas clínicas [Olivera-Nappa et al., 2019].

Capítulo 4

Resultados y discusión

En la presente sección se muestran los resultados de la investigación. Se consideran resultados también los desarrollos y derivaciones matemáticas empleados en el análisis de los datos experimentales, y serán presentados en primer lugar. Luego, los resultados experimentales serán analizados y discutidos.

4.1. Resultados teóricos

Los principales resultados de la componente teórica del trabajo de tesis se presentan en esta sección. En primera instancia, el análisis de errores y la propagación formal de los mismos, para conseguir la caracterización de la incertidumbre asociada a los valores derivados de mediciones experimentales, como lo son la concentración volumétrica y la caracterización granulométrica vía FBRM. Se presentará una metodología de cuantificación de la incertidumbre asociada a los reogramas experimentales obtenidos según protocolo, además de discutir la validez de los mismos a la luz del criterio de estabilidad lineal. Se desarrolla una estrategia de planteamiento y resolución del problema inverso asociado a la deducción de parámetros reológicos a partir de los reogramas experimentales, con la finalidad de propagar de manera formal la incertidumbre antes cuantificada hacia los parámetros reológicos.

4.1.1. Análisis de errores asociados a la concentración volumétrica

Una variable crítica para el estudio reológico de suspensiones es la concentración volumétrica de sólidos ϕ , que representa la proporción del volumen total ocupada por la fracción sólida (ver ecuación 1.1 en la página 6). En términos de variables operacionales, la ecuación 1.1 en la página 6 es reemplazada por la ecuación 4.1. Su cálculo requiere conocer la densidad de los sólidos ρ_s , la densidad del líquido ρ_l y la concentración en peso C_p , variables cuyos valores incluyen errores experimentales propios de los procesos de medición.

$$\phi = \frac{\rho_l C_p}{\rho_l C_p + \rho_s (1 - C_p)}, \quad (4.1)$$

Suponiendo que sólo las mediciones de C_p y ρ_s presentan variabilidad, representable en un vector $\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \Delta\rho_s \\ \Delta C_p \end{pmatrix}$, la propagación de errores en ϕ se puede representar como una expansión de Taylor de orden 2, en torno al valor promedio de las variables $(\bar{\phi}, \bar{C}_p, \bar{\rho}_s)$. Dicha expansión está representada en la ecuación

$$\phi = \bar{\phi} + \nabla\phi \cdot \boldsymbol{\sigma} + \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}^T H_\phi \boldsymbol{\sigma}, \quad (4.2)$$

donde $\nabla\phi$ y H_ϕ representan el gradiente y matriz Hessiana de ϕ , respectivamente, ambas evaluadas en $(\bar{\phi}, \bar{C}_p, \bar{\rho}_s)$ y cuyas derivadas son presentadas en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Derivadas de ϕ para propagación de errores.

Derivada	Expresión
$\frac{\partial\phi}{\partial\rho_s}$	$-\phi^2 \left(\frac{1-C_p}{\rho_l C_p} \right)$
$\frac{\partial\phi}{\partial C_p}$	$\left(\frac{\phi}{C_p} \right)^2 \frac{\rho_s}{\rho_l}$
$\frac{\partial^2\phi}{\partial\rho_s^2}$	$2\phi^3 \left(\frac{1-C_p}{\rho_l C_p} \right)^2$
$\frac{\partial^2\phi}{\partial\rho_s\partial C_p}$	$\left(\frac{\phi}{C_p} \right)^2 \frac{1}{\rho_l} \left(1 - \frac{2\phi(1-C_p)\rho_s}{C_p\rho_l} \right)$
$\frac{\partial^2\phi}{\partial C_p^2}$	$\frac{2\phi^2}{C_p^3} \left(\frac{\rho_s}{\rho_l} \right) \left(\frac{\phi}{C_p} \frac{\rho_s}{\rho_l} - 1 \right)$

La componente $\Delta\rho_s$ para el error en ϕ se calcula como la diferencia absoluta entre la densidad medida y la de referencia (cuarzo) $\rho_{ref} = 2.7 \text{ t/m}^3$, como se presenta en la ecuación 4.3. La validez de este supuesto se discutirá más adelante en la sección (ver Figura 4.3 en la página 63).

$$\Delta\rho_{s,i} = |\rho_{s,i} - \rho_{ref}|. \quad (4.3)$$

Para la estimación de la componente ΔC_p , se realiza un contraste entre el C_p calculado al preparar la muestra y el reporte de la balanza de humedad. Las diferencias entre dichos valores se pueden explicar mediante heterogeneidades en la suspensión debido a la superposición de procesos, incluyendo sedimentación, y segregación hidrodinámica de partículas, o bien errores en el manejo de las muestras. La definición es análoga a la de ρ_s y está dada por la ecuación 4.4.

$$\Delta C_{p,i} = |C_{p,i} - C_{p,humedad}|. \quad (4.4)$$

Descartando errores humanos y aquellos propios del equipo de medición, un factor determinante para las variaciones en la concentración en peso (C_p) reportadas es la capacidad de retención de agua por parte de las arcillas. Dicha agua no es recuperable, puesto que pasa a formar parte de la estructura cristalina cuando la muestra es sometida a desecación, generando discrepancias entre el C_p preparado (controlando masa sólida y masa líquida añadida) y el C_p observado por la balanza de humedad. Como las muestras empleadas en el presente estudio fueron preparadas en sistemas cerrados, la re-distribución de masa está representada por la ecuación 4.5 en la página siguiente. Para la deducción del error se considera que la

masa aparente de sólido incluye la masa de líquido atrapado (m_l^a) $m_s^* = m_s + m_l^a$. Si el sistema es cerrado, el líquido atrapado se descuenta de la fase dispersante, así $m_l^* = m_l - m_l^a$.

$$C_p^{real} = \frac{m_s + m_l^a}{m_s + m_l^a + m_l - m_l^a} \quad (4.5)$$

$$= \frac{m_s}{\underbrace{m_s + m_l}_{C_p^{preparado}}} + \frac{m_l^a}{m_s + m_l}, \quad (4.6)$$

luego, la expresión para ΔC_p está dada por la ecuación 4.7:

$$C_p^{real} - C_p^{prep} = \frac{m_l^a}{m_s + m_l}. \quad (4.7)$$

Una forma para estimar la masa de agua atrapada, inspirada en el caso de la montmorillonita [Mering, 1946], está dada por la ecuación 4.8

$$m_l^a = R_{max} \alpha \eta m_s, \quad (4.8)$$

donde R_{max} es el máximo teórico de absorción (gramos de agua por gramo de arcilla), α el contenido de arcilla del relave (también interpretable como la fracción sólida que efectivamente atrapa agua), η es una eficiencia de atrapamiento (decae con el envejecimiento de la arcilla [Mering, 1946]), y m_s la masa de sólido. Así, empezando con la ecuación 4.7, es posible deducir una expresión adimensional para el error (ecuación 4.9).

$$C_p^{real} - C_p^{prep} = R_{max} \alpha \eta \frac{m_s}{\underbrace{m_s + m_l}_{C_p^{prep}}}, \quad (4.9)$$

$$\Leftrightarrow \frac{\Delta C_p}{C_p} = R_{max} \alpha \eta = e_{rel}. \quad (4.10)$$

Para las muestras analizadas, el error relativo distribuye según una distribución log-normal. Una posible interpretación para ese hecho se lee entre líneas de la ecuación 4.10, donde podríamos entender que el envejecimiento de la arcilla (y su distribución) sigue la misma lógica que las leyes de minerales, relacionándose con el grado de meteorización de la arcilla. Las estadísticas de distribución son presentadas en la Figura 4.1 en la página siguiente.

En el caso de la (Na)-montmorillonita, está reportado que $R_{max} \sim 0.4$ gramos de agua por gramo de arcilla [Mering, 1946], y que η puede variar entre 15 % y 95 %, en función de los ciclos de hidratación que haya enfrentado la arcilla, y además de los grupos hidroxilo que tenga disponibles. Para tener una idea del error que podría significar el ignorar este hecho, y trabajar directamente con la concentración registrada en la preparación, la propagación de errores formal (según la ecuación 4.2 en la página anterior) fue representada gráficamente para distintos valores de η (ver Figura 4.2 en la página siguiente), donde se hace patente que para concentraciones altas el error puede llegar a ser del orden de 10 % si la arcilla es relativamente fresca. El error antes descrito es consecuencia de que el sistema sea cerrado, y podría contribuir a potenciales discrepancias entre resultados de laboratorio y lo reportado en la planta de procesamiento de minerales, puesto que ahí la variable de control (típicamente) será la gravedad específica de la pulpa. Luego, se puede obtener indirectamente la

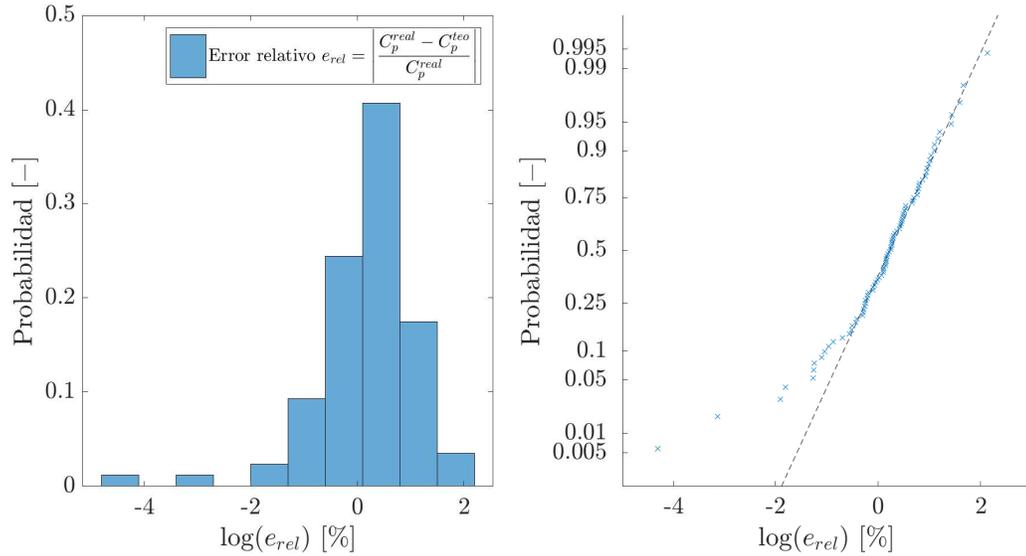


Figura 4.1: Histograma normalizado probabilidad error relativo en mediciones de C_p , para los distintos valores empleados en el presente trabajo de tesis. La distribución de los errores registrados resultó siendo log-normal, lo que sugiere una conexión fuerte entre la ocurrencia del error y la mineralogía constituyente.

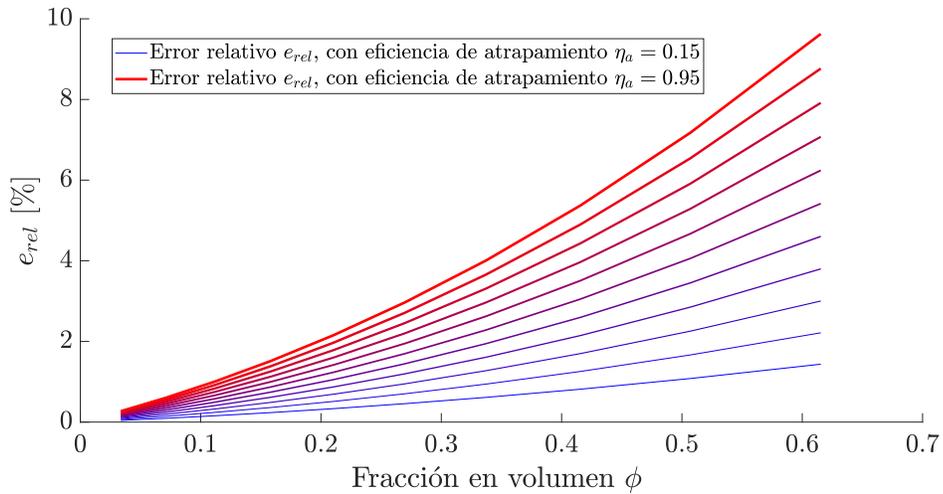


Figura 4.2: Propagación del error en por atrapamiento de agua, distintos escenarios simulados basados en eficiencias crecientes.

concentración en peso C_p , representada por la ecuación 4.11.

$$C_p^{Planta} = \frac{m_{s,2} + m_{l,2}^a}{m_{s,2} + m_{l,2}^a + m_{l,2}}. \quad (4.11)$$

Entendiendo los términos $m_{s,2}$ y $m_{l,2}^a$ como un sólo término de sólidos equivalente, podemos igualar con la ecuación del C_p de preparación:

$$m_s = m_{s,2} + m_{l,2}^a, \quad (4.12)$$

dejando en evidencia dos efectos que ocurren simultáneamente: i) los sólidos contenidos por unidad de volumen son menores, requiriéndose mayor cantidad de agua para procesar la misma cantidad de mineral seco, y ii) la separación sólido-líquido se hace ineficiente, ya que al requerir tratar un volumen mayor los flujos deben aumentar para no rebalsar el equipo. Bajo los supuestos presentados en los puntos anteriores, la cantidad de agua atrapada es la misma pues está en función de los sólidos totales, que son los mismos. Debido a ineficiencias del proceso, es probable que la cantidad de agua fresca no recuperada aumente (pues las eficiencias de recuperación son constantes, y estamos enviando mayores volúmenes de agua fresca al tranque).

Debido a limitaciones del reómetro, las suspensiones más concentradas debieron ser diluidas, por lo que no se dispone del dato de C_p de preparación. Luego, en esos casos, se realiza una estimación gruesa del ΔC_p , definiéndolo constante igual a 3% para las mediciones realizadas a $\phi \sim 0.5$ y 3.5% para las programadas a $\phi \sim 0.55$ (ver Tabla 3.5 en la página 54).

Con la finalidad de evaluar los parámetros responsables de la variabilidad en la concentración volumétrica y su importancia relativa, se realizó un análisis de sensibilidad en torno a puntos concentraciones en peso media-alta y alta. A partir de la Figura 4.3 en la página siguiente se puede deducir que el rol de la densidad de sólido es secundario si las variaciones son pequeñas, especialmente a concentraciones de sólido altas. El error en ϕ está dominado por la variabilidad en concentración en peso C_p .

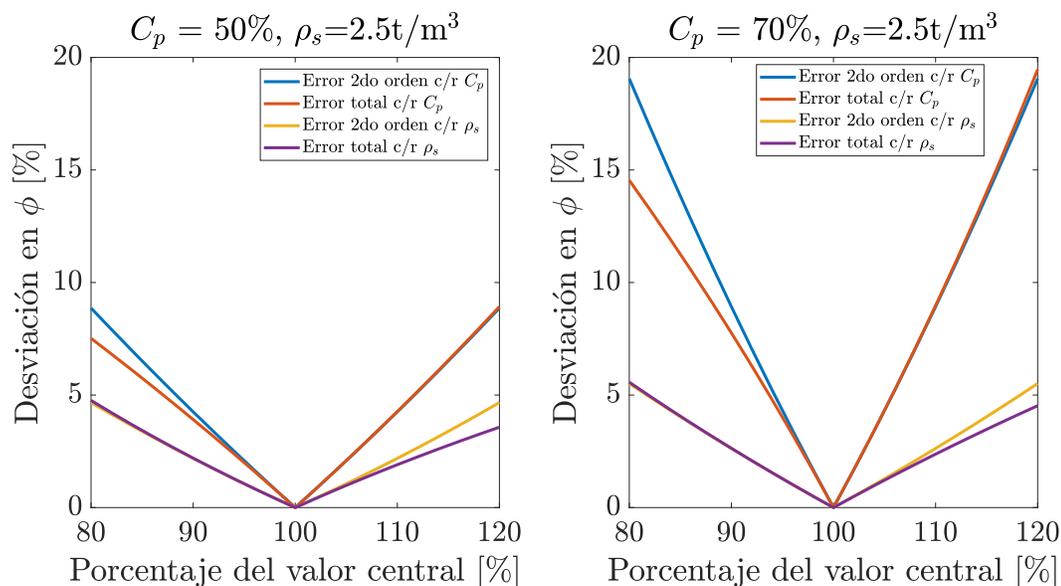


Figura 4.3: Análisis de sensibilidad fracción volumétrica ϕ , en torno de a) $C_p = 50\%$, $\rho_s = 2.7$ $[\text{t/m}^3]$, y b) $C_p = 70\%$, $\rho_s = 2.7$ $[\text{t/m}^3]$. Mayores pendientes significan mayor sensibilidad ante cambios en el parámetro correspondiente, pues pequeñas variaciones implicarían cambios significativos en el error reportado.

4.1.2. Estimación de incertidumbre en la caracterización reológica

Cada suspensión fue sometida a dos ensayos reológicos de diferente naturaleza: una prueba de histéresis (ver Tabla 3.3 en la página 50) y una rampa escalonada a tasa de deformación constante por tramos (ver Tabla 3.4 en la página 50). Los datos finales utilizados para el ajuste de modelos reológicos son filtrados a partir de la prueba escalonada, utilizando como valor medio el promedio en los tiempos finales y como escala de error la desviación estándar en el intervalo analizado, tal como se presenta en el código del Anexo A.1.5 en la página 131. A partir de la rampa escalonada representada en la figura 4.4 en la página siguiente, cada escalón ($\dot{\gamma}$ constante) se interpreta como diagramas independientes τ vs t , con la finalidad de evaluar a través de ellos si la suspensión alcanza el equilibrio estructural, o si hay alguna tendencia en los valores reportados de esfuerzo de corte τ . Para deformaciones bajas, entendidas como el adimensional $\dot{\gamma}t$, efectos inerciales del equipo o del aparato de medición están acoplados con la cinética estructural de la suspensión, dado que los tiempos de relajación son menores al aumentar $\dot{\gamma}$ (ver figura 4.5 en la página siguiente). Como norma general, sólo se tomarán los últimos puntos y aquellas tasas de deformación relevantes desde el punto de vista de la industria metalúrgica. Siguiendo el procedimiento planteado en [Reyes et al., 2019], para el ajuste paramétrico se considerarán sólo tasas de deformación en el rango 100-400 s^{-1} , asegurando así un alejamiento de una condición de *wall slip* y, por otro lado, del número de Reynolds crítico para la formación de vórtices de Taylor.

Esquemáticamente, el procesamiento de datos fue realizado como es descrito en el anexo A.1.5 en la página 131, representado en la Figura 4.6 en la página 65 y referido a continuación:

- Se separan del set de datos aquellas tuplas $(\dot{\gamma}_{exp}, \tau_{exp})$ cuyo valor de $\dot{\gamma}$ pertenece al rango $[100-400] \text{ s}^{-1}$.

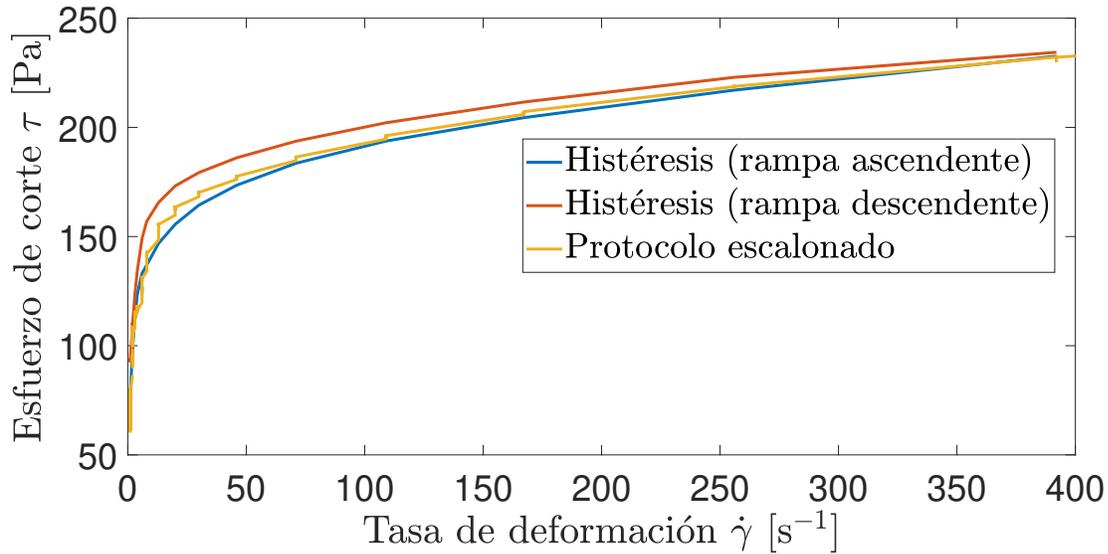


Figura 4.4: Respuesta reológica ejemplo ante protocolo, relave sintético *KK*, salinidad 100 % y concentración de referencia $\phi = 35\%$. A pesar de que las curvas resultantes de la prueba de histéresis presentan las formas esperables, los valores y respuesta real sólo aparecen cuando la muestra ha alcanzado el equilibrio estructural en cada punto ($\dot{\gamma}$ constante) del diagrama.

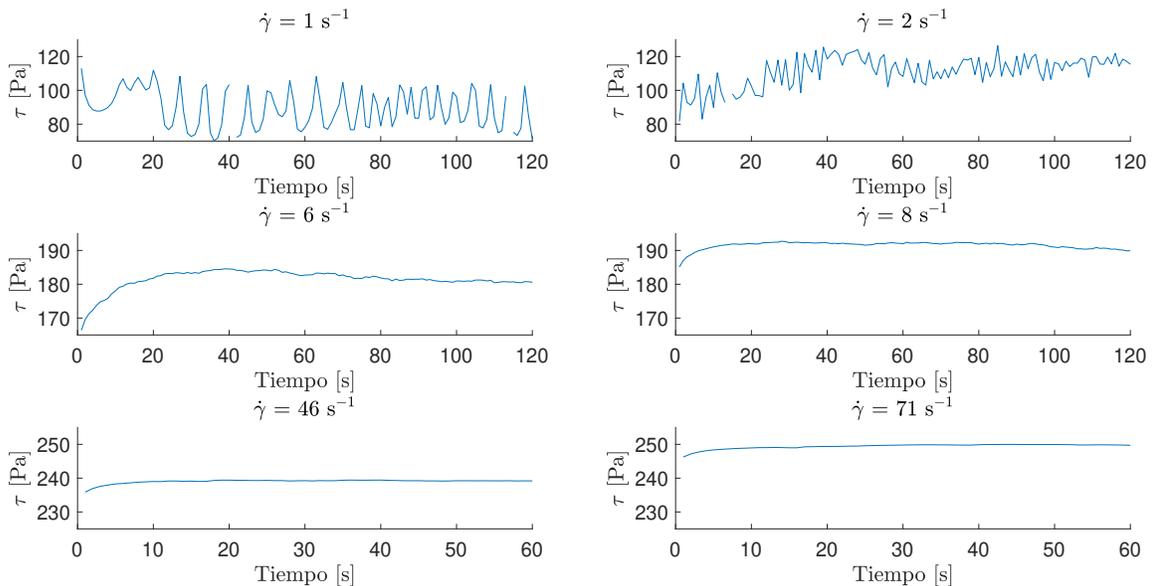


Figura 4.5: Transiente estructural ante rampa escalonada protocolo, relave sintético **KK**, salinidad 50 % y concentración de referencia $\phi = 45\%$. El tiempo en el cual el equilibrio se alcanza es función de la tasa de deformación aplicada y del material.

- Cada escalón en el intervalo es interpretado como una curva τ vs t , a tasa de deformación constante. Se toma algún valor t_i en el intervalo temporal para, a contar de él, promediar y reportar el dato τ_f^i , promedio de los valores τ entre t_i y t_f .
- La variabilidad de la medida se toma como el valor de la desviación estándar de τ sobre el intervalo completo.
- Se genera una nueva curva $(\dot{\gamma}_f, \tau_f)$, que junto con las desviaciones σ_τ y $\sigma_{\dot{\gamma}}$ alimentan las rutinas de ajuste paramétrico.

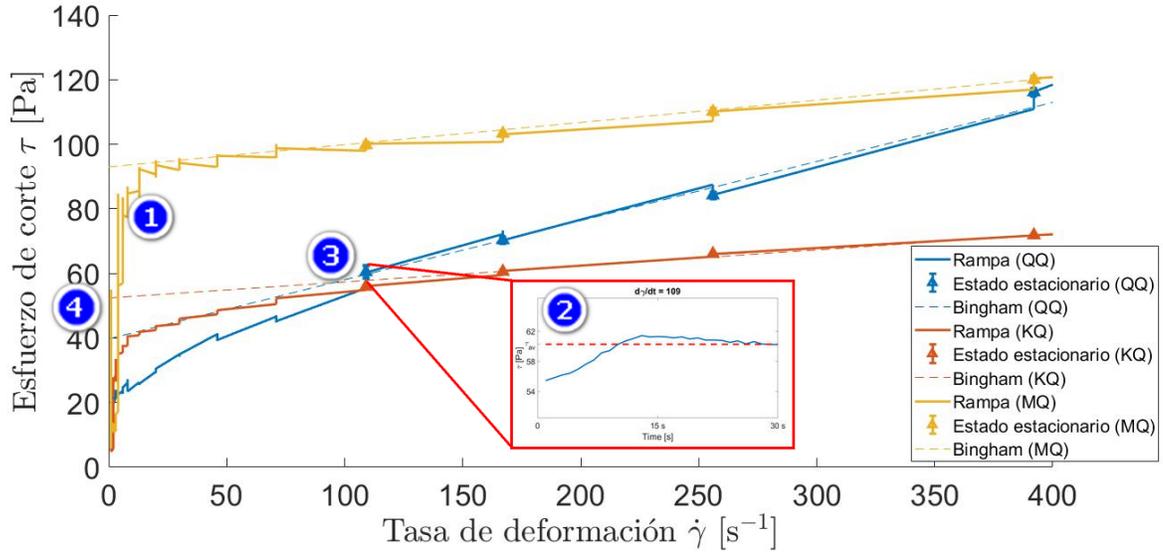


Figura 4.6: (1) A partir de cada escalón del reograma por protocolo se obtiene (2) una curva τ vs t , para $\dot{\gamma}$ constante. (3) El valor reportado será el promedio de los valores de τ en un intervalo definido a criterio del autor, y la variabilidad se estima con la desviación estándar de las mediciones en dicho intervalo. (4) Finalmente, se pueden deducir parámetros operacionales derivados de la reología mediante la resolución de un problema inverso, como la tensión de fluencia si se ajusta un modelo que la incluya. Las curvas representadas fueron obtenidas a partir de suspensiones de $C_p \approx 60\%$ en agua salada (100% de la salinidad relativa del mar).

4.1.3. Caracterización granulométrica vía FBRM: Propagación de errores

Dado el proceso de suavizamiento y la forma de adquisición de datos, puede incorporarse error en los valores mostrados y debe ser estimado. Error en los datos crudos propagan al aplicar operadores funcionales, y la incertidumbre resultante escala con las derivadas multivariable del funcional. Error para el vector \mathbf{f}_0 es estimado calculando la desviación estándar en el proceso de promediado, luego \mathbf{f}_0 sigue la ecuación 4.13:

$$\mathbf{f}_0 = \bar{\mathbf{f}}_0 \pm \sigma \quad (4.13)$$

Formalmente, \mathbf{f}_0 debe representarse en forma discreta, y cada componente (digamos, la componente j -ésima) del vector de distribución ponderada \mathbf{f}_i tiene la forma presentada en

la ecuación 4.14:

$$f_i^j(\mathbf{f}_0) = \frac{x_j^i f_0^j}{\sum_k x_k^i f_0^k}, \quad (4.14)$$

donde x_j^i corresponde a la potencia i -ésima del largo del canal j -ésimo. Como los valores x_j son fijos (canales de medición del equipo), interpretamos cada f_i^j como funciones escalares que dependen de los valores de \mathbf{f}_0 . Luego, proponemos una expansión de Taylor de orden 2 para la función $f_i^j(\mathbf{f}_0)$, centrada en el promedio del vector \mathbf{f}_0 .

$$f_{i,j}(\bar{\mathbf{f}}_0 \pm \boldsymbol{\sigma}) \approx f_i^j(\bar{\mathbf{f}}_0) + \nabla f_{i,j} \cdot \boldsymbol{\sigma} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma}^T H f_i^j \boldsymbol{\sigma}, \quad (4.15)$$

donde ∇f_i^j y $H f_i^j$ son respectivamente el gradiente y el hessiano de f_i^j , ambos evaluados $\bar{\mathbf{f}}_0$. Utilizando la ecuación 4.15 podemos estimar el error de cada componente del vector \mathbf{f}_i ,

$$\sigma_{\mathbf{f}_i}^j = |\nabla f_i^j \cdot \boldsymbol{\sigma}| + \left| \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma}^T H f_i^j \boldsymbol{\sigma} \right| \quad (4.16)$$

Los componentes del gradiente y hessiano de cada función escalar f_i^j se obtienen calculando sus derivadas con respecto a cada componente del vector f_0 .

Gradiente

$$(\nabla f_i^j)_l = \frac{\partial}{\partial f_0^l} \left[\frac{x_j^i f_0^j}{\sum_k x_k^i f_0^k} \right] = \frac{-x_j^i x_l^i}{\left(\sum_k x_k^i f_0^k \right)^2} f_0^j, \quad \text{si } l \neq j \quad (4.17)$$

$$(\nabla f_i^j)_j = \frac{\partial}{\partial f_0^j} \left[\frac{x_j^i f_0^j}{\sum_k x_k^i f_0^k} \right] = \frac{x_j^i}{\left(\sum_k x_k^i f_0^k \right)^2} \left(\sum_k x_k^i f_0^k - f_0^j x_j^i \right), \quad \text{si } l = j \quad (4.18)$$

Hessiano

$$(Hf_i^j)_{ml} = \frac{2x_j^i x_l^i x_m^i}{\left(\sum_k x_k^i f_0^k\right)^3} f_0^i, \quad \text{si } l \neq j \ \& \ m \neq j \quad (4.19)$$

$$(Hf_i^j)_{jl} = \frac{x_j^i}{\left(\sum_k x_k^i f_0^k\right)^2} \left(\frac{2x_l^i x_j^i}{\sum_k x_k^i f_0^k} f_0^j - x_l^i \right), \quad \text{si } l \neq j \ \& \ m = j \quad (4.20)$$

$$(Hf_i^j)_{mj} = \frac{x_j^i}{\left(\sum_k x_k^i f_0^k\right)^2} \left(\frac{2x_m^i x_j^i}{\sum_k x_k^i f_0^k} f_0^j - x_m^i \right), \quad \text{si } l = j \ \& \ m \neq j \quad (4.21)$$

$$(Hf_i^j)_{jj} = \frac{x_j^i}{\left(\sum_k x_k^i f_0^k\right)^2} \left(\frac{2x_j^i x_j^i}{\sum_k x_k^i f_0^k} f_0^j - 2x_j^i \right), \quad \text{si } l = j \ \& \ m = j. \quad (4.22)$$

4.1.4. Análisis de alcances y compatibilidad modelos reológicos

Como fue expuesto en la sección 2.4 en la página 13, existen diversos métodos para representar el comportamiento reológico de un fluido en particular. Cuando se sabe que las suspensiones de un material exhiben un comportamiento no newtoniano, y que además éste depende de la concentración de la suspensión, nace la necesidad de reconciliar ambas descripciones. Para evaluar una posible reconciliación de los modelos de suspensiones con los de reología newtoniana equivalente, es necesario definir en primera instancia los alcances de cada uno. Los modelos clásicos de reología de suspensiones, que relacionan parámetros reológicos con la concentración volumétrica ϕ (de la forma dada por la ecuación 2.20 en la página 20), presuponen una matriz líquida con comportamiento newtoniano, la cual dispersa efectiva y homogéneamente una fase sólida constituida -típicamente- de esferas monodispersas que interactúan entre sí. Correcciones pueden ser hechas a las distintas componentes para representar uno o más efectos deseados según la aplicación, pero se mantienen las siguientes restricciones:

- $\eta > 0$, para todo ϕ . En el límite disuelto, la ecuación para la viscosidad de la suspensión está dada por la fórmula de Einstein [Einstein, 1906]:

$$\eta_r = 1 + [\eta]\phi, \quad (4.23)$$

con $[\eta] = \frac{5}{2}$ para esferas monodispersas, y es mayor a ese valor en cualquier otro caso. Este hecho hace imposible conciliar el comportamiento *shear thinning* en el límite $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$.

- Las ecuaciones dejan de ser válidas en $\phi_c \sim \phi_m^-$, dado que en $\phi = \phi_m$ el confinamiento impide la movilidad de las partículas. Este hecho hace imposible conciliar el comportamiento *shear thickening* en el límite $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$.

A pesar de que en el límite $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ los modelos no se pueden compatibilizar, la hipótesis de flujo viscométrico (flujo concéntrico y axisimétrico) deja de ser válida a una tasa de deformación crítica dada por el número de Reynolds de Couette. Dada la naturaleza hiperconcentrada de las suspensiones, supondremos que el efecto que la segregación hidrodinámica tiene sobre la reología de la suspensión es considerable a tasas de deformación mayores a $\dot{\gamma}_{crit}$ de estabilidad lineal, entendida como la más pequeña de las tasas de deformación que gatillan la aparición de flujos helicoidales. Dentro del rango de tasas de deformación válidas, combinamos las ecuaciones 2.3 en la página 14 y 2.20 en la página 20, y se tiene el modelo compuesto representado por la ecuación 4.24.

$$\frac{\tau(\dot{\gamma}_c)}{\dot{\gamma}_c} = \eta_f \left(1 - \frac{\phi}{\Phi_m} \right)^{-q}, \quad (4.24)$$

donde $\Phi_m = \varphi\phi_m$ (ver ecuación 2.22 en la página 21) denota la fracción de empaquetamiento efectiva de la suspensión y $\dot{\gamma}_c$ una tasa de deformación característica del problema. Su elección no es arbitraria, sino que responde a condiciones de compatibilidad física, a discutir más adelante en la sección. A continuación, evaluaremos la compatibilidad de los modelos clásicos aplicados en metalurgia.

4.1.4.1. Compatibilidad modelo de Bingham

Utilizando un modelo tipo Bingham (ecuación 2.4 en la página 15) para τ , la expresión para Φ_m toma la forma

$$\frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + \mu_B = \eta_f \left(1 - \frac{\phi}{\Phi_m} \right)^{-q}. \quad (4.25)$$

Notamos que la ecuación 4.25 tiene una singularidad no reparable en $\dot{\gamma} = 0$, respuesta a la existencia de la tensión de fluencia, además de la singularidad derivada del límite físico de la concentración máxima ($\phi \rightarrow \phi_m^-$). Dada la forma de la ecuación 4.25, para $\dot{\gamma}$ lo suficientemente grandes, la expresión se simplifica a:

$$\mu_B = \eta_f \left(1 - \frac{\phi}{\Phi_m} \right)^{-q}, \quad (4.26)$$

que en realidad dice que podemos utilizar la viscosidad de Bingham como viscosidad de la suspensión, para flujos altamente deformados (e.g. turbulentos). La validez de este supuesto está condicionada a los valores de τ_0 , $\dot{\gamma}$ y μ_B , y la precisión será elevada mientras se cumpla la condición planteada en la ecuación 4.27:

$$\frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} \ll \mu_B. \quad (4.27)$$

En el límite $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$, la ecuación 4.25 entrega una expresión para calcular la fracción de empaquetamiento máximo directamente a partir de parámetros de la suspensión, dada por

la ecuación 4.28.

$$\Phi_m = \frac{\phi}{1 - \left(\frac{\eta_f}{\mu_B}\right)^{\frac{1}{q}}}, \quad (4.28)$$

sin embargo, y cómo ha sido mencionado con anterioridad, el límite $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ no está dentro del rango de validez de las hipótesis. A la luz de los resultados experimentales, hemos evidenciado que la condición 4.27 en la página anterior no necesariamente se cumple. El desarrollo teórico de esta parte será abordado en la sección 4.2.7.2 en la página 97.

4.1.4.2. Compatibilidad modelo de Herschel-Bulkley

El modelo de Herschel-Bulkley (ecuación 2.6 en la página 15) posee dos tipos de comportamiento límite posibles: $\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow \infty} \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = 0$ (*shear thinning*), o $\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow \infty} \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \infty$ (*shear thickening*). Dado que la hipótesis de fluido no-newtoniano equivalente no es válida en todo el dominio de $\dot{\gamma}$ (por los efectos de segregación), los comportamientos límite no llevan a conjeturas con sentido físico en la ecuación conjunta. Para una tasa de deformación de referencia $\dot{\gamma}_c$, la ecuación 4.24 en la página anterior toma la forma 4.29:

$$\Phi_m(\dot{\gamma}) = \frac{\phi}{1 - \left(\frac{\eta_f \dot{\gamma}_c}{\tau_0 + K \dot{\gamma}_c^n}\right)^{\frac{1}{q}}} \quad (4.29)$$

4.1.4.3. Compatibilidad modelo de Casson generalizado

Utilizando un modelo tipo Casson (ecuación 2.7 en la página 15) generalizado, es decir, cuyo exponente es un parámetro n arbitrario en lugar de 0.5, la expresión para Φ_m toma la forma:

$$\left(\frac{\tau_0}{\dot{\gamma}}\right)^n + \mu_C^n = \eta_f^n \left(1 - \frac{\phi}{\Phi_m}\right)^{-nq}. \quad (4.30)$$

Notamos que la ecuación 4.30 tiene una singularidad no reparable en $\dot{\gamma} = 0$, en respuesta a la existencia de la tensión de fluencia, además de la singularidad derivada del límite físico de la concentración máxima ($\phi \rightarrow \phi_m$). Dada la forma de la ecuación, para $\dot{\gamma}$ lo suficientemente grandes, la expresión se simplifica a

$$\mu_C = \eta_f \left(1 - \frac{\phi}{\Phi_m}\right)^{-q}, \quad (4.31)$$

que en realidad dice que podemos utilizar la viscosidad de Casson como viscosidad de la suspensión. La validez de este supuesto, al igual que para el caso de Bingham, está condicionada a los valores de τ_0 , $\dot{\gamma}$ y μ_C .

4.1.4.4. Compatibilidad modelo de Quemada

Una aproximación distinta es la que propone Quemada [Quemada, 1998], que permite en algunos casos la reconciliación de observaciones reológicas utilizando un modelo de suspensiones dado por la ecuación 2.27 en la página 21. Es importante notar que para una concentración $\bar{\phi}$ dada, $\chi(\bar{\phi})$ es constante, por lo que es susceptible de ser estimado mediante métodos de resolución de problemas inversos. A partir de la ecuación 2.27 en la página 21 podemos estimar directamente los parámetros

- Viscosidad límite de la suspensión, η_∞ .
- Escala característica para la tasa de deformación, t_c .
- Índice reológico de la suspensión, $\chi(\phi)$.
- Parámetro “ley de potencia” de la cinética estructural, p .
- Exponente del modelo para la viscosidad relativa, $q \sim 2$.

El modelo estructural, planteado en la ecuación 2.27 en la página 21, es capaz de capturar distintos comportamientos reológicos al variar el índice $\chi(\phi)$, como puede verse en la figura 4.7 y en la tabla 4.2 en la página siguiente.

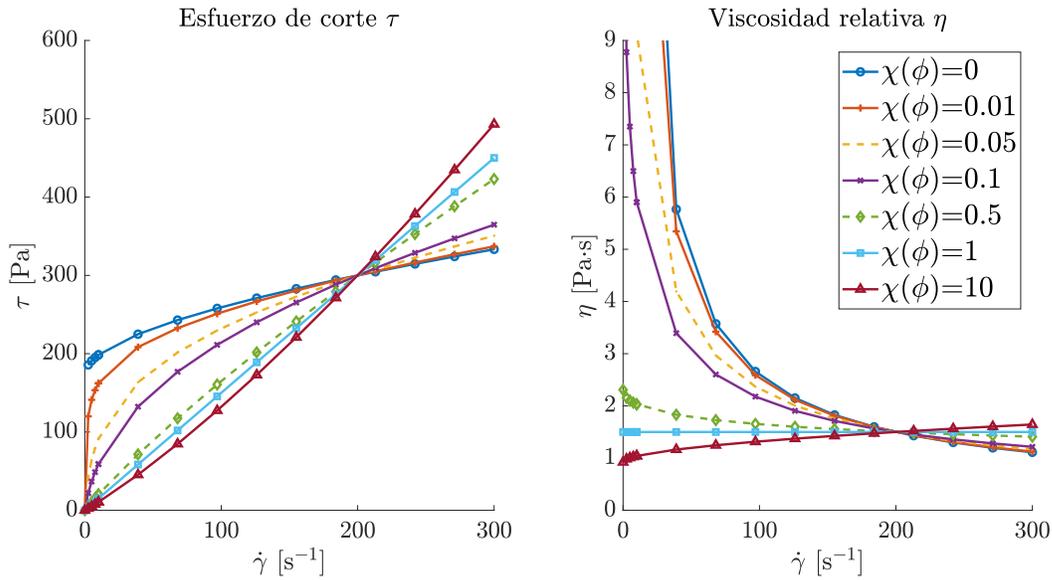


Figura 4.7: Modelo estructural de Quemada [Quemada, 1998], capturando diferentes comportamientos reológicos al variar el parámetro $\chi(\phi)$ (ver ecuación 2.20 en la página 20). Los valores de los demás parámetros del modelo y el código generador de la figura están disponibles en la sección A.2.3 en la página 139 de los anexos.

A partir de la definición de χ y del dato exacto de η_∞ se puede deducir también el valor de la viscosidad límite en $\dot{\gamma} \rightarrow 0$, η_0 . Con ellas, el valor de q y conociendo la viscosidad del fluido ϕ_F se pueden despejar los confinamientos límite para la suspensión, dados por las ecuaciones 4.32 en la página siguiente. Es importante notar que la definición es análoga a la obtenida en el límite $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ de los modelos de Bingham y Casson, que aparecerían como

Tabla 4.2: Comportamientos reológicos modelo Quemada, para distintos valores del índice reológico $\chi(\phi)$ (extraído de [Quemada, 1998]).

Índice reológico $\chi(\phi)$	Comportamiento reológico	Rango de ϕ
$\chi(\phi) \rightarrow 0^+$	Plástico	$\phi = \phi_0$
$0 < \chi(\phi) < 1$	Pseudoplástico	$\phi < \phi_0 < \phi_\infty$
$\chi(\phi) = 1$	Newtoniano	$\phi_0 = \phi_\infty$
$1 < \chi(\phi) < \infty$	Dilatante	$\phi < \phi_\infty < \phi_0$

casos particulares en los que las concentraciones ϕ_0 y ϕ_∞ son iguales.

$$\phi_\infty = \frac{\phi}{1 - \sqrt[q]{\frac{\eta_F}{\eta_\infty}}}, \quad \phi_0 = \frac{\phi}{1 - \sqrt[q]{\frac{\eta_F}{\eta_0}}} \quad (4.32)$$

El caso $\chi(\phi) = 0$ es de especial interés, puesto que es el único (no negativo) en el cual la viscosidad es singular para $\dot{\gamma} \rightarrow 0^+$ (ver ecuación 2.27 en la página 21). Al aplicar la definición de viscosidad generalizada 2.3 en la página 14, el comportamiento reológico queda determinado por los valores de p y q , en particular, la observación de esfuerzo de fluencia. Se pueden distinguir los siguientes casos:

1. Esfuerzo infinito. Si $\frac{1}{q} < p$, $\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \tau = \infty$.
2. Esfuerzo nulo. Si $\frac{1}{q} > p$, $\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \tau = 0$. y el comportamiento reológico queda caracterizado por la ecuación

$$\tau^{\frac{1}{q}} = t_c^{-p} \eta_\infty^{\frac{1}{q}} \dot{\gamma}^{\frac{1}{q}-p} + (\eta_\infty \dot{\gamma})^{\frac{1}{q}}, \quad (4.33)$$

que corresponde a un modelo tipo Sisko generalizado (ecuación 2.9 en la página 16 para el caso $q = 1$).

3. Esfuerzo finito y observable. Si $\frac{1}{q} = p$, $\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \tau = \left(\frac{\eta_\infty}{t_c}\right)^p = \tau_0$, y el comportamiento reológico queda caracterizado por la ecuación

$$\tau^p = \tau_0^p + (\eta_\infty \dot{\gamma})^p, \quad (4.34)$$

que corresponde a un modelo tipo Casson (ecuación 2.7 en la página 15) para el caso $q = 2$ (en otro caso, se dirá Casson generalizado o Heinz-Casson).

La versatilidad del modelo propuesto por Quemada para capturar las diferentes reologías lo hacen ideal para la realización de un análisis exploratorio, especialmente cuando las muestras no presentan tensión de fluencia.

4.1.5. Validez de las mediciones según criterio de Taylor de estabilidad lineal

Retomando el análisis de estabilidad lineal para la configuración de cilindros concéntricos presentado en la sección 3.6.1 en la página 48, podemos definir lo siguiente. El flujo entre

cilindros concéntricos corresponde a un flujo viscométrico, los cuales se caracterizan por configuraciones simples en las que el único componente relevante del tensor de esfuerzos es el cizalle puro y, por lo tanto, el problema inverso de la viscosidad se puede resolver directamente ajustando las medidas experimentales de alguna magnitud física, como (por ejemplo) el torque (ecuaciones 4.35):

$$M = \iint_A \tau_{r\theta} d\vec{S}, \quad \tau_{r\theta}^{visc} = \mu \left[r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\theta^{visc}}{r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} \right], \quad v_\theta^{visc} = \frac{\omega r_i^2}{r_e^2 - r_i^2} \left(\frac{r_e^2}{r} - r \right). \quad (4.35)$$

Cuando $Re_{Couette} \geq Re_{Taylor}$, el flujo puede ser concéntrico o helicoidal y, en particular, deja de ser viscométrico. Luego, de ser deseada la interpretación de alguna magnitud física medida como parámetros del flujo, deben ser resueltas las ecuaciones completas (Navier-Stokes o alguna generalización para fluidos no newtonianos), tanto para el campo de velocidades como para el esfuerzo de corte. La estabilidad del flujo asociado a la caracterización reológicas de

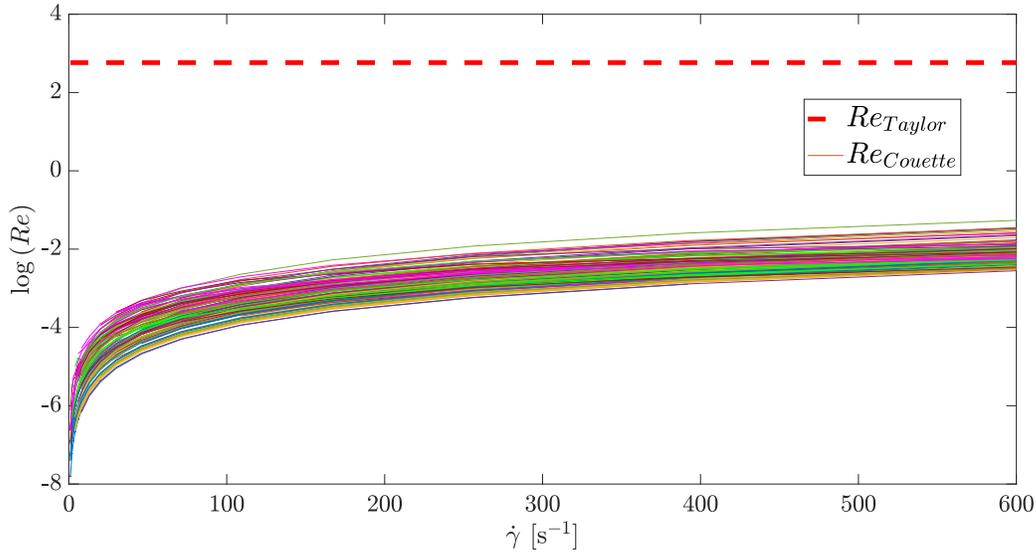


Figura 4.8: Estabilidad lineal flujo de Couette (criterio Re_{Taylor}). La condición de transición a flujo helicoidal, según criterios de estabilidad lineal, está órdenes de magnitud lejos de cumplirse. Es importante notar que las zonas de estabilidad fueron determinadas suponiendo perturbaciones infinitesimales. Ante perturbaciones finitas la transición podría ser más temprana.

las suspensiones del presente estudio es evaluada mediante el cálculo del $Re_{Couette}$, entendido como la ecuación, luego de realizar la corrección por viscosidad generalizada (ecuación 2.3 en la página 14) a la ecuación 3.9 en la página 49

$$Re_{Couette} = \frac{\delta^2 - 1}{1 + \delta^2} \dot{\gamma}_{rep}^2 R_e (R_e - R_i) \frac{\rho_T}{\tau_{rep}}, \quad (4.36)$$

donde ρ_T es la densidad de la suspensión, y los demás parámetros están definidos en la sección 3.6.1 en la página 48. Los resultados se muestran en la Figura 4.8, donde se puede ver que la estabilidad lineal está garantizada por más de 4 órdenes de magnitud para todos los casos.

4.1.6. Problema inverso: Planteamiento y resolución

El problema de reconocimiento paramétrico fue abordado en tres etapas exploratorias, con la finalidad de obtener los parámetros que más fielmente reflejen las observaciones experimentales, y además consigan capturar y propagar la incertidumbre. Dicho punto es un factor clave y distintivo del presente trabajo. La estrategia final aparece como una combinación de las distintas aproximaciones a continuación descritas.

4.1.6.1. Primer método: Problema aislado

En una primera instancia, el reconocimiento paramétrico se realizó para cada curva de forma aislada, como se muestra en la figura 4.9. La función a minimizar es la diferencia cuadrática entre valor predicho y valor observado, tomando únicamente en consideración el valor central de las medidas experimentales. Dicha práctica consigue que las curvas sean ajustadas eficientemente, sin embargo, la información de la variabilidad de las mediciones se pierde, pues los parámetros solución del problema inverso son fijos. Siguiendo el ejemplo

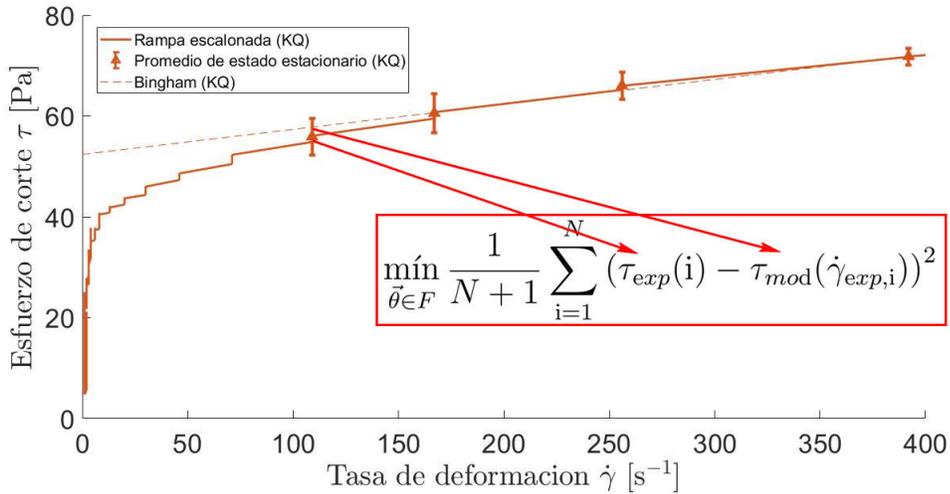


Figura 4.9: Planteamiento problema inverso: primera aproximación. La función de costo a minimizar es sólo la diferencia cuadrática media entre el valor medido y el esperado.

de la figura 4.9 (ajuste de Bingham), los parámetros se escriben como la solución de la ecuación 4.37:

$$[\tau_0, \mu_B] = \arg \min_{\bar{\theta} \in F} \left\{ \frac{1}{N+1} \sum_{i=1}^N (\tau_{exp}(i) - \tau_{mod}(\dot{\gamma}_{exp,i}))^2 \right\} \quad (4.37)$$

Una pequeña variación en la metodología de cálculo permite dar cuenta del error experimental, incorporando un peso extra en la función de mínimos cuadrados para aquellos puntos que están fuera de la barra de error. Aquellos puntos (n -tuplas dentro del espacio de parámetros) que están dentro del rango aceptado tendrán un peso menor, lo cual los favorece, pues la función está siendo minimizada, proporcional a la distancia de la medición reportada. A pesar de otorgar cierta flexibilidad al ajuste, no propaga la incertidumbre a los parámetros finales.

4.1.6.2. Segundo método: Problemas simulados

Típicamente, incluso en la literatura científica del área, los errores no son reportados o propagados apropiadamente. Los problemas de reología se analizan en triplicado (o n pruebas), y el valor reportado de los parámetros es el promedio de entre los tres (o n) resultados del problema tipo 4.37 en la página anterior, con una variabilidad que escala con su desviación estándar. Dicho método no es apropiado por las siguientes razones:

- Existen no linealidades en la respuesta reológica del material (suspensiones de partículas).
- Existen no linealidades en los modelos que representan dicha respuesta. En particular, si se tienen n curvas, la curva numérica que resulta del promedio de los parámetros resultado de los problemas individuales no corresponde al promedio de las curvas experimentales.
- La naturaleza de los fenómenos físicos involucrados puede hacer que los errores asociados se subestimen al medir en las vecindades de los puntos singulares. En el caso de la viscosidad relativa de la suspensión, o bien de la tensión de fluencia de la misma, representadas respectivamente por las ecuaciones 2.19 en la página 20 y 2.21 en la página 20, el error supera rápidamente el valor real cuando $\phi \rightarrow \phi_m$.
- Se desconoce la naturaleza de la distribución del error (que no tiene por qué ser gaussiana).

Dicho lo anterior, se plantea la siguiente metodología: Tomando como base los valores reportados τ_{exp} , $\dot{\gamma}_{exp}$ y sus desviaciones σ_τ y $\sigma_{\dot{\gamma}}$ se generan N vectores τ_{sim} y $\dot{\gamma}$, que apuntan a simular curvas hipotéticas que pueden existir dentro de los rangos reportados por la variabilidad de la medición experimental. Sin pérdida de generalidad, los vectores antes descritos están representados por la ecuación 4.38:

$$\tau_{sim} = \tau_{exp} + \sigma_\tau (2\mathcal{U} - 1), \quad (4.38)$$

donde \mathcal{U} es una variable aleatoria que distribuye uniformemente en el intervalo $[0, 1]$. Así, cada nueva curva $(\dot{\gamma}_{sim}, \tau_{sim})$ es ajustada individualmente, y los parámetros reportados se extraen estadísticamente a partir de la distribución de parámetros obtenidas, en función de la naturaleza de la misma (gaussiana, log-normal, gamma, beta, etc.) y del criterio del autor. Para conservar la simplicidad, supondremos que la media y la desviación estándar son estimadores robustos de los parámetros del modelo y el error asociado. Como ejemplo, suponiendo que estamos ajustando un modelo de Bingham, los parámetros están dados por la solución de la ecuación 4.39:

$$[\tau_0^i, \mu_B^i] = \arg \min_{\tilde{\theta} \in F} \left\{ \frac{1}{N_s + 1} \sum_{k=1}^{N_s} (\tau_{sim}^i(k) - \tau_{mod}(\dot{\gamma}_{sim,k}^i))^2 \right\}, \quad (4.39)$$

$$\tau_0 = \langle \tau_0^i \rangle \pm \text{std}(\tau_0^i), \quad (4.40)$$

$$\mu_B = \langle \mu_B^i \rangle \pm \text{std}(\mu_B^i). \quad (4.41)$$

y luego los valores reportados son dados por las ecuaciones 4.40 y 4.41. Gráficamente, el procedimiento anterior es presentado en la Figura 4.10 en la página siguiente.

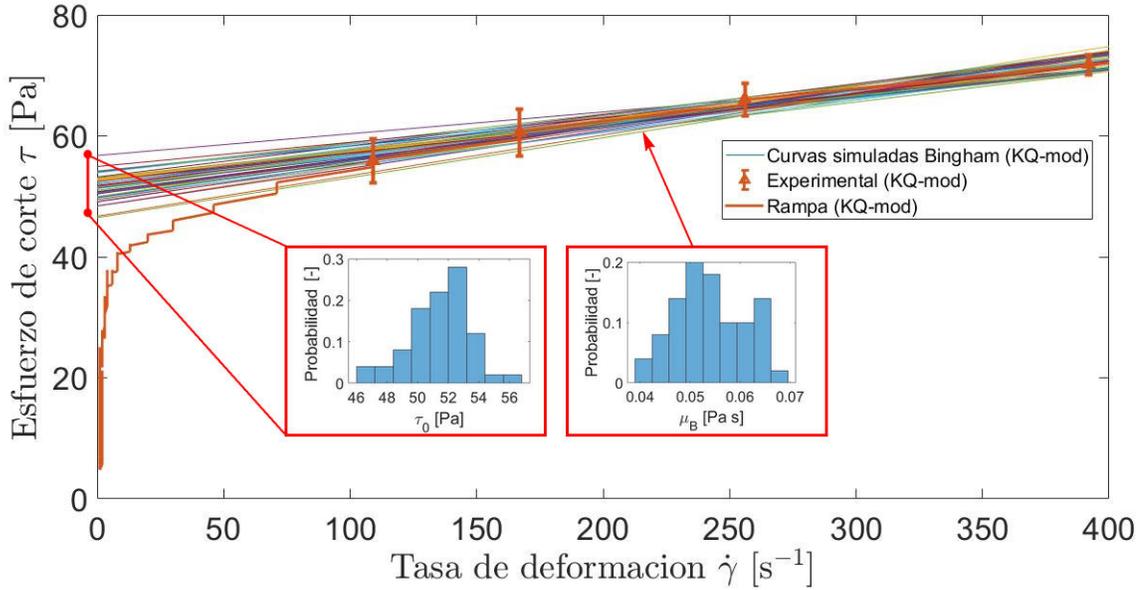


Figura 4.10: Planteamiento problema inverso: segunda aproximación. La función de costos a minimizar es la misma, pero varía el número. Se simulan N escenarios diferentes, dentro de los rangos de la variabilidad experimental, y todos son ajustados individualmente con la finalidad de conocer la distribución y rangos de error de los valores solución.

4.1.6.3. Tercer método: Problemas anidados

Otra alternativa para resolver el problema inverso es la de plantear distintos problemas anidados. Bajo la premisa de que los modelos matemáticos validados aportan información de la física del problema (en la forma de las curvas solución), acoplar modelos favorece el ajuste paramétrico al preferir, en términos de la función de costos, aquellas combinaciones paramétricas que permiten que la forma de todas las curvas simultáneamente se ajusten lo mejor posible. Para fijar ideas, se consideró el siguiente esquema:

- Se busca ajustar simultáneamente la respuesta reológica de un relave a 4 distintas concentraciones volumétricas, con un modelo reológico que incluya la tensión de fluencia entre sus parámetros. Por simplicidad para este ejercicio, consideraremos el modelo de Bingham. Así, este punto involucra 8 parámetros independientes en un vector $[\tau_0^1 \mu_B^1 \tau_0^2 \mu_B^2 \tau_0^3 \mu_B^3 \tau_0^4 \mu_B^4]$ (ver Figura 4.11 en la página siguiente).
- De los parámetros antes mencionados (que para efecto del problema inverso son incógnitas), se utilizan 4 como entrada para el ajuste del modelo de Heymann, en un vector $\tau_0^{exp} = [\tau_0^1 \tau_0^2 \tau_0^3 \tau_0^4]$. Además, este modelo involucra 3 parámetros; τ^* , ϕ_m y n (sensibilidad en torno a 2). Ver Figura 4.12 en la página 77. Sin pérdida de generalidad, podríamos haber utilizado μ_B y el modelo de Krieger & Dougherty, según lo demostrado en la sección 4.1.4.1 en la página 68.
- Una función de costos global es construida sumando las componentes individuales de los problemas tipo 4.37 en la página 73 de los ajustes de Bingham y Heymann. Los pesos de cada contribución son definidos empíricamente.

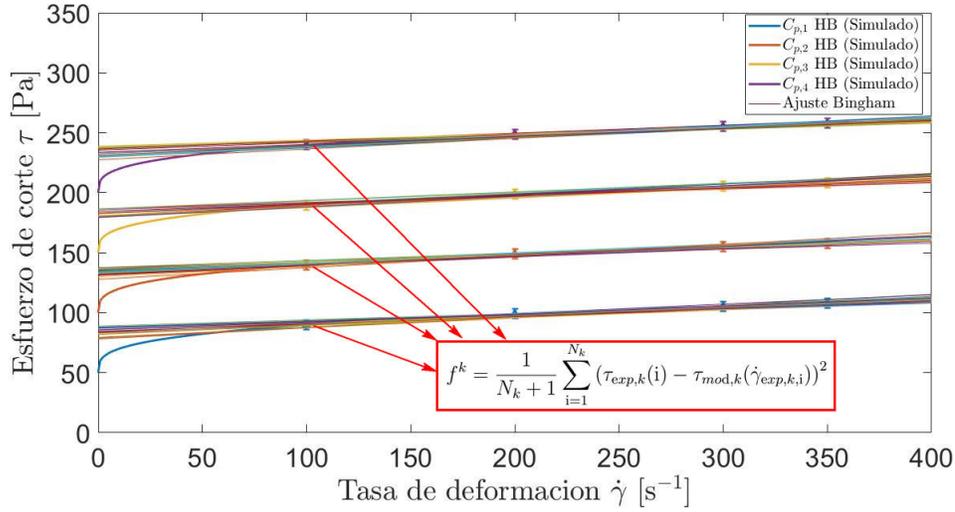


Figura 4.11: Planteamiento problema inverso: tercera aproximación. Se plantea una sola función de costos, que incorpora las diferencias cuadráticas medias de más de una curva de comportamiento reológico simultáneamente. Así, el ajuste global (bajo criterios arbitrarios) es privilegiado por sobre los individuales, con la finalidad de dar consistencia a la interpretación holística del fenómeno. Las curvas continuas fueron simuladas con el modelo de Herschel Bulkley.

Las funciones de costo mencionadas en el último punto están dadas por la ecuación 4.37 en la página 73, y la solución del problema global por la ecuación 4.42. Los pesos empíricos λ_i y α son constantes que se escogen arbitrariamente:

$$[\tau_0^1, \mu_B^1, \dots, \tau_0^4, \mu_B^4, \tau^*, \phi_m, n] = \arg \min_{\vec{\theta} \in F} \left\{ \sum_{i=1}^4 \lambda_i f^i + \alpha f^H \right\}, \quad (4.42)$$

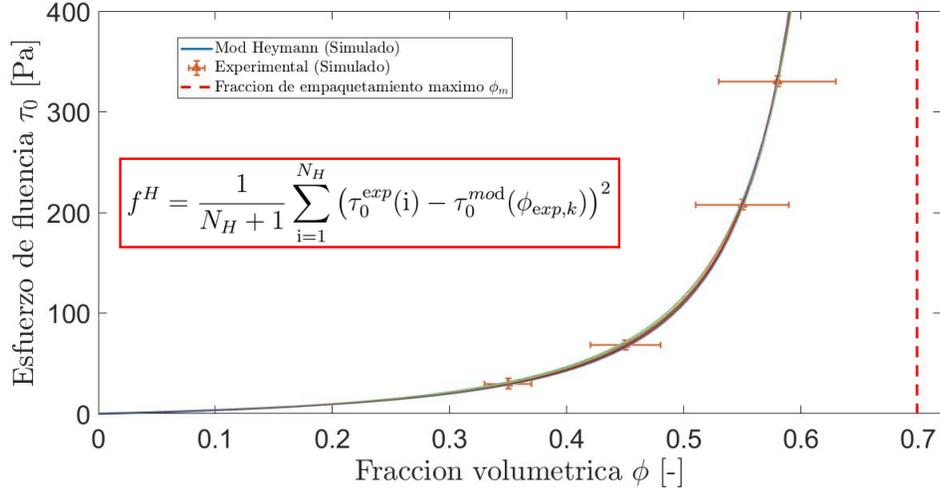


Figura 4.12: Planteamiento problema inverso: tercera aproximación (Heymann). Representación del ajuste del modelo de Heymann. Los puntos experimentales también son variables del modelo, por lo que la elección del valor de α es crucial e impacta directamente la calidad de los ajustes. El criterio es arbitrario, pero por construcción favorece la coherencia entre los distintos ajustes, conciliando posibles errores experimentales a partir de la información aportada por la forma de las curvas.

4.1.6.4. Estrategia final

Finalmente, la estrategia sintética escogida para la solución del problema inverso en el presente trabajo de tesis es una adaptación del segundo método planteado. Simulaciones exhaustivas se realizan con la finalidad de conocer con la mayor precisión posible la variabilidad de los parámetros, especialmente los esfuerzos de fluencia, para cada una de las muestras y las concentraciones. Con la incertidumbre acotada y propagada es posible conseguir un ajuste robusto y realista.

4.2. Resultados experimentales

En la presente sección se presentarán y discutirán los resultados de las experiencias experimentales descritas con anterioridad, los cuales serán analizados tomando como base el desarrollo teórico de la sección 4.1 en la página 58. En primera instancia se analizará la distribución de errores en la concentración volumétrica de las suspensiones analizadas, con la finalidad de determinar alguna tendencia entre la ocurrencia de errores elevados y alguna mineralogía en particular. Luego, se contrastarán los resultados de la estimación del perfil granulométrico del material particulado con los determinados directamente en laboratorio, con la finalidad de determinar si para los materiales con los que trabajamos la conversión entre la distribución de tamaño de cuerdas y la distribución de tamaño de partículas tiene una expresión funcional sencilla. Se analizarán las tendencias observadas en el potencial ζ de las suspensiones, y en base a ellas sustentar la interpretación de las observaciones en reología. Se analizará el impacto de la mineralogía en la reología de suspensiones arcillosas, además del efecto de la salinidad del medio.

4.2.1. Caracterización de la distribución del error en la concentración volumétrica

Como fue presentado en la sección 4.1.1 en la página 58, distintos factores pueden causar la variabilidad entre la fracción en volumen preparada y la observada. En particular, se busca evaluar la existencia de alguna relación entre el error relativo y la mineralogía constituyente. Los errores relativos, desacoplados por especie y salinidad del medio, se presentan en la figura 4.13 en la página siguiente. Es posible notar que no pareciera haber una relación estricta entre especie mineral y error relativo, sin embargo puede ser debido al sesgo que presentan los datos en la figura reportados. Para poder estimar el error relativo es necesario contar con el C_p de preparación (conocido por construcción), y en muchos casos se pierde control al haber incurrido en la necesidad de diluir la suspensión para conseguir que el esfuerzo de corte respuesta se encuentre dentro del rango de medición del reómetro. Por ejemplo, los datos para las suspensiones altas en bentonita no están disponibles, dado que fueron las que más problemas significaron al equipo de medición. En otras palabras, los resultados no son suficientes para afirmar o descartar la hipótesis del agua atrapada, o su impacto en la caracterización reológica de suspensiones de arcillas que se hinchan.

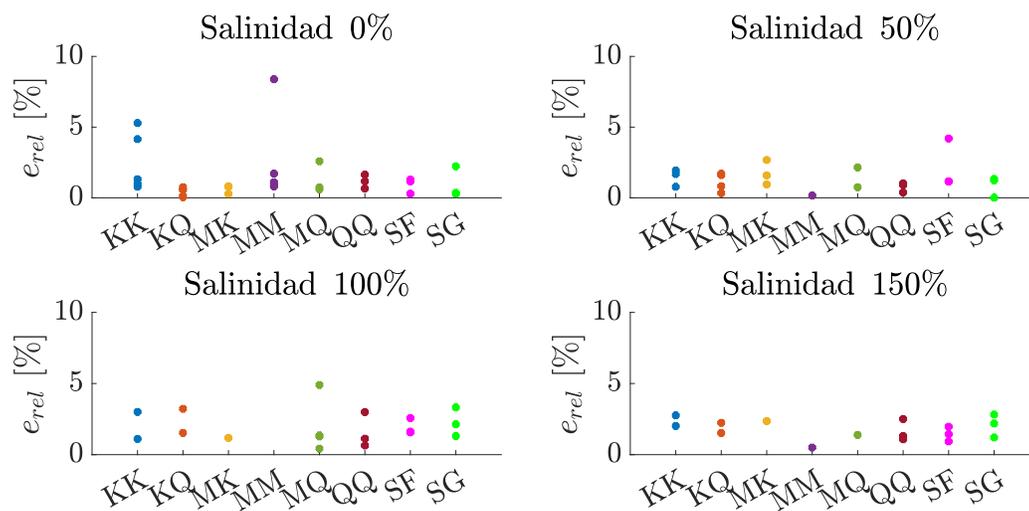


Figura 4.13: Desviación C_p medido y preparado para suspensiones de distintas especies minerales, en medios con salinidad creciente. Los errores reportados pueden conducir a conclusiones erróneas si no se tiene en consideración que estos presentan un sesgo: aquellas suspensiones que fueron diluidas no están incluidas, puesto que al agregar más agua se pierde control sobre las masas reales en la suspensión. Mediante mediciones en balanza de precisión fue posible notar que la evaporación puede tener implicancias considerables en las mediciones, en escalas de tiempo del orden de 30 minutos de exposición. Además es necesario considerar el impacto que la salinidad tendrá sobre la suspensión, puesto que el incremento en la densidad del agua por adición de NaCl deja de ser despreciable respecto al líquido total presente.

4.2.2. Caracterización granulométrica vía FBRM

Mediante el procedimiento descrito en las secciones 3.6.2 en la página 51 y 4.1.3 en la página 65, se obtiene una estimación de la distribución granulométrica de las especies puras a partir de la lectura de la distribución de tamaño de cuerdas entregadas por el equipo de FBRM, presentada en la Figura 4.14, basada en el método de los momentos (ponderaciones) estadísticos. Las distribuciones control, entendidas como reales, fueron obtenidas mediante difracción láser con el equipo MasterSizer 2000, en un laboratorio externo perteneciente al Departamento de Geología de la Universidad de Chile. Se puede observar que para la ponderación que más se acerca a los valores reales, la distribución real y la deducida por FBRM no son equivalentes en forma, intensidad ni ubicación de las modas de tamaño, por lo que la conversión directa desde la distribución de tamaño de cuerdas CLD a la distribución de tamaño de partículas PSD no es apropiada. Los distintos estadísticos de las distribuciones de tamaño deducidas (d_{10} , d_{50} y d_{90}) son presentados en las Tablas 4.3 en la página siguiente, 4.4 en la página siguiente y 4.5 en la página siguiente, haciendo patente la no existencia de relaciones triviales consistentes entre las distintas conversiones de la CLD y la distribución de tamaño de partículas obtenida en laboratorio. En particular, la resolución del equipo no permite capturar diferencias sustanciales entre las especies en el rango fino (de 1 a 10 μm), de modo que no se consigue el objetivo que motivó este análisis.

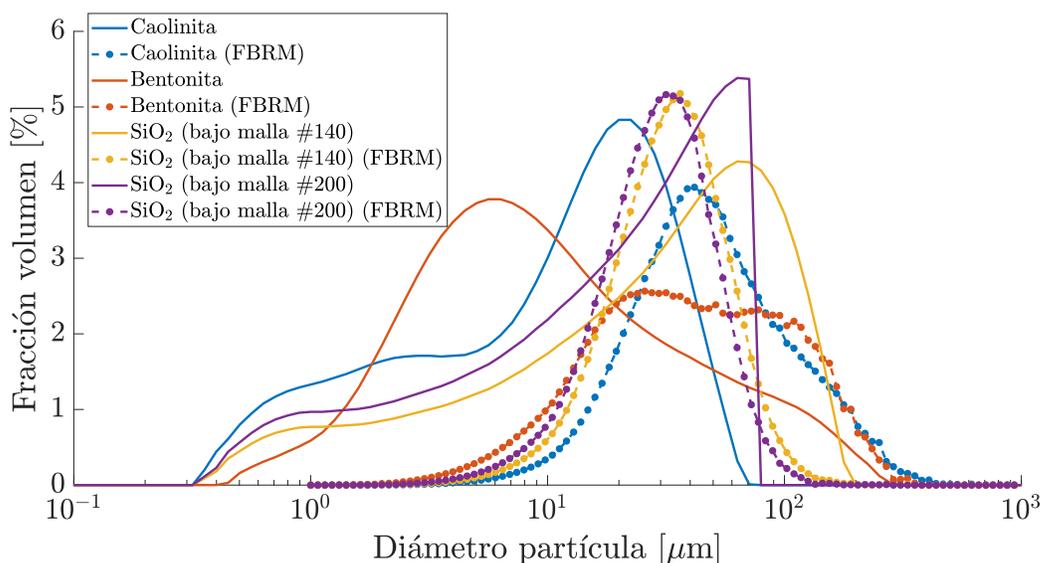


Figura 4.14: Comparación distribución de tamaño de partículas real, obtenida por difracción láser (MasterSizer2000), y FBRM para especies puras, representadas respectivamente por líneas sólidas y punteadas. La distribución deducida por FBRM se obtiene mediante el método de los momentos, y corresponde al momento de segundo orden (ponderado por área equivalente). La inconsistencia de los perfiles sugiere que la conversión entre la distribución de tamaño de cuerdas y la distribución en tamaño de partículas no es directa.

Tabla 4.3: Comparación d_{10} deducidos por FBRM para especies puras, a partir de distintas ponderaciones de la distribución de tamaño de cuerdas.

Especie	d_{10}^{PSD} [μm]	d_{10} [μm] derivado de CLD ponderada			
		x^0	x^1	x^2	x^3
Caolinita	1.1	4.2 ± 0.1	9.6 ± 0.3	18.2 ± 0.5	31.1 ± 1.0
Bentonita	2.0	2.5 ± 0.0	4.6 ± 0.1	11.1 ± 0.4	26.6 ± 2.1
SiO ₂ #140	2.0	4.2 ± 0.1	8.4 ± 0.1	14.7 ± 0.1	21.2 ± 0.2
SiO ₂ #200	1.5	3.6 ± 0.1	7.2 ± 0.2	13.1 ± 0.2	19.0 ± 0.2

Tabla 4.4: Comparación d_{50} deducidos por FBRM para especies puras, a partir de distintas ponderaciones de la distribución de tamaño de cuerdas.

Especie	d_{50}^{PSD} [μm]	d_{50} [μm] derivado de CLD ponderada			
		x^0	x^1	x^2	x^3
Caolinita	11.5	14.3 ± 0.4	26.7 ± 0.8	44.7 ± 1.4	86.2 ± 4.6
Bentonita	8.1	6.6 ± 0.1	15.0 ± 0.4	38.4 ± 3.1	93.5 ± 8.4
SiO ₂ #140	29.7	13.2 ± 0.1	22.3 ± 0.2	31.9 ± 0.3	42.1 ± 0.4
SiO ₂ #200	19.6	11.3 ± 0.3	20.0 ± 0.4	28.7 ± 0.3	37.4 ± 0.4

Tabla 4.5: Comparación d_{90} deducidos por FBRM para especies puras, a partir de distintas ponderaciones de la distribución de tamaño de cuerdas.

Especie	d_{90}^{PSD} [μm]	d_{90} [μm] derivado de CLD ponderada			
		x^0	x^1	x^2	x^3
Caolinita	32.8	38.1 ± 1.1	66.4 ± 2.4	133.5 ± 6.4	220.5 ± 19.3
Bentonita	61.6	20.7 ± 0.4	53.7 ± 3.8	131.2 ± 10.4	192.1 ± 18.0
SiO ₂ #140	96.6	32.5 ± 0.3	46.4 ± 0.4	61.4 ± 0.6	78.9 ± 2.0
SiO ₂ #200	57.3	28.9 ± 0.5	41.4 ± 0.4	54.0 ± 0.6	68.0 ± 1.6

4.2.3. Caracterización de estabilidad de suspensiones vía potencial zeta, ζ

Para tener una idea de la estabilidad de las suspensiones, se obtiene su potencial zeta (ζ). El procedimiento para su obtención es el descrito en la sección 3.6.3 en la página 52, y los perfiles pH - potencial zeta (ζ) son presentados en la Figura 4.15. Es directo observar que existe una clara diferencia en las pendientes de los perfiles de las suspensiones que contienen caolinita y las que contienen montmorillonita, siendo la dinámica mixta (MK) controlada por ésta última. Las curvas de las suspensiones de cuarzo son consecuentemente similares, especialmente aquellas que tienen un alto contenido de finos (SG y QQ). La composición de los relaves sintéticos asociados a los códigos que aparecen en la Figura 4.15 pueden encontrarse en la Tabla 3.1 en la página 40. Los perfiles pH-potencial zeta presentados en la Figura 4.15 corresponden a los relaves sintéticos, no a especies puras.

Existe una fuerte dependencia entre el potencial zeta (ζ), la granulometría y la concentración de sólidos, que a pesar de ser fácilmente observable, en trabajos disponibles en la literatura usualmente no se le da la importancia que merece. Por ejemplo, en el trabajo de Ndlovu y colaboradores [Ndlovu et al., 2014], se obtiene el perfil pH - potencial zeta de una suspensión de caolinita pura con un P_{50} de $14 \mu\text{m}$, mientras que en [Teh et al., 2009] se obtiene dicho perfil para dos caolinitas con diferente P_{50} ($1.74 \mu\text{m}$ y $4.63 \mu\text{m}$), a concentraciones de 1.9% y 15% en peso, siendo todas las curvas diferentes (Figura 4.17 en la página 84). Para hacerlo más evidente, ver Figura 4.16 en la página siguiente. El tamaño de partícula pareciera tener un rol importante en la pendiente de los perfiles pH-potencial zeta, puesto que es una medida indirecta de la razón lado-cara de las partículas, y por consiguiente, su susceptibilidad al pH. Lo anterior es un resultado de las características morfológicas de las

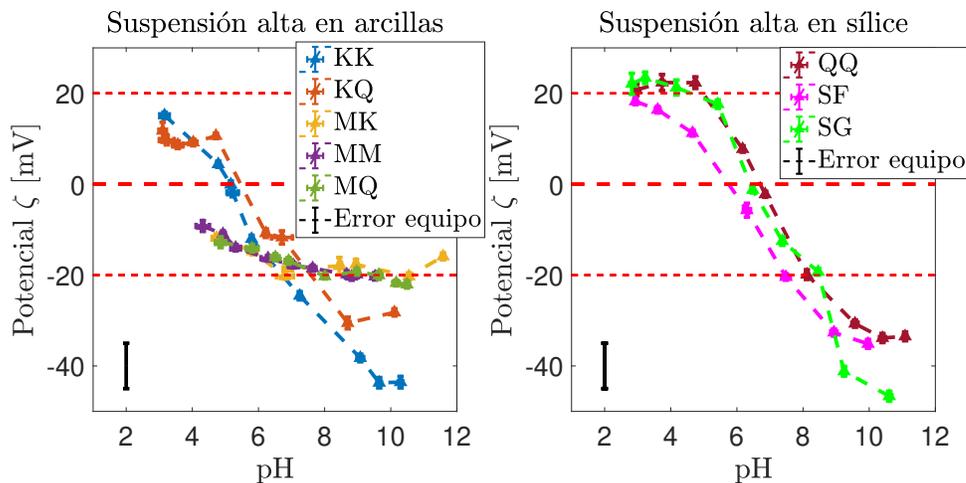


Figura 4.15: Diagrama potencial zeta ζ vs pH para los relaves sintéticos descritos en la Tabla 3.1 en la página 40, realizado bajo el protocolo presentado en la sección 3.6.3 en la página 52. Las líneas horizontales representan la franja de estabilidad aproximada definida por [Wills y Finch, 2015], donde la suspensión está virtualmente en el punto isoeléctrico. La principal componente de las barras de error es la resolución del equipo, representada abajo a la izquierda en ambas figuras ($\pm 5 \text{ mV}$).

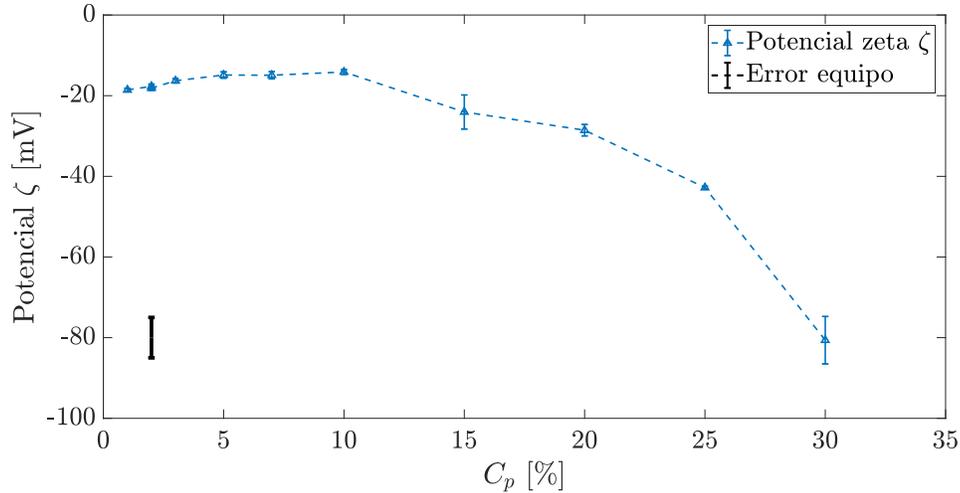


Figura 4.16: Dependencia del potencial ζ con la concentración C_p , para la caolinita pura empleada en el presente estudio, medida a pH 4.8, sin ajustar en ningún caso. Gentileza Prof. Claudia Castillo.

arcillas, puesto que al tener unidades elementales con geometrías planares, una granulometría más fina se relaciona con el número de dichas unidades directamente expuestas. En particular, las tendencias observadas en [Teh et al., 2009] para caolinitas con distinta granulometría son explicadas a partir de la razón entre lado y cara (para las láminas de arcilla), siendo mayor en granulometrías pequeñas. Además, a igual concentración volumétrica, una granulometría más fina implica mayor área superficial disponible, de modo que la carga asociada será mayor hasta que no hayan más iones disponibles en la solución. Así, es esperable que el perfil de una muestra fina tenga una pendiente más pronunciada. La concentración de las partículas exacerban los valores críticos, ampliando el rango de valores alcanzados por el potencial zeta. luego, a concentraciones altas las interacciones partícula-partícula distorsionen la medición del potencial zeta, existiendo un límite para su validez que depende de la técnica empleada para su medición. De acuerdo con [Kaszuba et al., 2010], incluso las técnicas de caracterización basadas en difracción láser (que son las que admiten concentraciones más altas) tienen un límite de $\phi \approx 40\%$, que puede ser menor dependiendo de las propiedades ópticas y dispersión de la suspensión. Comparaciones entre las tendencias reportadas en literatura se pueden ver en las Figuras 4.17 en la página siguiente y 4.18 en la página siguiente. A partir de las tendencias reportadas en [Au y Leong, 2013] es posible corroborar la hipótesis de que la estabilidad de la suspensión, para suspensiones binarias caolinita-bentonita, está dominada por la bentonita, incluso cuando las razones caolinita:bentonita son grandes (ver Figura 4.18 en la página siguiente). Las suspensiones preparadas en agua desionizada alcanzan un equilibrio de pH luego del tiempo de agitación. El pH al cual fueron realizadas las pruebas se presenta tabulado en la tabla 4.6 en la página siguiente. A partir de la tabla y la Figura 4.15 en la página anterior, se observa que el potencial zeta de todas las suspensiones se encuentra en el rango aproximadamente estable, cercano al punto isoeléctrico. De acuerdo con [Lagaly, 1989], el flujo de suspensiones de caolinita y bentonita está fuertemente determinado por interacciones tipo lado(+)/cara(-) en forma de torre de cartas, para pH ácido, y por contactos tipo pila o *stack* en condiciones alcalinas. El espectro de configuraciones derivadas de aquellas interacciones se puede apreciar en la Figura 4.19 en la página 85. Respecto al presente trabajo,

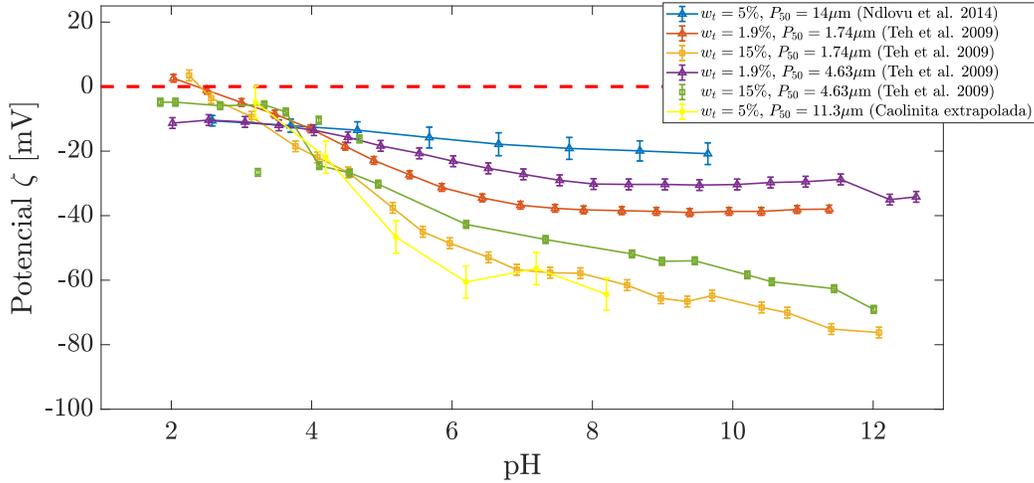


Figura 4.17: Comparación tendencias potencial zeta ζ caolinita, extraídas de [Ndlovu et al., 2014] y [Teh et al., 2009].

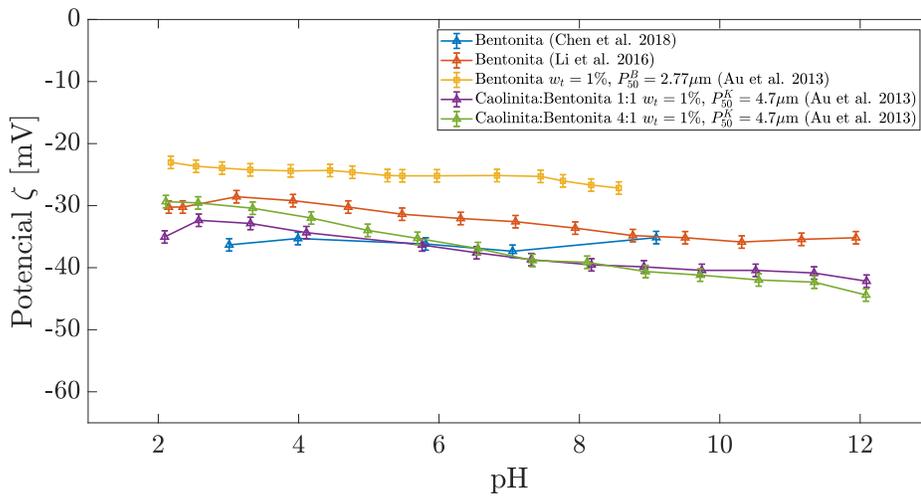


Figura 4.18: Comparación tendencias potencial zeta ζ bentonita y suspensiones mixtas de caolinita-bentonita, extraídas de [Li et al., 2016], [Chen y Peng, 2018] y [Au y Leong, 2013].

Tabla 4.6: Detalle pH realización caracterización reológica de las distintas suspensiones de relave sintético.

Relave	pH a salinidad			
	0 %	50 %	100 %	150 %
KK	5,6	5,9	5,8	5,4
KQ	5,6	5,7	5,7	5,9
MK	7,3	7,0	6,9	6,8
MM	7,6	7,3	7,3	7,3
MQ	7,5	7,2	7,2	7,1
QQ	6,8	6,6	6,6	6,5
SF	6,9	6,6	6,6	6,5
SG	6,9	6,7	6,8	6,6

el pH de las suspensiones de caolinita caracterizadas permite y favorece la existencia de interacciones tipo lado-cara y lado-lado. En agua desionizada, muestras de caolinita pura exhiben coagulación rápida bajo pH 5.8, para todo el rango de fuerzas iónicas asociadas a concentraciones entre 0.001 y 1 molar de NaClO_4 [Kretzschmar et al., 1998]. Dicha bifurcación en el comportamiento de las suspensiones se explica por el punto de cero carga de los bordes de la caolinita, p.z.c, a $\text{pH} \approx 5.8$ [Kretzschmar et al., 1998], que permite la existencia de estos dos modos de interacción. A medida que el pH se acerca a la neutralidad, las interacciones cara-cara adquieren importancia, siendo predominantes en pH más alcalinos. En el caso de la bentonita, la homocoagulación de caras cargadas negativamente en pH levemente alcalino (8, 8.5) requiere la adición de sal para contrarrestar el efecto repulsivo de las caras (por efecto de dobles capas) [Tombacz y Szekeres, 2004]. Para pH menores a 6.5 (punto de cero carga para la montmorillonita [Tombacz y Szekeres, 2004]), las interacciones atractivas entre las distintas zonas cargadas de las láminas implican un aumento en la tixotropía y valores del esfuerzo de fluencia [Tombacz y Szekeres, 2004].

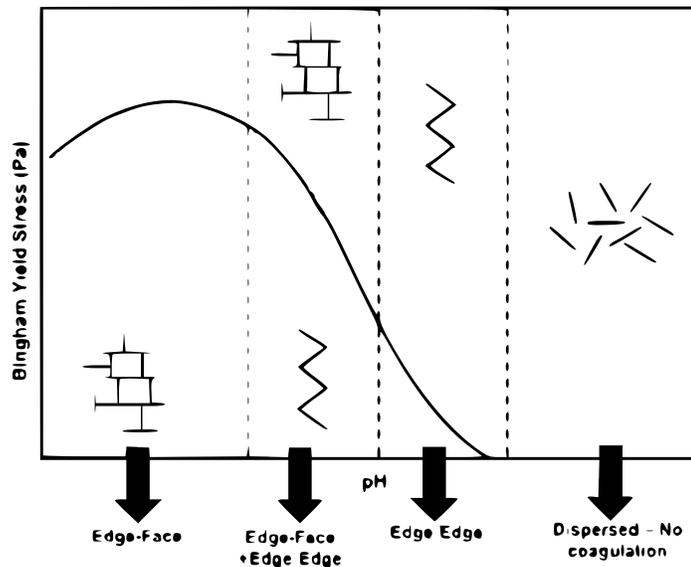


Figura 4.19: Esquema efecto pH en el esfuerzo de fluencia de suspensiones arcillosas, extraído de [Ndlovu et al., 2011].

4.2.4. Evaluación de aplicabilidad de modelos reológicos

La aplicabilidad de los distintos modelos presentados en la sección 2.4.2 en la página 15 fue evaluada, según la variabilidad de los parámetros reportados, caracterizada vía el procedimiento descrito en la sección 4.1.6 en la página 73. Para cada medición de reología, los 8 modelos reológicos son ajustados y sus parámetros obtenidos. A partir de ellos se computa el error relativo $e_{rel} = \text{std}(\theta^i) / \text{mean}(\theta^i)$ para cada parámetro, y su distribución es analizada. En una primera instancia, se acumula el error de todos los parámetros para cada modelo en un solo vector, y su distribución es analizada. A partir de la Figura 4.20 en la página siguiente, se puede observar que los modelos con menor error relativo en sus parámetros son los modelos de Bingham y de Casson. Además, dichos modelos son los únicos que incorporan

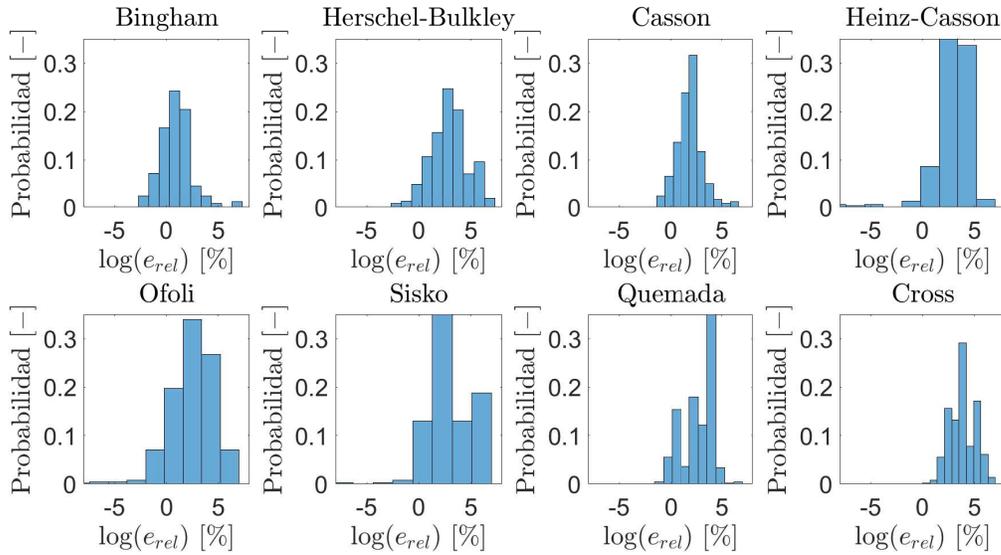


Figura 4.20: Histograma de error relativo acumulado para los distintos modelos reológicos considerados en el presente trabajo. Para cada *subplot*, el histograma muestra la distribución del logaritmo del error relativo acumulado, normalizado en probabilidad. La acumulación del error relativo se consigue concatenando los vectores e_{rel}^i , para todo $i \leq n_p$, con $n_p =$ número de parámetros.

sólo dos parámetros, por lo que cuentan con un mejor índice de información. Los modelos que incorporan tensión de fluencia τ_0 entre sus parámetros son de especial interés, puesto que es uno de los índices más útiles para el diseño de sistemas de transporte. Además, debido a la información que aporta sobre el comportamiento reológico de la pulpa mineral, debería ser incluido en las etapas de diseño y filosofías de control de plantas de procesamiento de minerales. Enfocándonos sólo en ese parámetro, la distribución de errores cambia ligeramente (ver Figura 4.21 en la página siguiente), sin embargo, los modelos con menor error asociado siguen siendo los antes mencionados. Por esta razón, sólo los modelos de Bingham y de Casson serán empleados en el análisis siguiente. Respecto a la dependencia del error relativo en la tensión de fluencia τ_0 y la concentración volumétrica ϕ , para los modelos de Bingham y Casson, la tendencia no es clara. El error relativo pareciera estabilizarse a concentraciones altas (ver Figura 4.22 en la página siguiente), sin embargo esto no implica que los errores reales $\Delta\tau_0 = \tau_0 \cdot e_{rel}$ sean menores al aumentar ϕ . Con respecto a la dependencia con la mineralogía de la suspensión tampoco hay una regla general. Suspensiones con alto contenido en arcillas parecieran tener errores relativos menores para τ_0 , y suspensiones altas en cuarzo errores mayores. Lo anterior puede deberse a las concentraciones volumétricas evaluadas, puesto que en el límite superior del rango de concentraciones evaluadas todos los errores relativos son del orden de 10^{-2} (ver Figura 4.23 en la página 88). El comportamiento de la suspensión como un fluido no newtoniano equivalente está garantizado mientras las condiciones de homogeneidad se garanticen, lo que no se cumple necesariamente cuando las concentraciones son bajas, pues procesos como la sedimentación dentro del aparato de medición podrían tener mayor impacto en la dependencia temporal aparente. A pesar de no existir una tendencia clara y parametrizable, como fue antes mencionado, la variabilidad en el error relativo disminuye al aumentar la concentración volumétrica, dando lugar a una especie de cota para el error relativo, que escala con el promedio del mismo en el último cuartil de las concentraciones

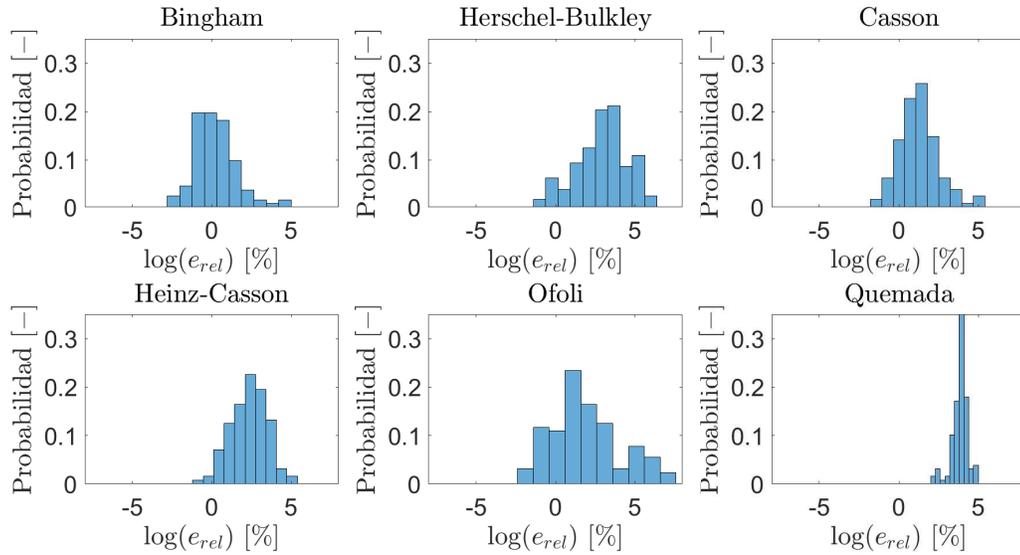


Figura 4.21: Histograma de error relativo acumulado para los distintos modelos reológicos que incluyen tensión de fluencia τ_0 .

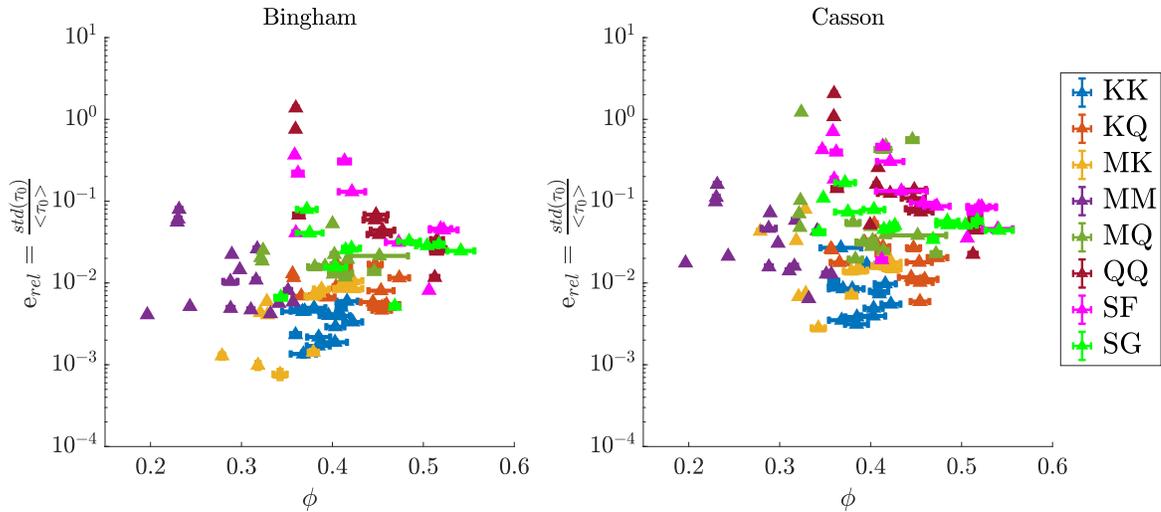


Figura 4.22: Error relativo en τ_0 modelos de Bingham y Casson. No existe una clara dependencia entre el error y la concentración, en el rango de concentraciones estudiado, sin embargo la variabilidad disminuye para concentraciones mayores. El modelo de Bingham presenta errores relativos menores que el modelo de Casson, sin embargo ambos mostraron ser apropiados para el análisis reológico realizado en el presente trabajo de tesis.

evaluadas, según lo reportado en la Tabla 4.7 en la página siguiente. A partir de la tabla y del conocimiento de la mineralogía de la pulpa a analizar, es posible estimar una cota para la variabilidad de los valores de la tensión de fluencia reportados. Estas tendencias son válidas y extrapolables sólo a análisis reológicos realizados con protocolos similares, cuyos datos han sido procesados en el rango de tasas de deformación utilizado en el presente trabajo de tesis, $\dot{\gamma} \in [100, 400] \text{ s}^{-1}$. Los valores más elevados en la Tabla 4.7 en la página siguiente corres-

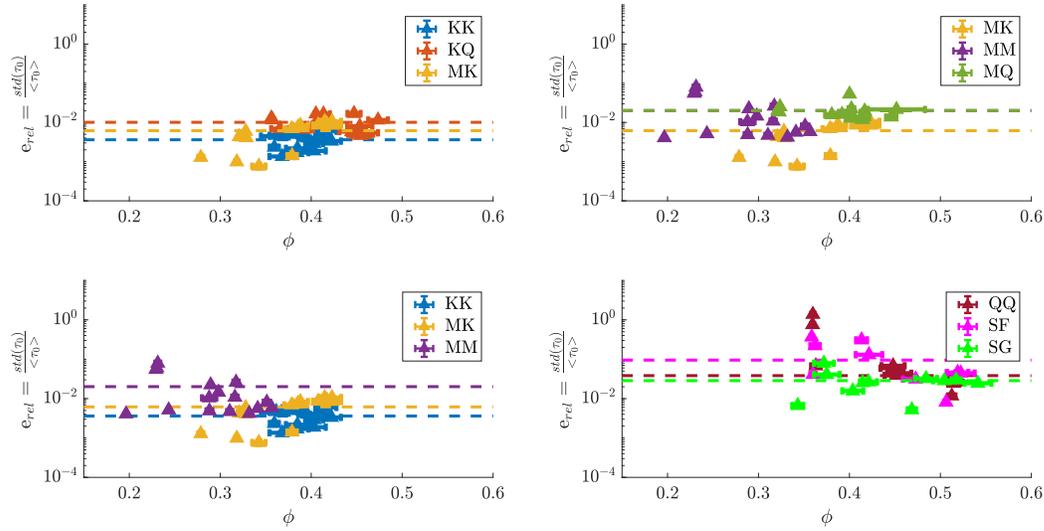


Figura 4.23: Error relativo en τ_0 modelos de Bingham y Casson, separados por mineralogía.

ponden a las muestras que más SiO_2 contienen, sugiriendo que la cota puede resultar muy conservadora al incorporar mediciones a mayores concentraciones.

Tabla 4.7: Error relativo asintótico (tensión de fluencia τ_0) para concentraciones altas según mineralogía, para los modelos de Bingham y Casson.

Relave	Error relativo [%]	
	Modelo de Bingham	Modelo de Casson
KK	0.36	0.86
KQ	1.01	2.26
MK	0.62	2.05
MM	2.01	4.61
MQ	2.00	11.66
QQ	3.83	10.29
SF	9.50	12.65
SG	2.86	6.50

4.2.5. Impacto de la mineralogía en la reología de suspensiones arcillosas

4.2.5.1. Efecto individual caolinita y bentonita

Las tendencias observadas en las Figuras 4.24 en la página siguiente y 4.25 en la página siguiente son consistentes con lo esperado: a mayor contenido de arcilla, mayor tensión de fluencia τ_0 (a igual concentración). Según los resultados, el aumento en la tensión de fluencia se debe principalmente a la mineralogía constituyente más que a la granulometría, puesto que para ambas arcillas la curva de la suspensión de SiO_2 (con contenido de finos equivalente) es

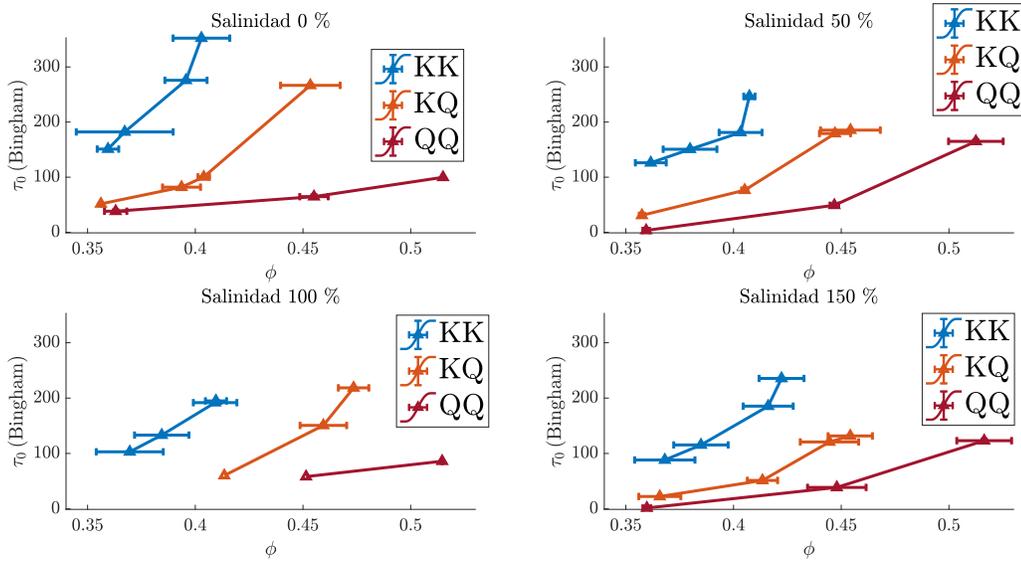


Figura 4.24: Impacto contenido de caolinita en la tensión de fluencia de la suspensión (modelo de Bingham)

la de más lento crecimiento. Con respecto a las diferencias entre el efecto que las distintas arcillas tienen sobre la tensión de fluencia, y como puede verse en las Figuras 4.24 y 4.25, el impacto de la bentonita es considerablemente mayor. Para tener una idea, la suspensión **MQ** se comporta como la suspensión **KK** a concentraciones elevadas, a pesar de que el contenido arcilloso de la segunda suspensión es el doble.

Los cambios observados en la tensión de fluencia reflejan cambios en la forma que las partículas interactúan. A pesar de que las concentraciones puedan ser similares, el comportamiento en suspensión de las arcillas es completamente diferente. La bentonita, al hincharse,

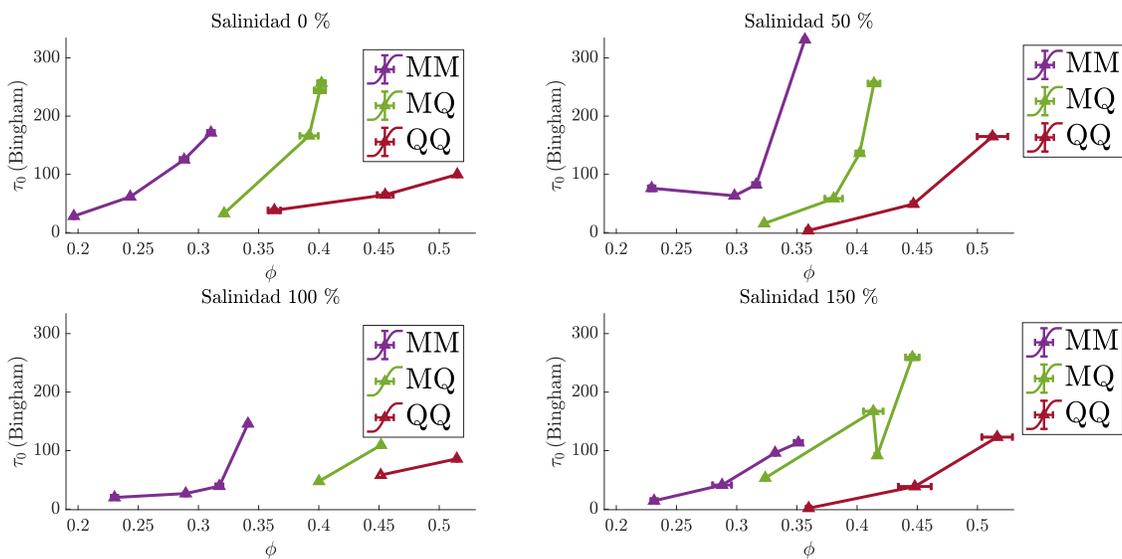


Figura 4.25: Impacto contenido de bentonita en la tensión de fluencia de la suspensión (modelo de Bingham).

puede exhibir altas tensiones de fluencia incluso en concentraciones bajas [Norrish, 1954], [Lagaly, 1989], [Lagaly y Ziesmer, 2003], explicada por distintas razones. Desde un punto de vista estructural, el aumentar su volumen disminuye la compactación, y por consiguiente reduce la fracción de empaquetamiento máxima efectiva [Quemada, 1998], luego, vía el modelo de Heymann [Heymann et al., 2002], es esperable que la tensión de fluencia aumente, pues se estará virtualmente más cerca de la singularidad en ϕ . Para el caso de la caolinita, el pH de las suspensiones caracterizadas permite y favorece la existencia de interacciones tipo lado-cara y lado-lado, por lo que se espera que la viscosidad intrínseca de la suspensión sea mayor. Es importante recalcar que dicho parámetro, que originalmente da cuenta de la geometría de las partículas en suspensión (en el caso de que fueran inertes y neutralmente boyantes), permite capturar las interacciones partícula-partícula en suspensiones coloidales si se entiende más bien como la viscosidad extra que la suspensión exhibe por la presencia de la fase sólida. Entendiéndose así, esperaríamos que el factor τ^* del modelo de Heymann se viese afectado, y tal es el caso según lo que se puede ver en las Figuras 4.24 en la página anterior y 4.25 en la página anterior. Los efectos antes descritos son observables para todas las salinidades evaluadas en el presente estudio.

4.2.5.2. Efecto sinérgico caolinita - bentonita

Cuando partes iguales de bentonita y caolinita están presentes en la suspensión, el comportamiento reológico resultante, en términos de tensión de fluencia, pareciera estar determinado por la presencia de caolinita, en el rango de concentraciones evaluado (ver Figura 4.26 en la página siguiente). Dado que el pH de dichas suspensiones (muy débilmente alcalino, ver tabla 4.6 en la página 84) garantiza que las cargas en los bordes de la caolinita sean también negativas, lo anterior no pareciera ser resultado de alguna interacción en particular, puesto que éstas no tenderían a interactuar con la bentonita a un pH superior al punto de cero carga de los bordes [Keren, 1989]. En estudios similares se determinó que para suspensiones binarias bentonita-caolinita, es el contenido de la primera la que determina la magnitud del esfuerzo de fluencia [Au y Leong, 2013][Lagaly, 1989], hecho que pareciera contradecir los resultados observados. Sin embargo, [Au y Leong, 2013] reporta que, para dichas suspensiones binarias, es posible agregar más caolinita (considerablemente más, hasta razones 4:1 caolinita:bentonita), con el objetivo de aumentar la densidad de la suspensión, sin variar la tensión de fluencia. En realidad, al agregar más sólidos a un volumen constante de suspensión no sólo aumenta la densidad, sino también la concentración volumétrica a una concentración $\phi'_0 > \phi_0$. Luego, a pesar de tener la misma tensión de fluencia τ_0^e que la suspensión original, dicho punto estaría desplazado hacia la derecha en un diagrama (ϕ, τ_0) , como es esquematizado en la Figura 4.27 en la página 92 y observado en la Figura 4.26 en la página siguiente. El desplazamiento de la curva **MK**, suspensión cuya fracción fina añadida está en proporción 1:1 caolinita:bentonita, ocurre en todas las condiciones de salinidad, prácticamente superponiéndose a la curva **KK**, por la izquierda (ver Figura 4.26 en la página siguiente). La separación entre ambas curvas, entendida como $d = \phi'_0 - \phi_0$, disminuye a medida que aumenta la salinidad.

Entendiendo lo observado por medio de la ecuación de Heymann [Heymann et al., 2002], el que la tensión de fluencia no varíe al aumentar la concentración volumétrica indica un cambio en los parámetros ϕ_m y/o τ^* , lo que da cuenta de un reordenamiento estructural de la suspensión. En etapas tempranas del estudio de la reología de suspensiones de bentonita

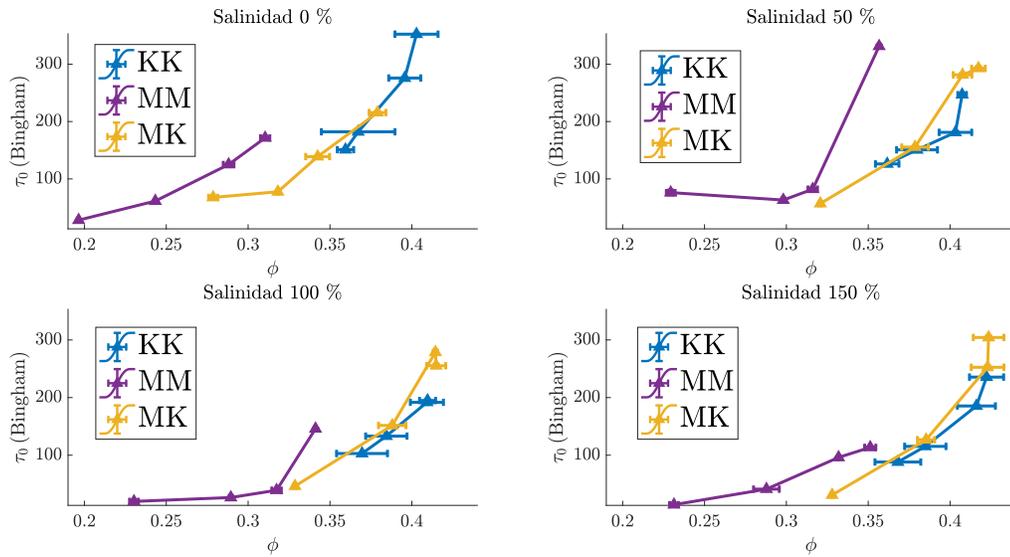


Figura 4.26: Comparación efecto diferentes arcillas en la tensión de fluencia de la suspensión (modelo de Bingham).

o montmorillonita, se ha descrito que ésta, incluso a concentraciones moderadamente bajas, se comporta como un gel y genera estructuras [Norrish, 1954][Lagaly, 1989]. La caolinita, en estos casos, pareciera utilizar espacios sin alterar las estructuras antes mencionadas, o bien, evitar que dichas estructuras se formen con la intensidad que lo harían en una suspensión de bentonita pura. Lo anterior es consistente con el desplazamiento de la curva **MK** y su superposición con **KK**, puesto que el pH al que **KK** fue preparada permite la existencia de al menos dos tipos de interacciones. Luego, el comportamiento caolinita:bentonita es equivalente al de la caolinita con algún pequeño grado de interacción. Que la separación de las curvas disminuya con la salinidad sugiere que el grado de estructuralidad del sistema disminuye al aumentar la salinidad del medio, en las proporciones evaluadas, como será revisado en el siguiente capítulo.

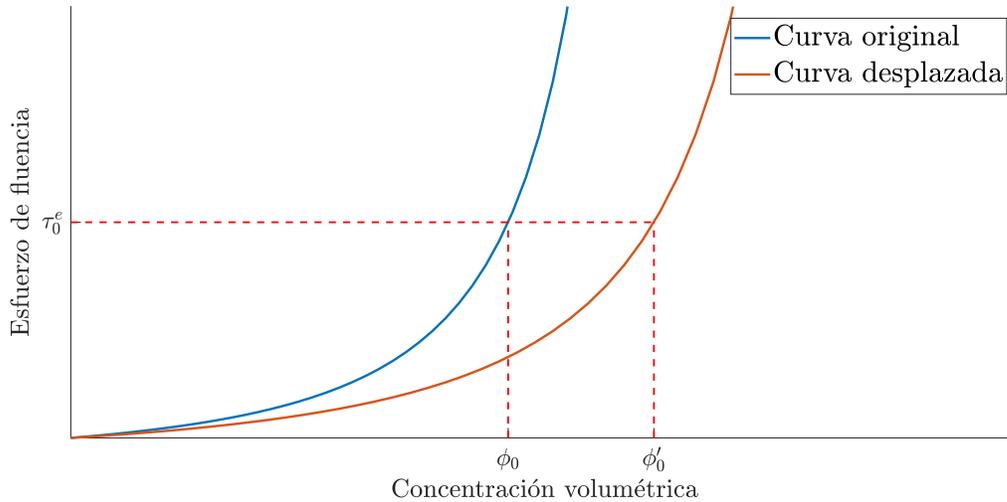


Figura 4.27: Esquema demostrativo efecto conjunto caolinita:bentonita. El aumento de la densidad de la pulpa se traduce en un aumento de la concentración volumétrica, y dado que se mantiene la misma tensión de fluencia τ_0^e , se traduce en un desplazamiento de la curva completa hacia la derecha del diagrama (ϕ, τ_0) .

4.2.6. Efecto de la salinidad del medio en la reología

4.2.6.1. A igual proporción de arcillas

El efecto de la salinidad, expresada porcentualmente según la ecuación 3.27 en la página 55, en las distintas suspensiones de arcillas “puras” se puede observar en la Figura 4.28 en la página siguiente, donde la tendencia general es clara: la adición de sal disminuye la tensión de fluencia, para misma concentración en volumen. Explicando el comportamiento reológico cualitativo vía el modelo de Heymann [Heymann et al., 2002], denota cambios en los parámetros estructurales de la reología, es decir, una fracción de empaquetamiento máximo efectivo creciente en función de la salinidad (en el rango de salinidades evaluado), o bien un τ^* decreciente ante la misma tendencia (ver ecuación 2.21 en la página 20). Lo anterior, al no considerar explícitamente las interacciones fisicoquímicas que se dan entre la superficie de las partículas en suspensión, es más bien una explicación aventurada que, sin embargo y como se verá a continuación, pareciera ser acertada.

Distintos efectos, en dirección y magnitud, son observables al variar la concentración de sal en una suspensión de bentonita a pH levemente alcalino. Se distinguen distintas zonas donde las interacciones predominantes se ven alteradas: a concentraciones entre cero y $3\text{-}5 \times 10^{-5}$ mol/l el esfuerzo de fluencia de Bingham es decreciente [Van Olphen, 1955], debido a la destrucción de las asociaciones lado-cara [Rand et al., 1980]. A concentraciones mayores, hasta 10^{-1} mol/l, tanto el esfuerzo de fluencia de Bingham como la viscosidad plástica aumentan, por un proceso de gelificación de acuerdo a [Heath y Tadros, 1983], o bien por la coagulación resultado de interacciones tipo lado-lado [Rand et al., 1980]. A concentraciones mayores, el esfuerzo de fluencia vuelve a ser decreciente; la compresión de la doble capa propicia las interacciones cara-cara, que se vuelven dominantes, formando *stacks* que no interactúan entre

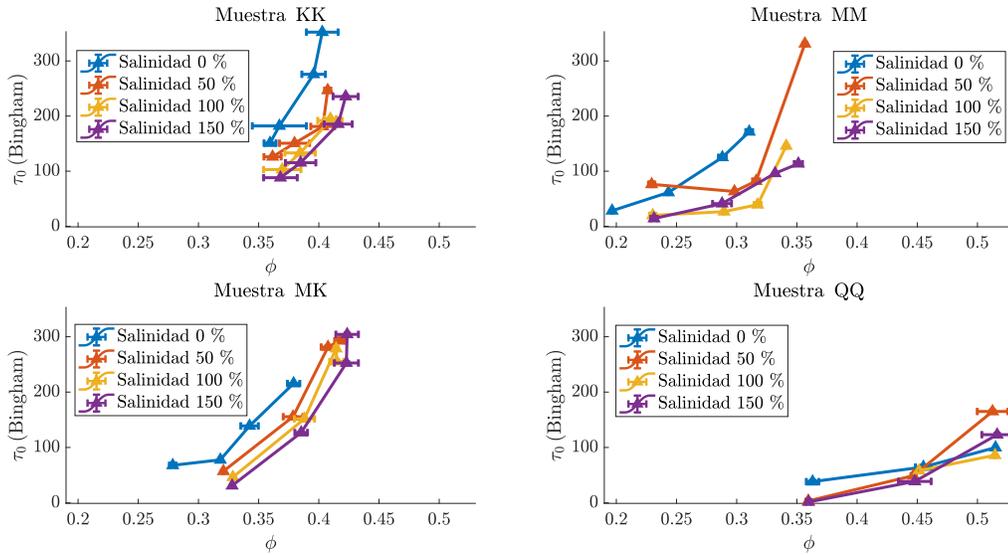


Figura 4.28: Efecto salinidad del medio sobre la reología (tensión de fluencia de Bingham) de suspensiones arcillosas.

sí, al no haber partículas que actúen como *link* en la matriz de la suspensión. Además, dichos agregados particulados precipitarían si la suspensión es lo suficientemente diluida, según fue observado en [Van Olphen, 1964], y posteriormente corroborado por otros autores [Rand et al., 1980][Heath y Tadros, 1983][Tombacz y Szekeres, 2004][Wu y Adachi, 2016]. Para la caolinita, la respuesta es levemente diferente, puesto que el esfuerzo de fluencia de Bingham no vuelve a crecer luego de la primera reducción (es decir, es decreciente en todo el rango de salinidad estudiado), probablemente debido a que asociaciones cara-cara comienzan a ser predominantes a salinidades más bajas [Van Olphen, 1964]. El último punto se verifica además por las observaciones de [Miano y Rabaioli, 1994], quienes notan que en escalamiento de las propiedades reológicas las interacciones tipo cara-cara permiten aumentar la concentración volumétrica de la suspensión sin generar un cambio significativo en los parámetros del escalamiento. Lo anteriormente expuesto reafirma las observaciones experimentales del presente trabajo para los distintos relaves sintéticos evaluados, presentadas en las Figuras 4.28 y 4.29 en la página siguiente, donde se observa que el esfuerzo de fluencia pareciera ser decreciente en todo el rango de salinidad estudiado, saturando hacia salinidades más altas, con distintas tasas que dependen de la mineralogía de la suspensión. Para suspensiones de SiO_2 pura, [Franks, 2002] sugiere una migración del punto isoeléctrico hacia un pH más alcalino, de modo que la repulsión entre las partículas de una suspensión (originalmente sobre el punto isoeléctrico) será menor, y por consiguiente se admitirá que estén más juntas. El resultado del presente trabajo es que en suspensiones cuya composición másica es al menos 80 % SiO_2 y 20 % arcilla, una mayor cantidad de interacciones entre las partículas en suspensión no implica un aumento en la tensión de fluencia, puesto que dichas interacciones no apuntan a la formación de una red organizada, sino a la delimitación de agregados independientes, que desde un punto de vista microscópico no necesariamente interactúan entre sí.

4.2.6.2. Considerando *blending* operacional

El *blending* operacional es una práctica en la que se busca reducir el impacto que minerales arcillosos pueden tener en la operación mezclándolos con minerales inocuos, como el cuarzo, al momento de ser alimentados a la planta [Zhang y Peng, 2015]. De ser posible, sin incurrir en modificaciones considerables del plan minero, significaría una mejora sustancial en el rendimiento general de la planta, además de agregar valor a la cadena productiva. El grado de *blending* requerido, que aparecería como una dilución seca de los minerales arcillosos, depende de la arcilla en cuestión, y por lo mismo es evaluado en el presente trabajo. Las tendencias, a distinta salinidad, se presentan en la Figura 4.29. Las diferencias entre las curvas de una misma especie a distinta salinidad no son tan notorias como en la Figura 4.28 en la página anterior, puesto que al ser mayoritariamente cuarzo, son esas las interacciones que predominan y enmascaran el efecto de la arcilla, que es en realidad el efecto que se quiere alcanzar. Sin embargo, las tendencias se mantienen. La presencia de cuarzo pareciera interferir en las interacciones que se generan naturalmente en la fase arcillosa, generando una disminución no lineal en la tensión de fluencia respecto al contenido de cuarzo, que remarca la necesidad de incorporar esta práctica como una medida de mitigación del impacto que las arcillas tienen sobre el funcionamiento de la planta.

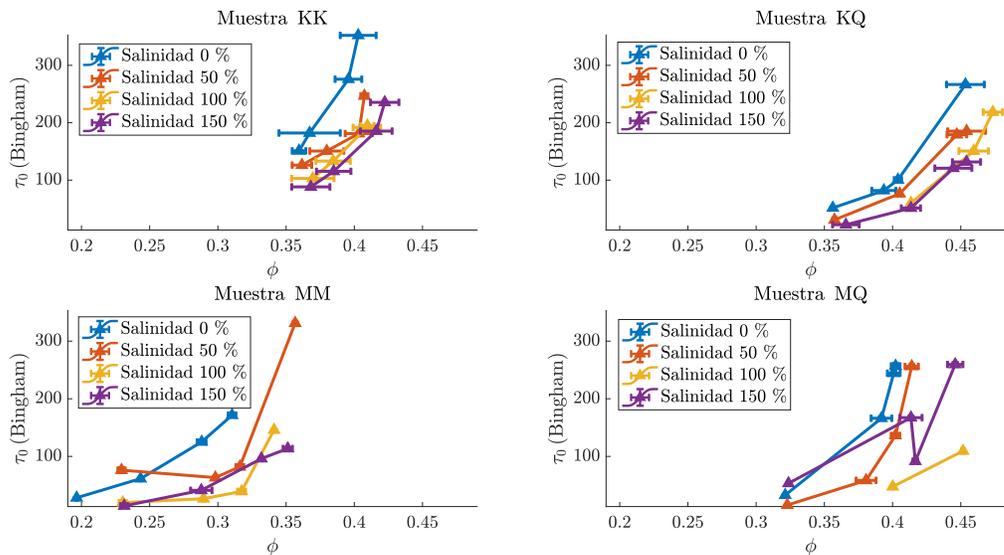


Figura 4.29: Efecto salinidad del medio sobre la reología (tensión de fluencia de Bingham) de suspensiones arcillosas y sus *blendings* con cuarzo fino.

4.2.7. Reología de suspensiones con tensión de fluencia τ_0

4.2.7.1. Modelo de Heymann para $\tau_0(\phi)$

Utilizando las estrategias de reconocimiento paramétrico detalladas en la sección 4.1.6 en la página 73, se procede a ajustar el comportamiento reológico de las distintas suspensiones con los modelos reológicos cuya aplicabilidad fue verificada en la sección 4.1.4 en la página 67.

En una primera etapa se ajusta la respuesta reológica a un modelo de Bingham (sin pérdida de generalidad, también para Casson y Heinz-Casson), obteniéndose las distribuciones y valores medios de la tensión de fluencia $\tau_0 \pm \sigma_{\tau_0}$ de las distintas suspensiones a concentraciones volumétricas $\phi \pm \sigma_{\phi}$, para luego ajustar los parámetros del modelo de Heymann (ecuación 2.21 en la página 20) al grafo (ϕ, τ_0) . Los resultados de este procedimiento para las tendencias medias se presenta en la Figura 4.30, *scatter plot* de valores observados y predichos. El desempeño del modelo, en términos del coeficiente R^2 de ajuste lineal, es satisfactoria. Para propagar la incertidumbre de ϕ en el diagrama $(\xi_{\text{modelo}}, \xi_{\text{experimental}})$ es necesario un análisis un poco más fino. Se entiende que al distribuir ϕ en el intervalo $[\phi - \sigma_{\phi}, \phi + \sigma_{\phi}]$, los valores de ξ distribuirán en el intervalo $[\xi(\phi - \sigma_{\phi}), \xi(\phi + \sigma_{\phi})]$, correspondientes al conjunto imagen del intervalo mencionado para ϕ .

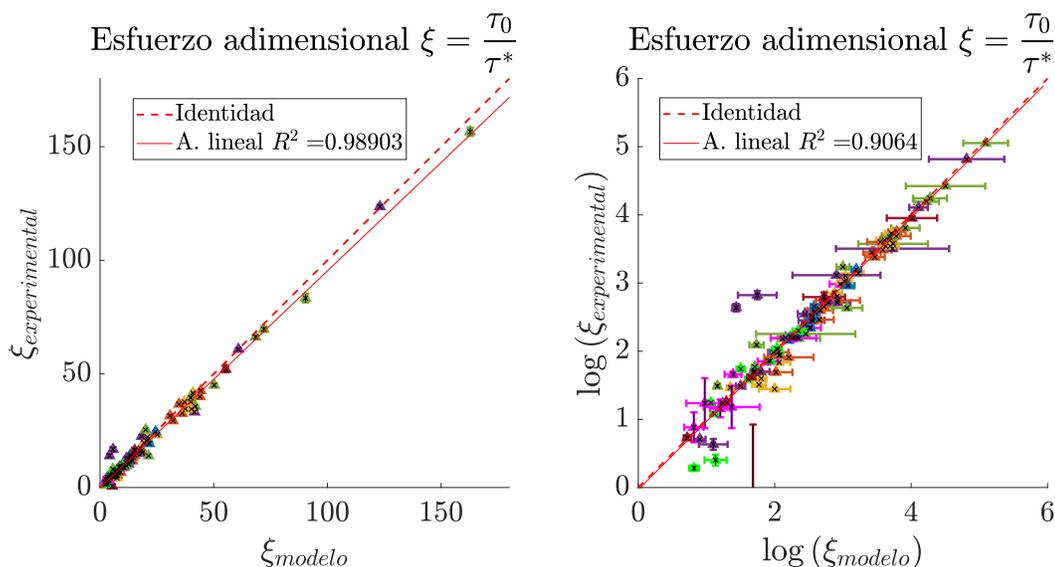


Figura 4.30: *Scatter plot* tendencias centrales esfuerzo de fluencia adimensional, considerando la propagación de errores descrita en la Sección 4.2.7.1 en la página anterior. La cercanía a la función identidad da una idea de cuán fielmente es representada la realidad por el modelo de Heymann.

Es posible ver en la Figura 4.30 que la mayoría de los puntos están en la tendencia correspondiente a la identidad, de modo que la aplicabilidad del modelo de Heymann se verifica. Sin embargo, la sensibilidad de sus parámetros es función de la distribución de mediciones en el espacio normalizado, especialmente para la fracción de empaquetamiento máximo. Para las distintas salinidades, se estudia el diagrama normalizado luego del ajuste paramétrico. Por ejemplo, para salinidad cero, los resultados se presentan en la figura 4.31 en la página siguiente.

Se puede observar que la distribución de valores ϕ/ϕ_m no es homogénea, y se define el siguiente criterio de representatividad:

- Se considera que la tendencia es **válida** si la mayoría de los puntos ϕ/ϕ_m distribuye en el intervalo $0.6 - 1$, con uno o más representantes en el intervalo $0.8 - 1$, y sin valores desviados de la tendencia general.

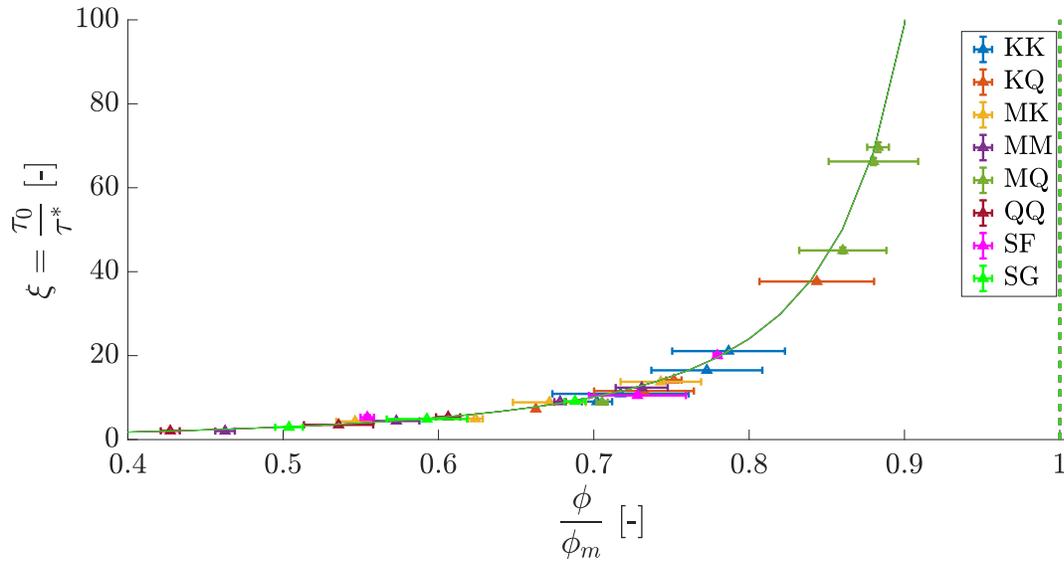


Figura 4.31: Resultados ajuste modelo de Heymann conjunto para todas las suspensiones (salinidad cero). La línea sólida corresponde al perfil de tensión de fluencia descrito por el modelo de Heymann en variables normalizadas, de modo que pierde la dependencia con cualquier parámetro de ajuste.

- Se considera que la tendencia es **referencial** si la mayoría de los puntos ϕ/ϕ_m distribuye en el intervalo 0.6 – 1, sin valores desviados de la tendencia general.
- **No se considerará** la tendencia para análisis si la mayoría de los puntos ϕ/ϕ_m distribuye en el intervalo 0 – 0.6, o hay puntos desviados de la tendencia general.

Aplicando dicho criterio, las tendencias observadas para las suspensiones arcillosas se representan en la Figura 4.32 en la página siguiente.

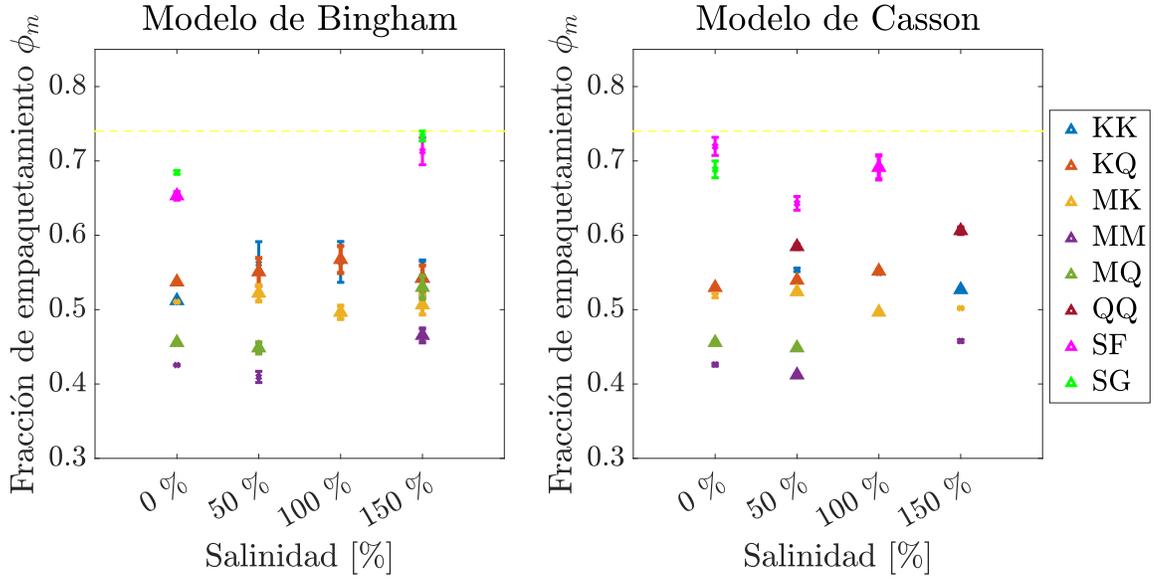


Figura 4.32: Tendencias empaquetamiento máximo vs salinidad del medio, para modelos de Bingham y Casson. Es posible observar que las tendencias centrales se mantienen y los valores reportados por ambos modelos para las tendencias válidas (marcadas con triángulos sólidos) son similares. Las tendencias referenciales (marcadas con *) dan una idea general pero no deben ser consideradas para análisis cuantitativos.

4.2.7.2. Modelos de Quemada y Krieger-Dougherty para $\eta(\phi)$

Con la finalidad de evaluar ahora las tendencias en la viscosidad de la suspensión, se estudian relaciones entre μ_B (o, sin pérdida de generalidad, μ_C) y la fracción volumétrica relativa al empaquetamiento máximo (ϕ/ϕ_m) obtenido desde el ajuste del modelo de Heymann. En la Figura 4.33 en la página siguiente, los valores de viscosidad no parecieran seguir las tendencias planteadas por las ecuaciones 2.19 en la página 20 o 2.20 en la página 20, sino más bien ser erráticas. Dicha observación hace que cuestionemos la validez de los supuestos postulados en la sección 4.1.4 en la página 67.

Cuando se estudió la compatibilidad de los modelos de Bingham y Krieger & Dougherty (ver sección 4.1.4.1 en la página 68), se determinó que era posible sustituir la viscosidad plástica como viscosidad de la suspensión, siempre y cuando la inecuación 4.27 en la página 68 fuera cierta. Luego, para que ambas magnitudes sean comparables es necesaria la determinación de una escala $\dot{\gamma}_c$ finita de referencia, para la cual el valor de la viscosidad de la suspensión sea representable mediante el modelo de Krieger & Dougherty. Tomando como base la ecuación 4.25 en la página 68, despejamos el valor de τ_0 .

$$\tau_0 = \dot{\gamma}_c \left[\eta_f \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-q} - \mu_B \right]. \quad (4.43)$$

Suponiendo que en ausencia de partículas la suspensión tiene un esfuerzo de fluencia despreciable, se deduce a partir de la ecuación 4.43 que la viscosidad del fluido (viscosidad de referencia) es en realidad la viscosidad plástica,

$$\eta_f = \mu_B, \quad (4.44)$$

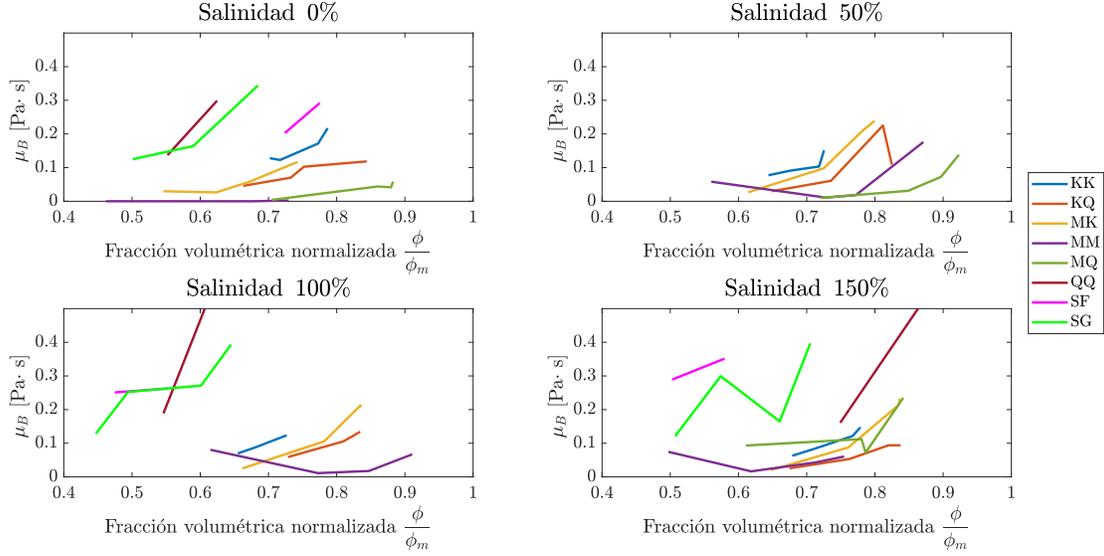


Figura 4.33: Tendencias viscosidad plástica en distinto medio salino.

Así, se puede reescribir la ecuación 4.43 en la página anterior, factorizando por μ_B obtenemos la ecuación 4.45, que definiendo $\tau^* := \dot{\gamma}_c \mu_B$ se transforma en la ecuación 2.21 en la página 20.

$$\tau_0 = \dot{\gamma}_c \mu_B \left[\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-q} - 1 \right]. \quad (4.45)$$

El presente planteamiento constituye una derivación de la ecuación 2.21 en la página 20 diferente a la planteada por los autores [Heymann et al., 2002], puesto que los argumentos aquí presentados surgen de la física misma del problema. Luego de la corrección para la viscosidad de la suspensión, los valores corregidos siguen la tendencia esperada (ver Figura 4.34 en la página siguiente para la tendencia general, y Figura 4.35 en la página siguiente para la tendencia normalizada)

Con respecto a la escala característica $\dot{\gamma}_c$ definida para la corrección, no se observan tendencias generales relativas al material o salinidad del medio, siendo típicamente de orden 10^2 (dentro de los rangos de validez de las mediciones efectuadas). Su distribución se representa en la Figura 4.36 en la página 100.

Si entendiésemos la ecuación 4.25 en la página 68 con el modelo de Krieger & Dougherty, el exponente $q \sim 2$ sería interpretado como $q = [\eta] \phi_m$. Luego, se deduce una relación de proporción inversa entre ϕ_m y $[\eta]$ con constante de proporcionalidad 2, de modo que el analizarla simultáneamente no aporta información.

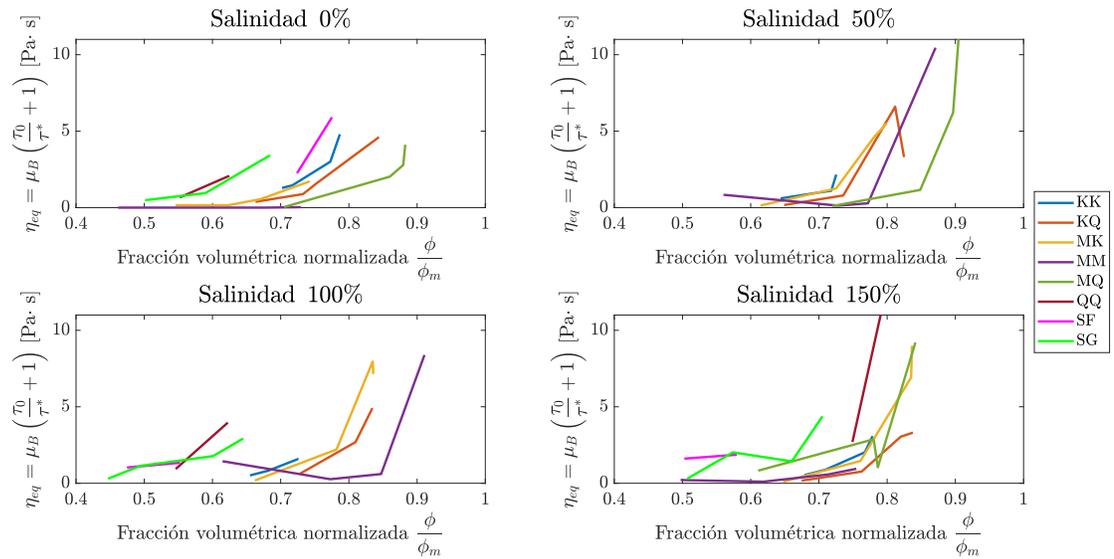


Figura 4.34: Tendencias viscosidad de la suspensión en distinto medio salino.

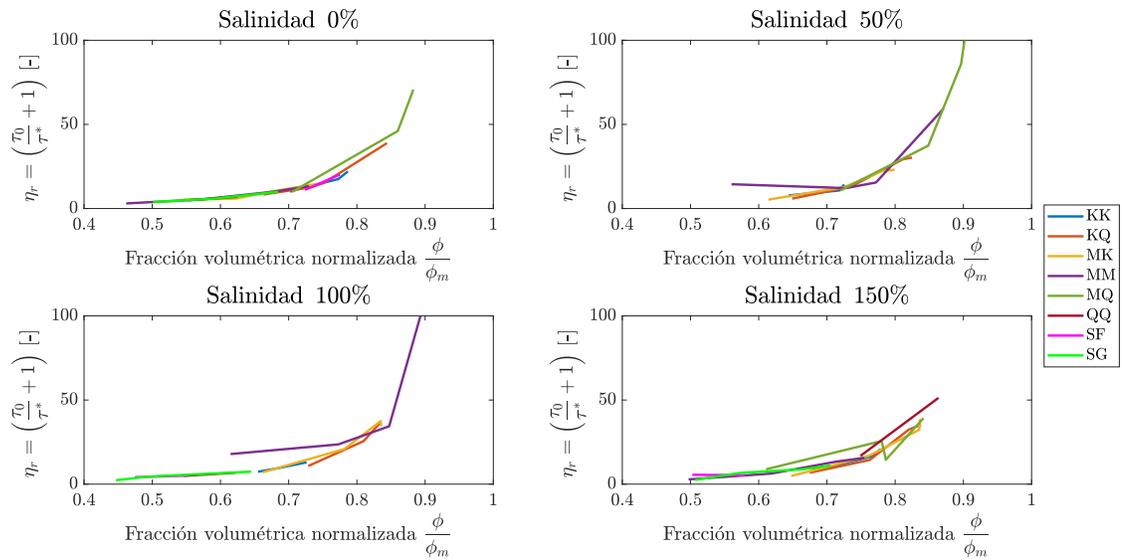


Figura 4.35: Tendencias viscosidad de la suspensión (normalizada) en distinto medio salino.

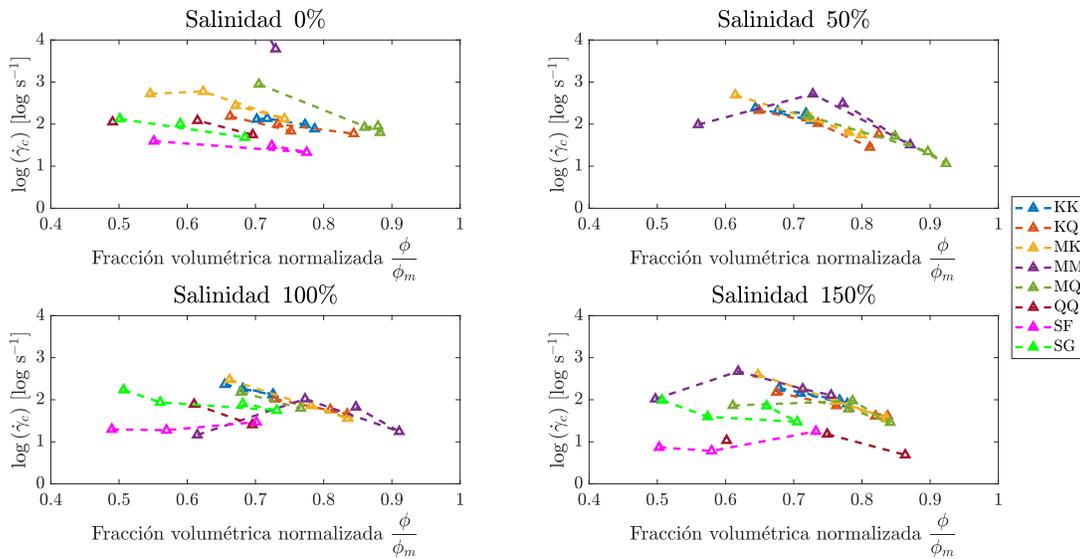


Figura 4.36: Tasa de deformación de referencia $\dot{\gamma}_c$, tendencias en medio salino.

4.2.8. Suspensiones en agua re-procesada

Dadas las características fisicoquímicas de las especies arcillosas involucradas y sus altas capacidades de intercambio catiónico, era esperable que interaccionaran con el medio acuoso de la suspensión. Para la evaluación del efecto que dicha interacción agua-arcilla podría tener sobre la reología de la suspensión, diferentes suspensiones diluidas de arcillas en agua desionizada fueron preparadas (tal como fue descrito en metodología), y el agua fue recuperada al cabo de, al menos, 24 horas. El agua recuperada fue utilizada para preparar las siguientes suspensiones, y el resultado de los ajustes reológicos se presenta en la Figura 4.37 en la página siguiente, siguiendo el mismo esquema que los resultados de la sección anterior. Al no contar con suficientes mediciones experimentales de las suspensiones en medio recirculado, como para evaluar su fracción de empaquetamiento máximo ajustando el modelo de Heymann de forma independiente, se propone la siguiente aproximación.

- Los valores de la tensión de fluencia (Bingham u otro modelo que la incluya) son graficados versus la fracción volumétrica de la suspensión, normalizada con la fracción de empaquetamiento máximo de la suspensión en medio puro.
- Desviaciones de la tendencia principal se pueden interpretar como variaciones en los parámetros Heymann de la suspensión.

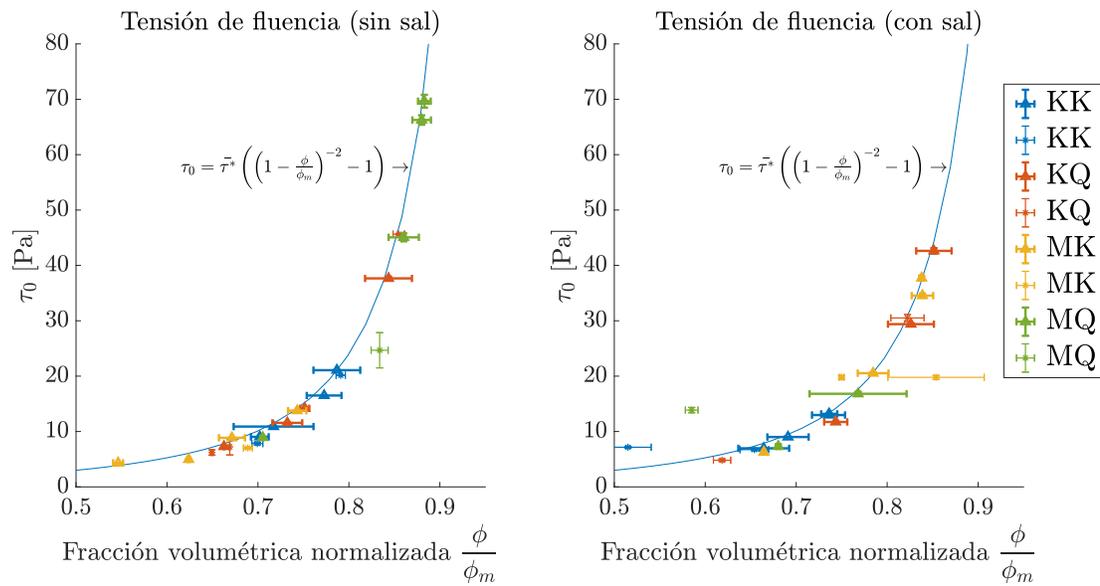


Figura 4.37: Ajuste modelo Heymann suspensiones arcillosas en agua recirculada, con y sin sal. En triángulos sólidos están las medidas de referencia (en agua desionizada), y en asteriscos * las suspensiones en agua recirculada, a concentración volumétrica ϕ normalizada respecto a la fracción de empaquetamiento máximo de la especie en medio desionizado. La curva sólida corresponde al modelo de Heymann, utilizando como parámetro τ^* el promedio de los ajustes individuales de referencia, y fue incluida sólo para tener una idea de la tendencia general.

Capítulo 5

Análisis de resultados y aplicaciones potenciales

5.1. Tendencias en suspensiones

5.1.1. Respecto a la caracterización granulométrica por FBRM

A partir de la Figura 4.14 en la página 80 es posible notar que la metodología para la deducción de la distribución de tamaño de partículas (PSD), a partir de la distribución de tamaño de cuerdas (CLD) reportada por el FBRM, no es apropiada. Lo anterior puede deberse a lo siguiente:

- Diferencias en los factores de forma para las distintas fracciones (clases) en tamaño. Si, por ejemplo, los valores α_i de la ecuación 3.14 en la página 51 variasen en cada tamaño t (considerado constante dentro de cada clase), no sería posible sacarlo de la integral y cancelarlo con el ponderador del numerador, por lo que los resultados reportados serían erróneos.
- Poca resolución del FBRM para tamaños requeridos. El equipo detecta cuerdas desde una longitud mayor o igual a $1\mu\text{m}$. Luego, partículas cuyo tamaño sea menor a dicha cota no serán contadas, haciendo que las partículas más grandes tengan un peso estadístico mayor, o bien su longitud hará parecer más grandes las partículas que sí son detectadas, con el mismo resultado. Es importante notar además que desde la geometría laminar de las arcillas, es común que éstas tengan geometrías laminares y una de sus dimensiones en el rango menor que $1\mu\text{m}$. Luego, es altamente probable que partículas no sean leídas simplemente por la configuración geométrica de la suspensión en el momento de lectura.
- Concentración y agitación favorece procesos de coagulación de las láminas, dando lugar a agregados particulados que originan lecturas fuera del rango de tamaños de la suspensión real.

Por lo anterior, se desestima la empleabilidad del protocolo propuesto para la obtención de la PSD a partir de la CLD reportada, siendo necesaria información extra para la resolución del problema inverso. Si bien es cierto el procedimiento empleado no permite capturar la naturaleza de la distribución, sí consigue diferenciar distribuciones con granulometrías diferentes, es decir, podría emplearse para evaluar cualitativamente si la variación de algunos parámetros (como la salinidad, por ejemplo) afecta el modo de coagulación de las partículas en suspensión.

5.1.2. Respecto al contenido de arcillas y sal

5.1.2.1. Punto de vista fisicoquímico

Según los resultados presentados en el capítulo anterior, el esfuerzo de fluencia de Bingham de las suspensiones arcillosas es decreciente en el rango de salinidades evaluado, y pareciera saturar a salinidades mayores. Lo anterior es justificado en base a las interacciones resultantes de la fisicoquímica de superficie de las partículas en suspensión. Cuando la concentración de sal es alta (mayor a 0.1 mol/l), las compresión de la doble capa favorece interacciones tipo cara-cara, lo que forma *stacks* independientes de partículas [Van Olphen, 1964][Rand et al., 1980][Wu y Adachi, 2016], cuyo tamaño pareciera estar limitado por la fluidodinámica del sistema. A pesar de que el sistema favorezca la agregación de partículas, es decir, disminuya la repulsión, no es sinónimo de que aumente el esfuerzo de fluencia. En el caso estudiado, el modo de agregación no favorece la formación de una red/matriz interconectada de agregados, es decir, no genera estructuras, por lo que el esfuerzo de fluencia (que es una expresión del grado de estructuración que tiene el sistema) se verá afectado y disminuirá conforme las conexiones en la matriz disminuyan. El modo de agregación descrito (interacciones cara-cara) es propio de las arcillas aquí estudiadas, y extrapolaciones deben ser cautelosas [Van Olphen, 1964]. Las explicaciones propuestas son válidas para las suspensiones estudiadas en el presente trabajo (80 % SiO₂ y 20 % arcillas) por la compatibilidad en los comportamientos de las especies involucradas ante salinidades crecientes. [Franks, 2002] evaluó el efecto de la salinidad en suspensiones de SiO₂, y concluyó que al aumentar la salinidad el punto isoeléctrico migraría hacia un pH más alcalino (ver Figura 5.1 en la página siguiente), y consecuentemente favoreciendo la agregación de partículas. El potencial zeta de suspensiones diluídas de bentonita sódica pareciera no verse afectado por salinidades bajas [Niriella y Carnahan, 2006] (ver Figura 5.2 en la página siguiente).

En definitiva, a pesar que la microestructura esté caracterizada por baja repulsión, el resultado macro son agregados particulados que no interactúan considerablemente entre sí, de modo que los parámetros reológicos se deprimen, especialmente en suspensiones concentradas. Luego, es posible aventurar una interpretación del comportamiento macroescala de las suspensiones estudiadas desde un punto de vista mecánico.

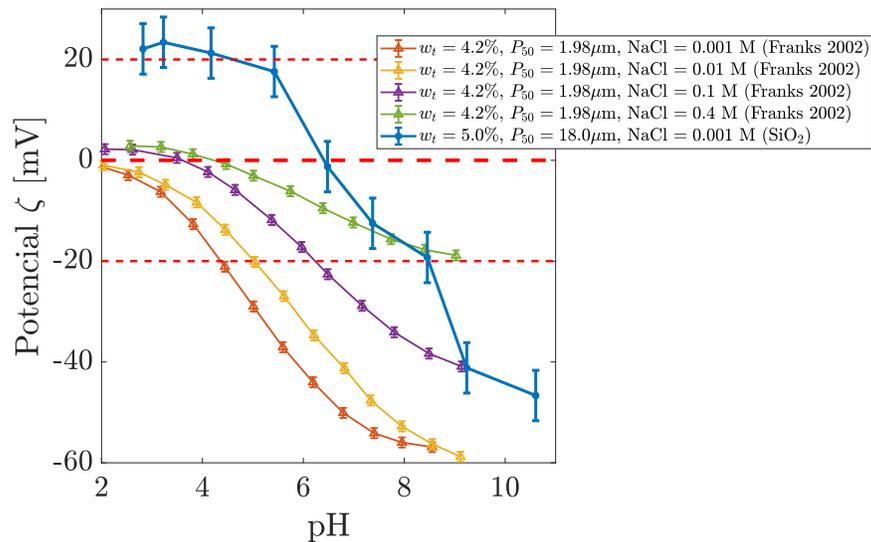


Figura 5.1: Tendencias potencial ζ suspensiones SiO_2 en medio salino. Datos obtenidos a partir de [Franks, 2002] y del presente estudio (relave SG).

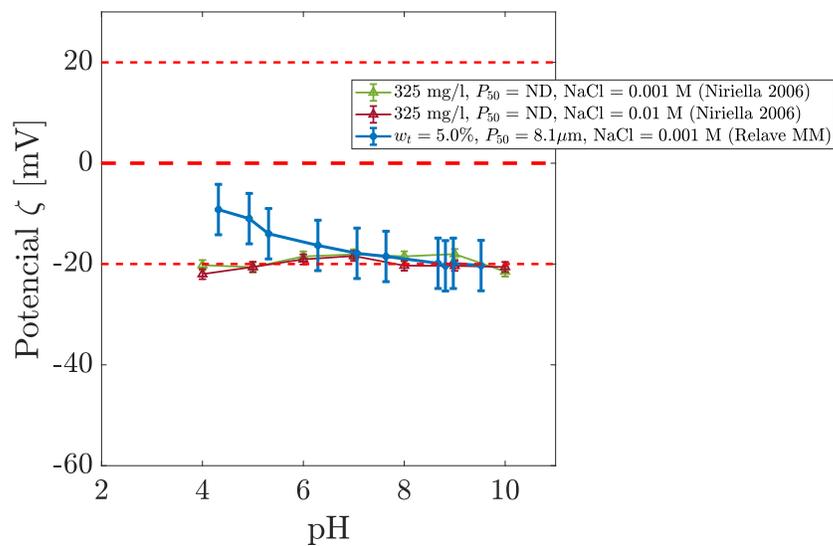


Figura 5.2: Tendencias potencial ζ suspensiones bentonita en medio salino. Datos obtenidos a partir de [Niriella y Carnahan, 2006] y del presente estudio (relave MM).

5.1.2.2. Punto de vista mecánico

A partir del ajuste de los perfiles $\tau_0 - \phi$ de las distintas suspensiones es posible obtener los parámetros del modelo de Heymann 2.21 en la página 20 que mejor los describen. Dichos parámetros son ϕ_m y τ^* , la fracción volumétrica de empaquetamiento máximo, y un esfuerzo de referencia. El efecto que la salinidad tiene sobre dichos parámetros se puede observar en la Figura 5.3. Para las suspensiones de caolinita dicha fracción pareciera ser creciente y alcanzar un máximo cuando la concentración de NaCl en el medio es equivalente a la contenida en agua de mar, y decrecer levemente cuando se supera dicho valor. El que la saturación se alcance tan rápido puede deberse al efecto descrito por [Van Olphen, 1964]: las interacciones cara-cara son favorecidas desde salinidades más pequeñas, luego su intensidad podría volver a propiciar estructuras cuando se supere cierto umbral.

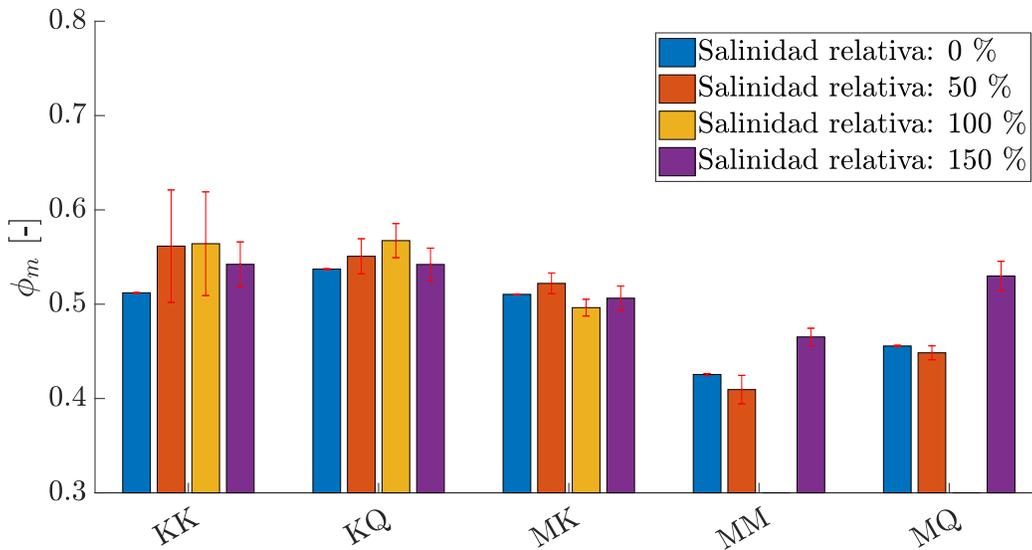


Figura 5.3: Tendencias suspensiones arcillosas en medio salino.

Para la suspensión mixta MK la evolución de ϕ_m no es clara, y a partir de la barra de error no es posible concluir sobre su tendencia. Las suspensiones que contienen bentonita parecieran tardar en mostrar un aumento en la fracción de empaquetamiento ϕ_m , que podría ser resultado de la transición de los distintos efectos propiciados por la salinidad creciente [Van Olphen, 1955][Wu y Adachi, 2016]. Las barras faltantes son producto del descarte de los ajustes, al no haber suficientes puntos disponibles para la resolución del problema inverso. Las tendencias generales son reportadas también en la Figura 5.4 en la página siguiente.

Los valores reportados para estos parámetros deben ser analizados con cuidado y siempre en contexto, puesto que la resolución del problema inverso fue realizada con información limitada. La construcción de cada uno de los puntos requiere al menos cuatro reogramas, y el arrastre de incertidumbres de las que no se pueden estimar hacen que éste método no sea el más apropiado para la deducción de ϕ_m , a no ser que se cuente con suficiente información. La ventaja del procedimiento aquí descrito, es que un estimador de ϕ_m aparece gratuitamente a partir de los datos de reología.

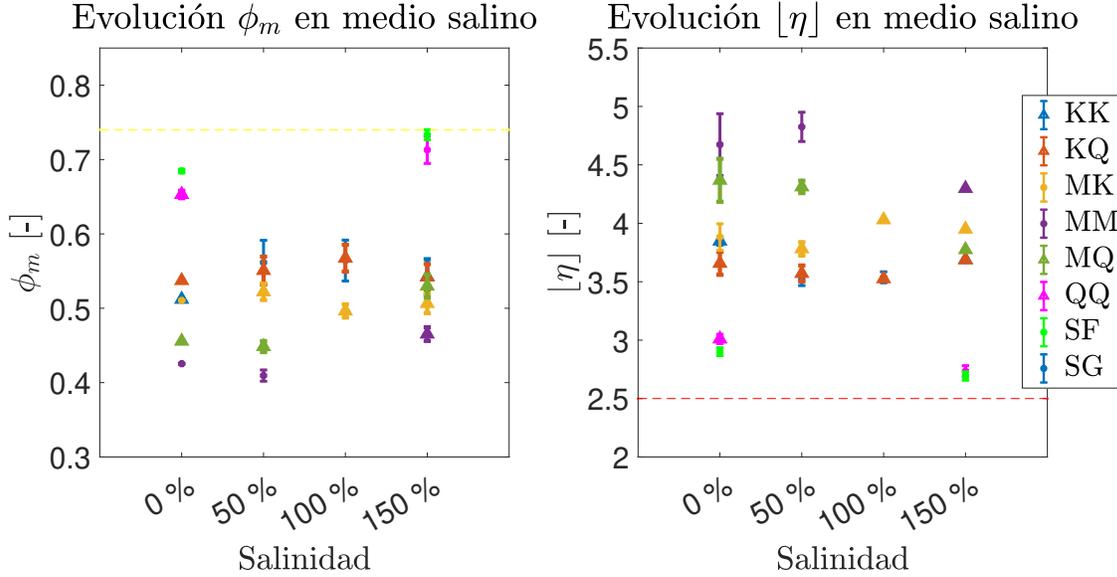


Figura 5.4: Tendencias ϕ_m y $[\eta]$ suspensiones arcillosas en medio salino.

5.1.3. Respecto a la interacción química arcilla-agua

Buscando emular el efecto de la recirculación de agua de proceso en la reología de los relaves, se prepararon distintas suspensiones en las que el medio líquido no era agua desionizada, sino que fue obtenido por métodos de separación sólido-líquido a partir de suspensiones diluidas de arcillas puras, preparadas con menos 24 horas de anterioridad. Las interacciones entre las arcillas y el agua, como la migración de cationes -verificada por un aumento en la conductividad del agua-, alteró las propiedades químicas del medio líquido, y por consiguiente las interacciones que éste podría tener con la alimentación fresca. Al no contar con suficientes mediciones experimentales de las suspensiones en medio recirculado, como para evaluar su fracción de empaquetamiento máximo ajustando el modelo de Heymann de forma independiente, se propone la siguiente aproximación.

- Los valores de la tensión de fluencia (Bingham u otro modelo que la incluya) son graficados versus la fracción volumétrica de la suspensión, normalizada con la fracción de empaquetamiento máximo de la suspensión en medio puro.
- Desviaciones de la tendencia principal se pueden interpretar como variaciones en los parámetros Heymann de la suspensión.
- Mediante un cambio de variables apropiado se busca entender la dinámica como una doble contribución, interpretando desviaciones como un desbalance entre $\zeta = \left(\frac{\tau_0}{\tau^*} + 1\right)^{-1}$

$$\text{y } \xi = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^2.$$

Es importante notar que la definición de las variables auxiliares (ξ, ζ) incluye los valores ϕ_m y τ^* deducidos a partir del ajuste de Heymann de la suspensión original. Así, suponiendo que las suspensiones debiesen seguir el modelo de Heymann, puntos que se desvíen de la recta identidad en la Figura 5.5 en la página siguiente dan cuenta de cambios que los parámetros ϕ_m^R y $\tau^{*,R}$ podrían experimentar respecto a los valores originales.

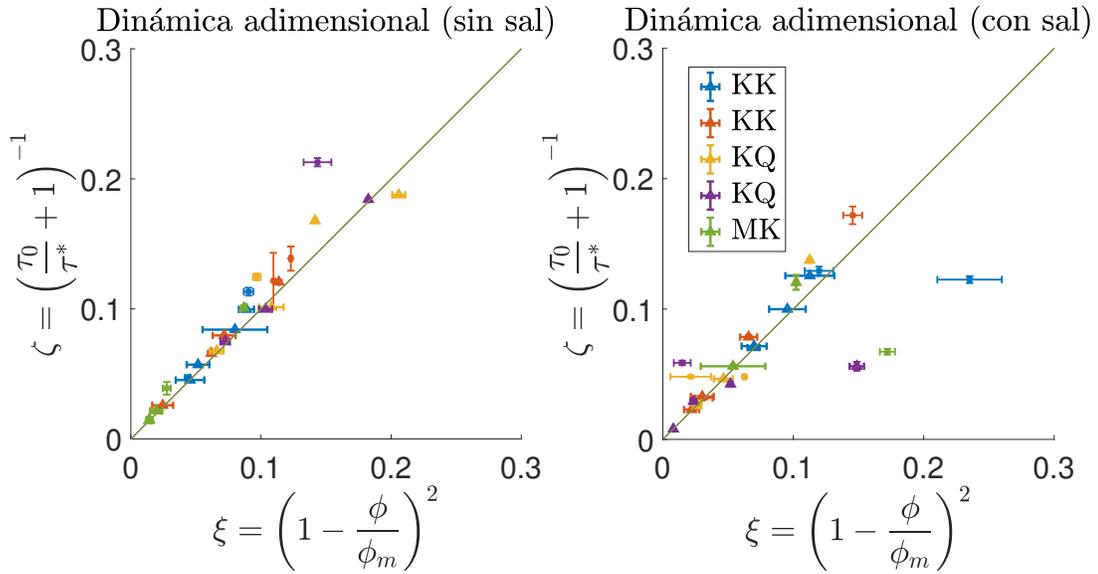


Figura 5.5: *Scatter plot* contribuciones en reología suspensiones medio recirculado, mediante cambio de variables apropiado.

Para tener una idea de los iones en suspensión, la conductividad del agua fue medida y reportada en la Tabla 5.1. Es posible evidenciar la existencia de intercambio catiónico entre las arcillas y el medio líquido, siendo además consistente con la Tabla 2.1 en la página 28, puesto que la bentonita, al tener una capacidad de intercambio de cationes superior, genera sobrenadantes con mayor conductividad, tanto en medio salino como desionizado. El resultado de esta componente abre una interesante oportunidad de investigación respecto al impacto que los iones acumulados en el sistema pueden tener sobre la reología.

Tabla 5.1: Conductividad agua recirculada.

Arcilla en suspensión	Sal contenida [g NaCl/l]	Conductividad [mS cm^{-1}]
Caolinita	0	0.45
Caolinita	29.5	30.00
Caolinita/Bentonita	0	2.32
Caolinita/Bentonita	29.5	32.70
Bentonita	0	1.14
Bentonita	29.5	32.00

5.2. Revisión de protocolo de caracterización reológica

Se identifican las siguientes oportunidades de mejora para el protocolo de caracterización reológica presentado en el siguiente estudio, descritas en las siguientes subsecciones. Es importante adelantar que dichas observaciones deben ser tomadas como sugerencias para la formulación de un protocolo adecuado para la caracterización reológica de relaves arcillosos, que sigue siendo un problema abierto.

5.2.1. *Wall slip*

El protocolo de rampa ascendente, dado el largo tiempo que se detiene en rasas de deformación bajas (ver Tabla 4.6 en la página 65), pareciera propiciar la ocurrencia del desfase entre sólido y líquido en suspensión, dando lugar al *wall slip*. Distintas suspensiones en el presente trabajo exhibieron ese problema. Por ejemplo, considere la Figura 5.6. Aquí el comportamiento reológico pareciera estar bien descrito por el grafo capturado en la prueba de histéresis, sin embargo, el reograma escalonado se separa de dicho grafo especialmente en tasas de deformación bajas. La ocurrencia del *wall slip* a tasas de deformación bajas pareciera ser inevitable para los materiales estudiados, especialmente dado que autores sugieren que las tasas de deformación debiesen ser mantenidas por al menos 60 s [Kelessidis y Maglione, 2008]. En función de la resolución del aparato de medición y del objetivo del estudio, podría en algunos casos ser más sensato realizar mediciones comenzando en tasas de deformación más elevadas para prevenir la ocurrencia de *wall slip*.

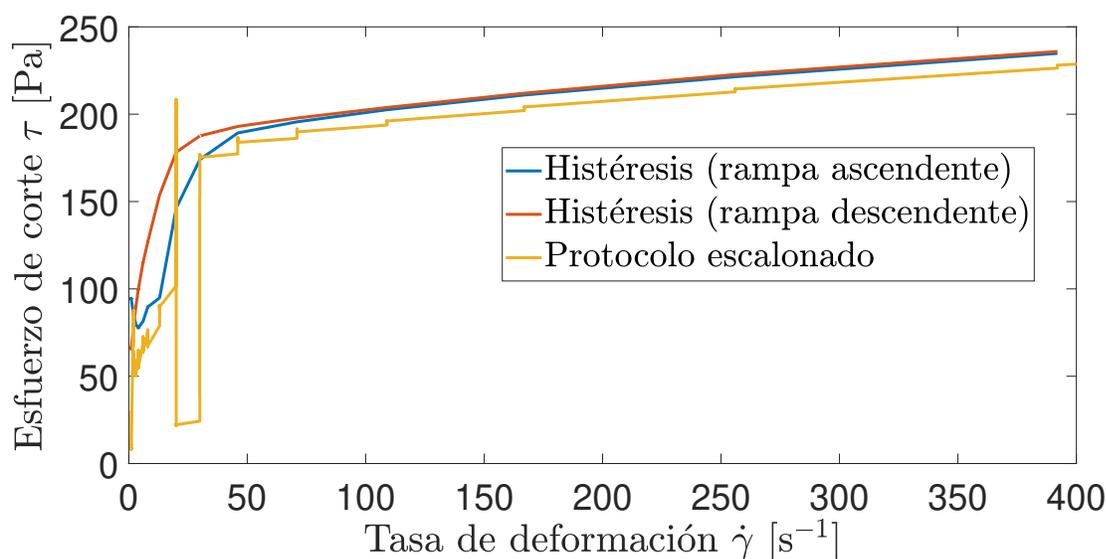


Figura 5.6: Ejemplo: Reograma sospechoso 1.

5.2.2. Tixotropía de los materiales

Especialmente para el caso de la bentonita, la tixotropía propia de los minerales arcillosos se hace patente. La variación temporal de la respuesta esfuerzo-tasa de deformación da cuenta de la evolución de la microestructura del sistema, que se acomoda a una tasa de deformación determinada. Es importante notar que dicha evolución no es inmediata, de modo que cada tasa de deformación debería ser fijada por un tiempo lo suficientemente largo para que el equilibrio esté bien descrito por las mediciones, y la información extrapolada de la medición sea representativo del estado estacionario del sistema. Un caso típico está presentado en la Figura 5.7 en la página siguiente. La existencia de una respuesta tixotrópica sumado a lo descrito en el punto anterior sustentan la aseveración de que lo más recomendable es comenzar un protocolo con tasas de deformación más elevadas, acorde al objetivo del estudio.

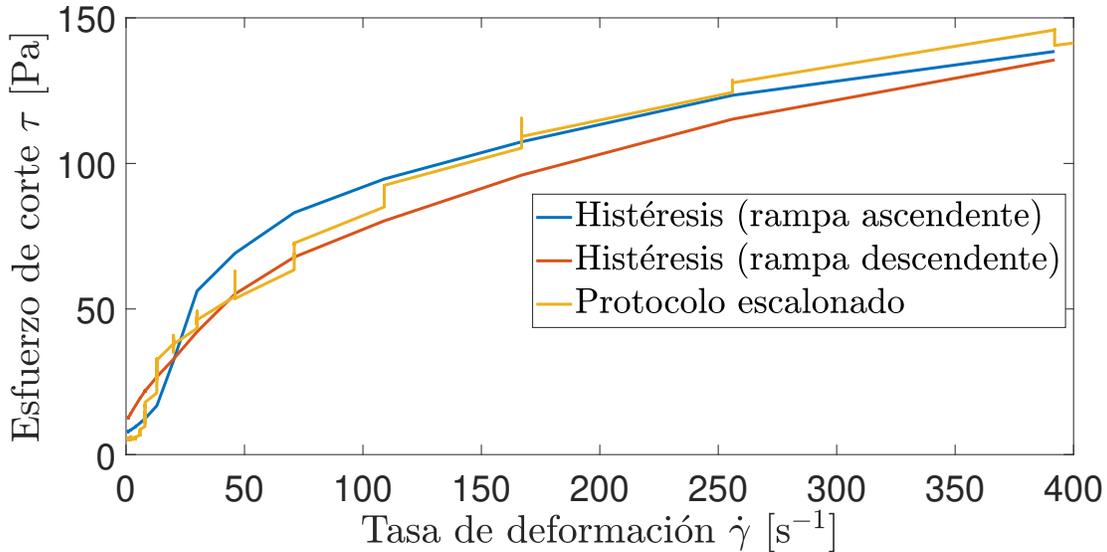


Figura 5.7: Ejemplo: Reograma sospechoso 2.

5.3. Aplicaciones potenciales

Derivadas del presente trabajo, algunas aplicaciones potenciales a la industria son descritas a continuación.

5.3.1. Consideraciones para *blending* operacional de minerales arcillosos

Un problema usual en la minería es la poca comunicación que existe entre mina y planta, justificada en parte por que las ambiciones no son las mismas: para el negocio minero el fin es maximizar el VAN del proyecto. Para la planta, procesar la mayor cantidad de material posible, maximizando la utilización de los equipos. Dicho lo anterior, puede darse el caso en que el mineral de interés esté asociado a un dominio geológico con alto contenido de arcillas, y por consiguiente la recuperación de valioso se verá afectada, además de la *performance* completa de la planta: se consume más agua y se recupera menos, se trata menos tonelaje puesto que debe transportarse a un C_p inferior, y se pone en riesgo la integridad de los equipos y sistemas de traspaso. Luego, el objetivo de ninguna de las partes constituyentes se consigue. A partir de los datos del presente trabajo, es posible cuantificar y parametrizar el impacto positivo que mezclar un frente arcilloso con uno inocuo puede tener en el comportamiento de la planta (en cuanto a recuperación de valioso e integridad de equipos). A partir de la Figura 5.8 en la página siguiente, es posible notar que si un frente con un 20 % de caolinita se mezclase con uno de cuarzo puro, para generar una alimentación con 10 % caolinita, el resultado es mayor que el esperado, puesto que la tensión de fluencia se reduce a menos de la mitad de la original, bajando de ~ 160 a 50 Pa. A partir de la metodología descrita en el presente trabajo de tesis, es posible construir una Figura tipo 5.8 en la página siguiente para una operación en particular, adecuada para la composición mineralógica y concentraciones

típicas trabajadas, enfatizando aún más la necesidad del flujo de información en el negocio minero.

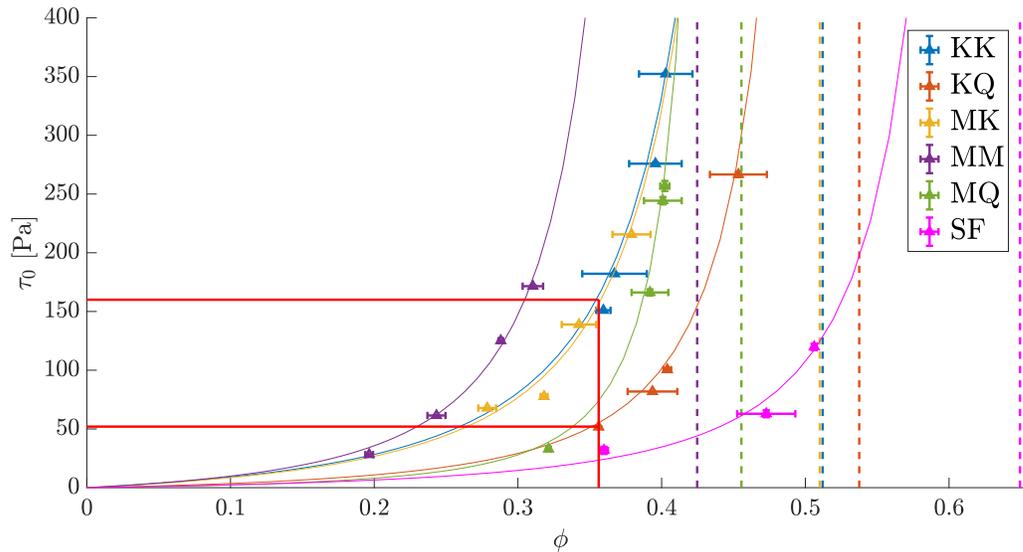


Figura 5.8: Aplicación: *blending* de mineral para reducir tensión de fluencia de minerales arcillosos.

5.3.2. Estimación de la incertidumbre asociada a una medición y más consideraciones

A partir del análisis estadístico de datos presentado en los capítulos anteriores, se recomienda entender por “absolutos” valores aislados para la caracterización de los parámetros reológicos de una suspensión, especialmente a concentraciones bajas y en suspensiones sin interacciones coloidales significativas. Se demostró que no es posible conseguir una identificación confiable de los parámetros de modelos con “alta flexibilidad” (más de tres parámetros) si no hay mediciones para tasas de deformación bajas, a pesar de que la variabilidad asociada a las mediciones individuales sea prácticamente despreciable. Si se ajusta un modelo de Bingham o de Casson para una suspensión con una concentración elevada, considerar un error relativo del 5% en el esfuerzo de fluencia resultaría conservador para cualquiera de las suspensiones analizadas en el presente trabajo. Cualquier suspensión cuya naturaleza sea sustancialmente diferente a los relaves sintéticos aquí estudiados debería ser sometida al análisis reológico completo presentado en los capítulos anteriores. Se recalca el valor que agrega el controlar la incertidumbre asociada a la medición de laboratorio, especialmente para analizar los escenarios extremos y delimitar los planes de contingencia y mitigación de fallas.

Capítulo 6

Conclusiones

Las conclusiones del presente trabajo de tesis se dividen de acuerdo a la naturaleza del desarrollo de las mismas. Se presentan además en este capítulo el impacto esperado del trabajo realizado y las líneas de investigación que a partir del mismo se abren.

6.1. Respecto a los resultados teóricos

1. Respecto al protocolo de caracterización reológica, aún queda por mejorar. El protocolo propuesto en este trabajo consigue capturar el comportamiento reológico a partir de tasas de deformación de orden 10 s^{-1} , caracterizando bien el estado de equilibrio estructural que desarrollan las suspensiones a una tasa de deformación fija, sorteando el problema de la tixotropía y capturando la variabilidad asociada, que es una escala del error que se comete al tomar como base la rampa de histéresis para el ajuste de los modelos clásicos. Sin embargo, el protocolo propuesto falla en sortear tanto el *wall slip* como el ruido del equipo que aparece a tasas de deformaciones bajas, sugiriéndose entonces que para objetivos similares al del trabajo de tesis presentado, utilizando un reómetro con similares características, el análisis reológico comience con una tasa de deformación mayor a 5 s^{-1} . El planteamiento de un protocolo único de análisis reológico sigue constituyendo un problema abierto y, a opinión del autor, utópico.
2. Respecto al análisis de arcillas con capacidad de hinchamiento y muestras con agua de mar, es necesario un control estricto de las muestras. Se ha demostrado que las arcillas que absorben agua son capaces de retenerla en su estructura luego de ser desecadas, de modo que, tal como fue descrito en los capítulos anteriores, pasaría a ser parte del sólido, induciendo un error en el C_p reportado por la balanza de humedad. Por otra parte, el no hacer una corrección que de cuenta de la masa de sal presente en la fracción líquida de la suspensión también puede generar errores importantes en la medición del C_p . Ambos efectos contribuyen en la misma dirección, pero sólo es posible controlar el segundo. Se recomienda que, para estudios similares, se lleve un control riguroso que dé cuenta de la sal disuelta y su potencial implicancia en la lectura del C_p .
3. Respecto a la propagación y el control de incertidumbre, distintas metodologías fueron planteadas y presentadas, mediante las cuales es posible obtener escalas de la variabi-

lidad asociada a parámetros operacionales a partir de medidas de laboratorio. A pesar de la necesidad de acotar la incertidumbre en dichos parámetros, pareciera no ser una práctica habitual el cuestionar la validez de los mismos.

4. Respecto a las estrategias de solución para problemas inversos, se comprueba que la sofisticación de las herramientas para el reconocimiento paramétrico permite exportar la incertidumbre asociada a las mediciones hacia el espacio de los parámetros ajustados, permitiendo que índices operacionales antes reportados a secas tengan un intervalo de flexibilidad, el cual permita analizar de mejor forma los escenarios posibles en la operación, además de diseñar estrategias de control y mitigación. Sumado al punto anterior, este aspecto constituye uno de los resultados más importantes del trabajo de tesis.
5. Respecto a la ecuación de Heymann, se obtiene una reinterpretación con fundamento fenomenológico para la misma, que aparece como resultado directo del intentar compatibilizar la viscosidad equivalente de un fluido de Bingham con un modelo de viscosidad de suspensiones tipo Krieger & Dougherty. La existencia de esta explicación da un fundamento más de fondo al presentado por los mismos autores, basado únicamente en la similitud de las curvas [Heymann et al., 2002].

6.2. Respecto a los resultados experimentales

1. Respecto a los factores que determinan el comportamiento reológico de suspensiones arcillosas, luego de la concentración volumétrica ϕ , la mineralogía constituyente resultó ser determinante. Las muestras con bentonita exhibieron tensiones de fluencia considerables desde concentraciones volumétricas bajas, incluso generando perfiles $\tau_0 - \phi$ para MQ (10 % bentonita) equivalentes a KK (20 % caolinita). Las relaciones entre caolinita y bentonita, y arcillas y cuarzo no son aditivas, dando cuenta de interacciones no lineales entre las especies constituyentes. En términos de estabilidad derivada del potencial zeta, las suspensiones híbridas MK se comportan más bien como bentonitas, sin embargo la respuesta reológica mostró ser mucho menos sensible al contenido de esta última, pareciéndose a la respuesta de la caolinita pura. Se mostró además la potencialidad de aprovechar la no linealidad de las interacciones para conseguir tratar minerales arcillosos mezclándolos con otros que son comparativamente inocuos, reduciendo los esfuerzos de fluencia que las suspensiones exhiben en estado puro considerablemente.
2. Respecto al efecto del medio salino en el comportamiento reológico de suspensiones arcillosas, las tendencias observadas son consistentes con la literatura del área. El esfuerzo de fluencia de Bingham resultó ser decreciente en el rango de salinidades estudiadas, saturando en el último punto. Lo anterior se explica mediante una reconcepción de la relación τ_0 y estabilidad de la suspensión: La tensión de fluencia no es proporcional a la atracción de las partículas, sino al grado de desarrollo estructural de la suspensión. Para el caso de todas las salinidades probadas, la fuerza iónica favoreció la compresión de la doble capa eléctrica, propiciando así interacciones del tipo cara-cara, de modo que la estabilidad general de la suspensión era mayor. Sin embargo, dichas interacciones forman agregados en forma de pilas (*stacks*), que no interactúan sustancialmente entre sí, y cuyo tamaño pareciera estar controlado más bien por condiciones hidrodinámicas. Al no interactuar entre sí, se reduce el número de partículas formando estructuras, y

por consiguiente, la tensión de fluencia disminuye. Estas tendencias deben ser siempre consideradas en contexto, puesto que dependen de las propiedades de cada arcilla en particular.

3. Respecto al efecto de la recirculación de agua en el comportamiento reológico de suspensiones arcillosas, se puede apreciar que existen modificaciones a los parámetros mecánicos de modelos ajustados para la suspensión en agua fresca, resaltando la existencia de un foco que sería interesante de estudiar. Se concluye que los cationes intercambiados entre las especies arcillosas y el agua pueden afectar la reología de la suspensión, y la cuantificación de dicho efecto es parte del trabajo futuro.
4. Respecto a la aplicabilidad de los modelos reológicos originalmente considerados, se concluye que no todos son aplicables. Si bien es cierto todos consiguen ajustar los puntos en el tramo de tasas de deformación investigado, algunos resultan estar sobredeterminados. Luego, sus parámetros presentan elevada variabilidad, puesto que distintas configuraciones de los mismos pueden dar lugar a curvas similares. El que modelos simples estén bien ajustados es razón suficiente para sospechar ajustar cualquier otro modelo que incorpore más parámetros sobre el mismo intervalo puede devenir en un sobreajuste. Se concluye que para las reologías aquí estudiadas y el rango de tasas de deformación considerado, un modelo afín de Bingham es suficientemente bueno.
5. Respecto a la aplicabilidad del análisis granulométrico via FBRM, más información es necesaria. No fue posible obtener los perfiles de distribución de tamaño de partículas a partir de la distribución de tamaño de cuerdas, probablemente por que los supuestos eran demasiado fuertes. La geometría planar de las arcillas hacen que la resolución del problema inverso asociado a su proyección en una dimensión sea complicado de resolver y plantear, además de que al menos una de sus dimensiones está siempre por debajo del umbral de lectura del equipo ($1\mu\text{m}$).

6.3. Implicancias e impacto del trabajo

1. *Blending* operacional: se recalca el impacto positivo que su aplicación puede tener sobre el rendimiento general de la planta, y del valor que puede agregar a la cadena productiva completa de ser posible aplicarlo sin alterar considerablemente el plan minero ni las leyes de alimentación. Utilizando los métodos matemáticos y estadísticos desarrollados en el presente estudio, es posible construir un perfil de respuesta $\tau_0 - \phi$ para cada operación particular, separado por especies minerales, y así cuantificar con mayor detalle el impacto que dicha práctica podría tener sobre la operación completa, introduciéndolo como un componente más en la función de costos.
2. Consideraciones asociadas al protocolo: El protocolo debe ser un resultado en sí del trabajo, no una suposición rígida, debe ser susceptible de cambios. Distintas consideraciones han sido reportadas para la caracterización reológica de distintos materiales, por lo que pareciera que un protocolo universal es un ideal al que es peligroso apuntar.
3. Filosofía holística de operación: Necesidad de un plan conjunto de operación mina-planta, que permita preparar los equipos y ajustar la operación para afrontar un frente mineral complicado

6.4. Trabajo futuro

Fruto de los resultados obtenidos, positivos y negativos, y de las herramientas desarrolladas en el presente trabajo de tesis, se identifican las siguientes oportunidades para el desarrollo de trabajo futuro.

1. Compilación de los códigos desarrollados en este trabajo de tesis en una herramienta computacional automatizada para el análisis de datos reológicos, regularizada según la mineralogía reportada, para conseguir una correcta derivación de parámetros de las suspensiones y su variabilidad.
2. Implementación de un servicio web para el análisis de datos reológicos para la obtención de una base de datos creciente de comportamiento reológico (asociados a mineralogías reportadas), para complementar los métodos determinísticos desarrollados con herramientas de *machine learning* y *data mining*.
3. Sensibilización de ajustes reológicos a concentraciones ϕ mayores, para una mejor determinación de parámetros sensibles (como la fracción de empaquetamiento).
4. Análisis teórico de los procesos de segregación hidrodinámica e inercia del aparato de caracterización reológica, para así determinar una escala de la variabilidad asociada al protocolo de medición.
5. Incorporación de otros cationes mayores en el análisis para poder concluir adecuadamente sobre el efecto que las interacciones arcilla-agua de mar tendrían sobre la reología de la suspensión.
6. Estudio de la función de transferencia CLD a PSD para el uso de los datos de FBRM para la caracterización de la granulometría de las suspensiones.

Bibliografía

- [Ahuja y Singh, 2009] Ahuja, A. y Singh, A. (2009). Slip velocity of concentrated suspensions in couette flow. *Journal of Rheology*, 53(6):1461–1485.
- [Alejo y Barrientos, 2009] Alejo, B. y Barrientos, A. (2009). Model for yield stress of quartz pulps and copper tailings. *International Journal of Mineral Processing*, 93(3-4):213–219.
- [Au y Leong, 2013] Au, P.-I. y Leong, Y.-K. (2013). Rheological and zeta potential behaviour of kaolin and bentonite composite slurries. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 436:530–541.
- [Barnes y Walters, 1985] Barnes, H. y Walters, K. (1985). The yield stress myth? *Rheologica acta*, 24(4):323–326.
- [Barnes, 1995] Barnes, H. A. (1995). A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its cause, character, and cure. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 56(3):221–251.
- [Barnes et al., 1989] Barnes, H. A., Hutton, J. F., y Walters, K. (1989). *An introduction to rheology*. Elsevier.
- [Basnayaka et al., 2017] Basnayaka, L., Subasinghe, N., y Albijanic, B. (2017). Influence of clays on the slurry rheology and flotation of a pyritic gold ore. *Applied Clay Science*, 136:230–238.
- [Bekkour et al., 2005] Bekkour, K., Leyama, M., Benchabane, A., y Scrivener, O. (2005). Time-dependent rheological behavior of bentonite suspensions: An experimental study. *Journal of Rheology*, 49(6):1329–1345.
- [Berger et al., 2008] Berger, B. R., Ayuso, R. A., Wynn, J. C., y Seal, R. R. (2008). Preliminary model of porphyry copper deposits. *US geological survey open-file report*, 1321:55.
- [Bingham, 1922] Bingham, E. C. (1922). *Fluidity and plasticity*, volume 2. McGraw-Hill.
- [Boger, 2000] Boger, D. (2000). Rheology and the minerals industry. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 20(1):1–25.
- [Boger, 2009] Boger, D. V. (2009). Rheology and the resource industries. *Chemical Engineering Science*, 64(22):4525–4536.

- [Bulatovic et al., 1999] Bulatovic, S., Wyslouzil, D., y Kant, C. (1999). Effect of clay slimes on copper, molybdenum flotation from porphyry ores. In *Proceedings of Copper*.
- [Bunaciu et al., 2015] Bunaciu, A. A., UdriŞTioiu, E. G., y Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-ray diffraction: instrumentation and applications. *Critical reviews in analytical chemistry*, 45(4):289–299.
- [Buscall, 2010] Buscall, R. (2010). Letter to the editor: Wall slip in dispersion rheometry. *Journal of Rheology*, 54(6):1177–1183.
- [Byrd et al., 2000] Byrd, R. H., Gilbert, J. C., y Nocedal, J. (2000). A trust region method based on interior point techniques for nonlinear programming. *Mathematical Programming*, 89(1):149–185.
- [Cecala et al., 2012] Cecala, A. B., O’Brien, A. D., Schall, J., Colinet, J. F., Fox, W. R., Franta, R. J., Joy, J., Reed, W. R., Reeser, P. W., Rounds, J. R., et al. (2012). *Dust control handbook for industrial minerals mining and processing*. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, Office of Mine Safety and Health Research.
- [Chen et al., 2017] Chen, X., Hadde, E., Liu, S., y Peng, Y. (2017). The effect of amorphous silica on pulp rheology and copper flotation. *Minerals Engineering*, 113:41–46.
- [Chen y Peng, 2018] Chen, X. y Peng, Y. (2018). Managing clay minerals in froth flotation—a critical review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 39(5):289–307.
- [Cheng y Evans, 1965] Cheng, D. C. y Evans, F. (1965). Phenomenological characterization of the rheological behaviour of inelastic reversible thixotropic and antithixotropic fluids. *British Journal of Applied Physics*, 16(11):1599.
- [Chhabra, 2010] Chhabra, R. P. (2010). Non-newtonian fluids: an introduction. In *Rheology of complex fluids*, pages 3–34. Springer.
- [Chiu y Larson, 2009] Chiu, S. S. y Larson, R. C. (2009). Bertrand’s paradox revisited: more lessons about that ambiguous word, random. *Journal of Industrial and Systems Engineering*, 3(1):1–26.
- [Chryss, 2017] Chryss, A. (2017). Effects of clay in tailings handling and storage. In *Clays in the Minerals Processing Value Chain*, pages 381–399. Cambridge University Press.
- [Chryss y Forbes, 2017] Chryss, A. y Forbes, E. (2017). Fundamentals of clays surface and colloid science, and rheology. In *Clays in the Minerals Processing Value Chain*, pages 81–110. Cambridge University Press.
- [Cisternas y Moreno, 2014] Cisternas, L. y Moreno, L. (2014). *El agua de mar en la minería: Fundamentos y aplicaciones*. RIL editores.

- [Cisternas y Gálvez, 2018] Cisternas, L. A. y Gálvez, E. D. (2018). The use of seawater in mining. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 39(1):18–33.
- [Clarke et al., 1978] Clarke, A. N., Wilson, D. J., y Clarke, J. H. (1978). Electrical aspects of adsorbing colloid flotation. viii. specific adsorption of ions by floes. *Separation science and technology*, 13(7):573–586.
- [Cochilco, 2017a] Cochilco (2017a). Proyección de consumo de agua en la minería del cobre 2017-2028. Technical report.
- [Cochilco, 2017b] Cochilco (2017b). Proyección de la producción de cobre en Chile 2017 – 2028. Technical report.
- [Cochilco, 2017c] Cochilco (2017c). Proyección del consumo de energía eléctrica en la minería del cobre 2017-2028. Technical report.
- [Cochilco, 2018a] Cochilco (2018a). Anuario de estadísticas del cobre y otros minerales: 1998 - 2017. Technical report.
- [Cochilco, 2018b] Cochilco (2018b). Consumo de agua en la minería del cobre al 2017. Technical report.
- [Cochilco, 2018c] Cochilco (2018c). Consumo de agua en la minería del cobre al 2017. Technical report.
- [Connelly, 2011] Connelly, D. (2011). High clay ores—a mineral processing nightmare. *Australian Journal of Mining*, 24:28–29.
- [Contreras et al., 2018] Contreras, S., Ihle, C., y Palza, H. (2018). Fbrm measurements of fine solid flocculation performance using graphene oxide-doped industrial flocculants in high-clay tailings. *Proc. 26th Int. Mineral Processing Congress*, pages 3995–4003.
- [Coussot y Ancey, 1999] Coussot, P. y Ancey, C. (1999). Rheophysical classification of concentrated suspensions and granular pastes. *Physical Review E*, 59(4):4445.
- [Coussot y Meunier, 1996] Coussot, P. y Meunier, M. (1996). Recognition, classification and mechanical description of debris flows. *Earth-Science Reviews*, 40(3-4):209–227.
- [Coussot et al., 2002] Coussot, P., Nguyen, Q. D., Huynh, H., y Bonn, D. (2002). Avalanche behavior in yield stress fluids. *Physical review letters*, 88(17):175501.
- [Crowson, 2012] Crowson, P. (2012). Some observations on copper yields and ore grades. *Resources Policy*, 37(1):59–72.
- [Cruz y Peng, 2016] Cruz, N. y Peng, Y. (2016). Rheology measurements for flotation slurries with high clay contents—a critical review. *Minerals Engineering*, 98:137–150.
- [de Kruif et al., 1985] de Kruif, C. d., Van Iersel, E., Vrij, A., y Russel, W. (1985). Hard sphere colloidal dispersions: Viscosity as a function of shear rate and volume fraction. *The*

Journal of chemical physics, 83(9):4717–4725.

- [Dörr et al., 2013] Dörr, A., Sadiki, A., y Mehdizadeh, A. (2013). A discrete model for the apparent viscosity of polydisperse suspensions including maximum packing fraction. *Journal of Rheology*, 57(3):743–765.
- [Dowland y Thompson, 2012] Dowland, K. A. y Thompson, J. M. (2012). Simulated annealing. In *Handbook of natural computing*, pages 1623–1655. Springer.
- [Du et al., 2010] Du, J., Morris, G., Pushkarova, R. A., y St. C. Smart, R. (2010). Effect of surface structure of kaolinite on aggregation, settling rate, and bed density. *Langmuir*, 26(16):13227–13235.
- [Dunbar, 2017] Dunbar, W. S. (2017). Biotechnology and the mine of tomorrow. *Trends in biotechnology*, 35(1):79–89.
- [Einstein, 1906] Einstein, A. (1906). Eine neue bestimmung der moleküldimensionen. *Annalen der Physik*, 324(2):289–306.
- [Elshkaki et al., 2016] Elshkaki, A., Graedel, T., Ciacci, L., y Reck, B. K. (2016). Copper demand, supply, and associated energy use to 2050. *Global Environmental Change*, 39:305–315.
- [Farrokhpay, 2012] Farrokhpay, S. (2012). The importance of rheology in mineral flotation: A review. *Minerals Engineering*, 36:272–278.
- [Farrokhpay y Bradshaw, 2012] Farrokhpay, S. y Bradshaw, D. (2012). Effect of clay minerals on froth stability in mineral flotation. *A review, XXVI. IMPC, New Delhi, India, Paper*, (313).
- [Fawell, 2017] Fawell, P. (2017). Solid–liquid separation of clay tailings. In *Clays in the Minerals Processing Value Chain*, pages 327–3980. Cambridge University Press.
- [Franks, 2002] Franks, G. V. (2002). Zeta potentials and yield stresses of silica suspensions in concentrated monovalent electrolytes: isoelectric point shift and additional attraction. *Journal of colloid and interface science*, 249(1):44–51.
- [Gadala-Maria y Acrivos, 1980] Gadala-Maria, F. y Acrivos, A. (1980). Shear-induced structure in a concentrated suspension of solid spheres. *Journal of Rheology*, 24(6):799–814.
- [Goh et al., 2011] Goh, R., Leong, Y.-K., y Lehane, B. (2011). Bentonite slurries—zeta potential, yield stress, adsorbed additive and time-dependent behaviour. *Rheologica Acta*, 50(1):29–38.
- [Gräfe et al., 2017a] Gräfe, M., Klauber, C., McFarlane, A. J., y Robinson, D. J. (2017a). *Clays in the Minerals Processing Value Chain*. Cambridge University Press.
- [Gräfe et al., 2017b] Gräfe, M., McFarlane, A., y Klauber, C. (2017b). Clays and the minerals processing value chain (mpvc). In *Clays in the Minerals Processing Value Chain*, pages

1–80. Cambridge University Press.

- [Gupta et al., 2011] Gupta, V., Hampton, M. A., Stokes, J. R., Nguyen, A. V., y Miller, J. D. (2011). Particle interactions in kaolinite suspensions and corresponding aggregate structures. *Journal of Colloid and Interface Science*, 359(1):95–103.
- [Heath et al., 2002] Heath, A. R., Fawell, P. D., Bahri, P. A., y Swift, J. D. (2002). Estimating average particle size by focused beam reflectance measurement (fbrm). *Particle & Particle Systems Characterization*, 19(2):84–95.
- [Heath y Tadros, 1983] Heath, D. y Tadros, T. F. (1983). Influence of ph, electrolyte, and poly (vinyl alcohol) addition on the rheological characteristics of aqueous dispersions of sodium montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 93(2):307–319.
- [Heymann et al., 2002] Heymann, L., Peukert, S., y Aksel, N. (2002). On the solid-liquid transition of concentrated suspensions in transient shear flow. *Rheologica acta*, 41(4):307–315.
- [Hull, 1919] Hull, A. (1919). A new method of chemical analysis. *Journal of the American Chemical Society*, 41(8):1168–1175.
- [Hunter, 1981] Hunter, R. J. (1981). Colloid science: zeta potential in colloid science: principles and applications.
- [Ihle y Kracht, 2018] Ihle, C. F. y Kracht, W. (2018). The relevance of water recirculation in large scale mineral processing plants with a remote water supply. *Journal of Cleaner Production*, 177:34–51.
- [Ihle et al., 2013] Ihle, C. F., Tamburrino, A., y Vivero, P. (2013). Effect of sample manipulation on the couette rheometry of copper concentrates. *Powder technology*, 239:78–85.
- [Isa et al., 2007] Isa, L., Besseling, R., y Poon, W. C. (2007). Shear zones and wall slip in the capillary flow of concentrated colloidal suspensions. *Physical Review Letters*, 98(19):198305.
- [Jara et al., 2010] Jara, J. J., Pérez, P., y Villalobos, P. (2010). Good deposits are not enough: Mining labor productivity analysis in the copper industry in chile and peru 1992–2009. *Resources Policy*, 35(4):247–256.
- [Jeffrey y Acrivos, 1976] Jeffrey, D. J. y Acrivos, A. (1976). The rheological properties of suspensions of rigid particles. *AICHE Journal*, 22(3):417–432.
- [Kaszuba et al., 2010] Kaszuba, M., Corbett, J., Watson, F. M., y Jones, A. (2010). High-concentration zeta potential measurements using light-scattering techniques. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368(1927):4439–4451.
- [Kau et al., 1998] Kau, P., Smith, D., y Binning, P. (1998). Experimental sorption of fluoride by kaolinite and bentonite. *Geoderma*, 84(1-3):89–108.

- [Kelessidis y Maglione, 2008] Kelessidis, V. y Maglione, R. (2008). Yield stress of water-bentonite dispersions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 318(1-3):217–226.
- [Keren, 1989] Keren, R. (1989). Rheology of mixed kaolinite-montmorillonite suspensions. *Soil Science Society of America Journal*, 53(3):725–730.
- [Kirkpatrick et al., 1983] Kirkpatrick, S., Gelatt, C. D., y Vecchi, M. P. (1983). Optimization by simulated annealing. *science*, 220(4598):671–680.
- [Konovalova et al., 2014] Konovalova, T., Veksler, G., Lavrinenko, A., y Golberg, H. (2014). The use of flocculants to improve the environmental safety of water-slurry schemes of coal preparation plants. *Proceedings of the Moscow State Technical University MAMI*, 3(1 (19)).
- [Kretschmar et al., 1998] Kretschmar, R., Holthoff, H., y Sticher, H. (1998). Influence of ph and humic acid on coagulation kinetics of kaolinite: a dynamic light scattering study. *Journal of colloid and interface science*, 202(1):95–103.
- [Krieger y Dougherty, 1959] Krieger, I. M. y Dougherty, T. J. (1959). A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres. *Transactions of the Society of Rheology*, 3(1):137–152.
- [Lagaly, 1989] Lagaly, G. (1989). Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions. *Applied Clay Science*, 4(2):105–123.
- [Lagaly y Ziesmer, 2003] Lagaly, G. y Ziesmer, S. (2003). Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100:105–128.
- [Lagos et al., 2018] Lagos, G., Peters, D., Videla, A., y Jara, J. J. (2018). The effect of mine aging on the evolution of environmental footprint indicators in the chilean copper mining industry 2001–2015. *Journal of Cleaner Production*, 174:389–400.
- [Langmuir, 1997] Langmuir, D. (1997). *Aqueous environmental*. Prentice Hall.
- [Lapasin et al., 1996] Lapasin, R., Grassi, M., y Priel, S. (1996). Rheological modeling of fractal and dense suspensions. *The Chemical Engineering Journal and The Biochemical Engineering Journal*, 64(1):99–106.
- [Larson, 2015] Larson, R. (2015). Constitutive equations for thixotropic fluids. *Journal of Rheology*, 59(3):595–611.
- [Leighton y Acrivos, 1987] Leighton, D. y Acrivos, A. (1987). The shear-induced migration of particles in concentrated suspensions. *Journal of Fluid Mechanics*, 181:415–439.
- [Lewis, 2000] Lewis, J. A. (2000). Colloidal processing of ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(10):2341–2359.
- [Li et al., 2016] Li, H., Zhao, Y., Chen, T., Nahmad, Y., y Song, S. (2016). Restraining

- na-montmorillonite delamination in water by adsorption of sodium dodecyl sulfate or octadecyl trimethyl ammonium chloride on the edges. *Minerals*, 6(3):87.
- [Liang et al., 2015] Liang, L., Peng, Y., Tan, J., y Xie, G. (2015). A review of the modern characterization techniques for flocs in mineral processing. *Minerals Engineering*, 84:130–144.
- [Lim, 2011] Lim, J. (2011). *Controlling clay behaviour in suspension: developing a new paradigm for the minerals industry*. PhD thesis.
- [Luckham y Rossi, 1999] Luckham, P. F. y Rossi, S. (1999). The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in colloid and interface science*, 82(1-3):43–92.
- [Malfliet et al., 2014] Malfliet, A., Lotfian, S., Scheunis, L., Petkov, V., Pandelaers, L., Jones, P., y Blanpain, B. (2014). Degradation mechanisms and use of refractory linings in copper production processes: a critical review. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(3):849–876.
- [McFarlane et al., 2005] McFarlane, A. J., Bremmell, K. E., y Addai-Mensah, J. (2005). Optimising the dewatering behaviour of clay tailings through interfacial chemistry, orthokinetic flocculation and controlled shear. *Powder technology*, 160(1):27–34.
- [Mering, 1946] Mering, J. (1946). On the hydration of montmorillonite. *Transactions of the Faraday Society*, 42:B205–B219.
- [Merrill et al., 2017] Merrill, J., Voisin, L., Montenegro, V., Ihle, C. F., y McFarlane, A. (2017). Slurry rheology prediction based on hyperspectral characterization models for minerals quantification. *Minerals Engineering*, 109:126–134.
- [Mewis y Wagner, 2009] Mewis, J. y Wagner, N. J. (2009). Thixotropy. *Advances in Colloid and Interface Science*, 147-148:214 – 227. Colloids, polymers and surfactants. Special Issue in honour of Brian Vincent.
- [Miano y Rabaioli, 1994] Miano, F. y Rabaioli, M. (1994). Rheological scaling of montmorillonite suspensions: the effect of electrolytes and polyelectrolytes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 84(2-3):229–237.
- [Mudd et al., 2013] Mudd, G. M., Weng, Z., y Jowitt, S. M. (2013). A detailed assessment of global cu resource trends and endowments. *Economic Geology*, 108(5):1163–1183.
- [Mueller et al., 2010] Mueller, S., Llewellyn, E., y Mader, H. (2010). The rheology of suspensions of solid particles. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 466, pages 1201–1228. The Royal Society.
- [Murray, 2006a] Murray, H. H. (2006a). Appendix a commonly used tests and procedures for evaluating kaolin samples. *Developments in Clay Science*, 2:147–160.
- [Murray, 2006b] Murray, H. H. (2006b). Structure and composition of the clay minerals and

- their physical and chemical properties. *Developments in clay science*, 2:7–31.
- [Murray, 2004] Murray, J. (2004). Major ions of seawater. URL http://www.ocean.washington.edu/courses/oc400/Lecture_Notes/CHPT4.pdf.
- [Ndlovu et al., 2011] Ndlovu, B., Becker, M., Forbes, E., Deglon, D., y Franzidis, J.-P. (2011). The influence of phyllosilicate mineralogy on the rheology of mineral slurries. *Minerals Engineering*, 24(12):1314–1322.
- [Ndlovu et al., 2013] Ndlovu, B., Farrokhpay, S., y Bradshaw, D. (2013). The effect of phyllosilicate minerals on mineral processing industry. *International Journal of mineral processing*, 125:149–156.
- [Ndlovu et al., 2014] Ndlovu, B., Forbes, E., Farrokhpay, S., Becker, M., Bradshaw, D., y Deglon, D. (2014). A preliminary rheological classification of phyllosilicate group minerals. *Minerals Engineering*, 55:190–200.
- [Nguyen y Boger, 1998] Nguyen, Q. y Boger, D. (1998). Application of rheology to solving tailings disposal problems. *International Journal of Mineral Processing*, 54(3-4):217–233.
- [Niriella y Carnahan, 2006] Niriella, D. y Carnahan, R. (2006). Comparison study of zeta potential values of bentonite in salt solutions. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 27(1):123–131.
- [Norrish, 1954] Norrish, K. (1954). The swelling of montmorillonite. *Discussions of the Faraday society*, 18:120–134.
- [Northey et al., 2013] Northey, S., Haque, N., y Mudd, G. (2013). Using sustainability reporting to assess the environmental footprint of copper mining. *Journal of Cleaner Production*, 40:118–128.
- [Northey et al., 2014] Northey, S., Mohr, S., Mudd, G., Weng, Z., y Giurco, D. (2014). Modelling future copper ore grade decline based on a detailed assessment of copper resources and mining. *Resources, Conservation and Recycling*, 83:190–201.
- [Olivera-Nappa et al., 2019] Olivera-Nappa, A., Contreras, S., Medina, D., y Conca, C. (2019). Mathematical modeling of the glucose-insulin system for appropriate inference of physiological parameters derived from ogtt.
- [Ortega Moraga, 2018] Ortega Moraga, C. E. (2018). Concentración de arcillas iónicas desde relaves por flotación inversa.
- [Osman y Suter, 2000] Osman, M. A. y Suter, U. W. (2000). Determination of the cation-exchange capacity of muscovite mica. *Journal of colloid and interface science*, 224(1):112–115.
- [Ossandón, 2018] Ossandón, J. M. (2018). Efecto de minerales arcillosos contenidos en concentrados de cobre sobre el comportamiento de escorias y el desgaste de retractorios durante la etapa de fusión. Master’s thesis, Universidad de Chile.

- [Oyarzún y Oyarzún, 2011] Oyarzún, J. y Oyarzún, R. (2011). Sustainable development threats, inter-sector conflicts and environmental policy requirements in the arid, mining rich, northern chile territory. *Sustainable Development*, 19(4):263–274.
- [Phillips et al., 1992] Phillips, R. J., Armstrong, R. C., Brown, R. A., Graham, A. L., y Abbott, J. R. (1992). A constitutive equation for concentrated suspensions that accounts for shear-induced particle migration. *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics*, 4(1):30–40.
- [Poole, 2012] Poole, R. (2012). The Deborah and Weissenberg numbers. *British Soc. Rheol. Rheol. Bull*, 53:32–39.
- [Quemada, 1998] Quemada, D. (1998). Rheological modelling of complex fluids. i. the concept of effective volume fraction revisited. *The European Physical Journal-Applied Physics*, 1(1):119–127.
- [Quezada et al., 2017] Quezada, G., Jeldres, R. I., Goñi, C., Toledo, P. G., Stickland, A. D., y Scales, P. J. (2017). Viscoelastic behaviour of flocculated silica sediments in concentrated monovalent chloride salt solutions. *Minerals Engineering*, 110:131–138.
- [Rand et al., 1980] Rand, B., Pekenć, E., Goodwin, J. W., y Smith, R. W. (1980). Investigation into the existence of edge—face coagulated structures in Na-montmorillonite suspensions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 76:225–235.
- [Rao, 2014] Rao, M. A. (2014). Flow and functional models for rheological properties of fluid foods. In *Rheology of Fluid, Semisolid, and Solid Foods*, pages 27–61. Springer.
- [Raven y Self, 2017] Raven, M. y Self, P. (2017). Identification and quantification of clays. In *Clays in the Minerals Processing Value Chain*, pages 142–204. Cambridge University Press.
- [Reyes et al., 2019] Reyes, C., Álvarez, M., Ihle, C. F., Contreras, M., y Kracht, W. (2019). The influence of seawater on magnetite tailing rheology. *Minerals Engineering*, 131:363–369.
- [Rhodes y Rhodes, 2008] Rhodes, M. J. y Rhodes, M. (2008). *Introduction to particle technology*. John Wiley & Sons.
- [Roussel, 2006] Roussel, N. (2006). A thixotropy model for fresh fluid concretes: theory, validation and applications. *Cement and Concrete Research*, 36(10):1797–1806.
- [Ruckenstein y Mewis, 1973] Ruckenstein, E. y Mewis, J. (1973). Kinetics of structural changes in thixotropic fluids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 44(3):532–541.
- [Sarcheshmehpour et al., 2009] Sarcheshmehpour, Z., Lakzian, A., Fotovat, A., Berenji, A. R., Haghnia, G. H., y Bagheri, S. A. S. (2009). The effects of clay particles on the efficiency of bioleaching process. *Hydrometallurgy*, 98(1-2):33–37.
- [Schlesinger et al., 2011] Schlesinger, M. E., King, M. J., Sole, K. C., y Davenport, W. G.

- (2011). *Extractive metallurgy of copper*. Elsevier.
- [Senaputra et al., 2014] Senaputra, A., Jones, F., Fawell, P. D., y Smith, P. G. (2014). Focused beam reflectance measurement for monitoring the extent and efficiency of flocculation in mineral systems. *AIChE Journal*, 60(1):251–265.
- [Shi y Napier-Munn, 2002] Shi, F. y Napier-Munn, T. (2002). Effects of slurry rheology on industrial grinding performance. *International journal of mineral processing*, 65(3-4):125–140.
- [Sillitoe, 1972] Sillitoe, R. H. (1972). A plate tectonic model for the origin of porphyry copper deposits. *Economic geology*, 67(2):184–197.
- [Sillitoe, 2010] Sillitoe, R. H. (2010). Porphyry copper systems. *Economic geology*, 105(1):3–41.
- [Środoń y MaCarty, 2008] Środoń, J. y MaCarty, D. K. (2008). Surface area and layer charge of smectite from cec and egme/h₂o-retention measurements. *Clays and clay minerals*, 56(2):155–174.
- [Stickel y Powell, 2005] Stickel, J. J. y Powell, R. L. (2005). Fluid mechanics and rheology of dense suspensions. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 37:129–149.
- [Stojek, 2010] Stojek, Z. (2010). The electrical double layer and its structure. In *Electro-analytical methods*, pages 3–9. Springer.
- [Tadros, 2007] Tadros, T. (2007). General principles of colloid stability and the role of surface forces. *Colloid stability: The role of surface forces*, (Part I):1–22.
- [Tangsathitkulchai, 2003] Tangsathitkulchai, C. (2003). Effects of slurry concentration and powder filling on the net mill power of a laboratory ball mill. *Powder Technology*, 137(3):131–138.
- [Taylor, 1923] Taylor, G. (1923). Viii. stability of a viscous liquid contained between two rotating cylinders. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 223(605-615):289–343.
- [Teh et al., 2009] Teh, E.-J., Leong, Y., Liu, Y., Fourie, A., y Fahey, M. (2009). Differences in the rheology and surface chemistry of kaolin clay slurries: the source of the variations. *Chemical Engineering Science*, 64(17):3817–3825.
- [Tombacz y Szekeres, 2004] Tombacz, E. y Szekeres, M. (2004). Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of ph in the presence of indifferent electrolytes. *Applied Clay Science*, 27(1-2):75–94.
- [Tremolada et al., 2010] Tremolada, J., Dzioba, R., Bernardo-Sánchez, A., y Menéndez-Aguado, J. M. (2010). The preg-robbing of gold and silver by clays during cyanidation under agitation and heap leaching conditions. *International Journal of Mineral Processing*, 94(1-2):67–71.

- [Van Olphen, 1955] Van Olphen, H. (1955). Forces between suspended bentonite particles. *Clays and clay minerals*, 4(1):204–224.
- [Van Olphen, 1964] Van Olphen, H. (1964). Internal mutual flocculation in clay suspensions. *Journal of Colloid Science*, 19(4):313–322.
- [Vlasak y Chara, 2011] Vlasak, P. y Chara, Z. (2011). Effect of particle size distribution and concentration on flow behavior of dense slurries. *Particulate Science and Technology*, 29(1):53–65.
- [Wacaster, 2017] Wacaster, S. (2017). The mineral industry of chile. *2014 Minerals yearbook*, 7:1–19.
- [Wang y Peng, 2014] Wang, B. y Peng, Y. (2014). The interaction of clay minerals and saline water in coarse coal flotation. *Fuel*, 134:326–332.
- [Wang et al., 2014] Wang, C., Harbottle, D., Liu, Q., y Xu, Z. (2014). Current state of fine mineral tailings treatment: A critical review on theory and practice. *Minerals Engineering*, 58:113–131.
- [Wang et al., 2015] Wang, Y., Peng, Y., Nicholson, T., y Lauten, R. A. (2015). The different effects of bentonite and kaolin on copper flotation. *Applied Clay Science*, 114:48–52.
- [Wang et al., 2016] Wang, Y., Peng, Y., Nicholson, T., y Lauten, R. A. (2016). The role of cations in copper flotation in the presence of bentonite. *Minerals Engineering*, 96:108–112.
- [Watling, 2006] Watling, H. (2006). The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides—a review. *Hydrometallurgy*, 84(1-2):81–108.
- [Wells et al., 2017] Wells, M., Ramanaidou, E., Laukamp, C., Yang, K., y Pownceby, M. (2017). Clays by deposit type. In *Clays in the Minerals Processing Value Chain*, pages 205–262. Cambridge University Press.
- [Wills y Finch, 2015] Wills, B. A. y Finch, J. (2015). *Wills' mineral processing technology: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery*. Butterworth-Heinemann.
- [Wu y Adachi, 2016] Wu, M.-Y. y Adachi, Y. (2016). Effects of electrolyte concentration and ph on the sedimentation rate of coagulated suspension of sodium montmorillonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 506:686–693.
- [Yin et al., 2018] Yin, S., Wang, L., Kabwe, E., Chen, X., Yan, R., An, K., Zhang, L., y Wu, A. (2018). Copper bioleaching in china: review and prospect. *Minerals*, 8(2):32.
- [Zhang y Peng, 2015] Zhang, M. y Peng, Y. (2015). Effect of clay minerals on pulp rheology and the flotation of copper and gold minerals. *Minerals Engineering*, 70:8–13.
- [Zhou et al., 2018] Zhou, X., Liu, D., Bu, H., Deng, L., Liu, H., Yuan, P., Du, P., y Song, H. (2018). Xrd-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios,

mineral intensity factors, rietveld, and full pattern summation methods: A critical review. *Solid Earth Sciences*.

[Zhou et al., 2001] Zhou, Z., Scales, P. J., y Boger, D. V. (2001). Chemical and physical control of the rheology of concentrated metal oxide suspensions. *Chemical Engineering Science*, 56(9):2901–2920.

[Zhou et al., 1999] Zhou, Z., Solomon, M. J., Scales, P. J., y Boger, D. V. (1999). The yield stress of concentrated flocculated suspensions of size distributed particles. *Journal of Rheology*, 43(3):651–671.

Apéndice A

Anexos

A.1. Códigos Matlab: Cálculos

A.1.1. Cálculo expansión de taylor orden 2 $\Delta\phi$

```
1 function e = errorphi(cp, rhos, rhol, drhos, dcp, orden)
2
3 s = [drhos ; dcp];
4 phi = (rhol * cp) / ((rhol*cp)+(rhos*(1-cp))) ;
5 if orden == 1
6 e = abs(s' * nablaphi(phi, cp, rhos, rhol));
7 elseif orden == 2
8 e = abs(s' * nablaphi(phi, cp, rhos, rhol)) + (1/2) *...
9 abs((s'*hessphi(phi, cp, rhol, rhos))*s);
10 else
11 error('Orden invalido')
12 end
```

```
1 function nPhi = nablaphi(phi, cp, rhos, rhol)
2
3 dphi_drhos = -phi^2 * ((1-cp)/(rhol*cp));
4 dphi_dcp = (rhos/rhol) * (phi/cp)^2;
5 nPhi = [dphi_drhos ; dphi_dcp];
```

```
1 function HPhi = hessphi(phi, cp, rhol, rhos)
2
3 d2phi_drhos2 = 2*phi^3 * ((1-cp)/(rhol*cp))^2;
4 d2phi_drhosdcp = (phi/cp)^2 * (2/rhol) * (1-(2*phi*rhos*(1-cp)/(cp*rhol)));
```

```

5 d2phi_dcp2      = (2*phi^2/cp^3) * (rhos/rhol) * ((phi*rhos/(cp*rhol))-1);
6 HPhi = [d2phi_drhos2 d2phi_drhosdcp ; d2phi_drhosdcp d2phi_dcp2];

```

A.1.2. C3mputo error de orden 2

```

1  %%%Procesamiento phi y densidades %%%
2
3  clear all
4  close all
5  clc
6
7  %% Definicion e importacion de variables
8
9  rhol = 0.997048;
10 rhoK = 2.729814504;
11 rhoM = 2.310877772;
12 rhoQ = 2.630377194;
13 rhoG = 2.654647726;
14 alpha = 0.2; %fraccion arcillosa/UF del relave
15 alphai = 0.5;
16 rho_REF = 2.7;
17
18 %% Densidades para cada uno de los relaves
19
20 rho_KK = rhoK*rhoG/((alpha*rhoG)+((1-alpha)*rhoK));
21 rho_MM = rhoM*rhoG/((alpha*rhoG)+((1-alpha)*rhoM));
22 rho_QQ = rhoQ*rhoG/((alpha*rhoG)+((1-alpha)*rhoQ));
23 rhoF_KQ = rhoK*rhoQ/((alphai*rhoQ)+((1-alphai)*rhoK));
24 rhoF_MQ = rhoM*rhoQ/((alphai*rhoQ)+((1-alphai)*rhoM));
25 rhoF_MK = rhoK*rhoM/((alphai*rhoM)+((1-alphai)*rhoK));
26 rho_KQ = rhoF_KQ*rhoG/((alpha*rhoG)+((1-alpha)*rhoF_KQ));
27 rho_MQ = rhoF_MQ*rhoG/((alpha*rhoG)+((1-alpha)*rhoF_MQ));
28 rho_MK = rhoF_MK*rhoG/((alpha*rhoG)+((1-alpha)*rhoF_MK));
29 rho_SF = rhoG;
30 rho_SG = rhoQ;
31
32 RHOS = [rho_KK rho_KQ rho_MK rho_MM rho_MQ rho_QQ rho_SF rho_SG];
33
34 %% Estimacion del error en los datos faltantes
35
36 av_err = 1e-2 * [ 2 3 4 4.5];
37 load('Datos_CP_crudos.mat')
38
39 for i = 1:8
40 for j = 1:4
41 for k = 1:4
42 if isnan(dCP(j,k,i))
43 dCP(j,k,i) = av_err(j);
44 end
45 end

```

```

46 end
47 end
48
49
50 %% Procesamiento de datos de relaves
51
52 PHI = zeros(4,4,8);
53 dPHI = zeros(4,4,8);
54 for i = 1:8
55 rhos = RHOS(i);
56 drhos = abs(rho_REF-rhos);
57 for j = 1:4
58 for k = 1:4
59 cp = CP(j,k,i);
60 dcp = dCP(j,k,i);
61 PHI(j,k,i) = (rhol * cp) / ((rhol*cp)+(rhos*(1-cp)));
62 dPHI(j,k,i) = errorphi(cp,rhos,rhol,drhos,dcp,2);
63 end
64 end
65 end
66
67 save('Data_Cp.mat','CP','dCP','PHI','dPHI');

```

A.1.3. Análisis de sensibilidad $\Delta\phi$

```

1  %%% Analisis propagacion de errores en phi %%%
2
3  clear all
4  close all
5  clc
6
7  %% Definicion de variables
8
9  Cp = [0.50 0.70];
10 rhos = 2.5;
11 rhol = 1;
12 n=21;
13 alpha = 0.2;
14 porc = 100*linspace(1-alpha,1+alpha,n);
15 R = linspace((1-alpha) * rhos, (1+alpha)*rhos,n);
16 eC = zeros(n,2);
17 eR = zeros(n,2);
18 ePC = zeros(n,2);
19 ePR = zeros(n,2);
20 for i = 1:length(Cp)
21 subplot(1,2,i)
22 cp = linspace((1-alpha)*Cp(i), (1+alpha)*Cp(i),n);
23 phi0 = (rhol * Cp(i)) / ((rhol*Cp(i)+(rhos*(1-Cp(i)))));
24 for j =1:n
25 phic = (rhol * cp(j)) / ((rhol*cp(j)+(rhos*(1-cp(j)))));

```

```

26 phir = (rhol * Cp(i)) / ((rhol*Cp(i))+R(j)*(1-Cp(i))) ;
27 dcp = abs(Cp(i)-cp(j));
28 drhos = abs(rhos-R(j));
29 eC(j,i) = errorphi(Cp(i), rhos, rhol, 0, dcp, 2);
30 ePC(j,i) = abs(phi0-phiC);
31 eR(j,i) = errorphi(Cp(i), rhos, rhol, drhos, 0, 2);
32 ePR(j,i) = abs(phi0-phir);
33 end
34 plot(porc,100*eC(:,i))
35 hold on
36 plot(porc,100*ePC(:,i))
37 hold on
38 plot(porc,100*eR(:,i))
39 hold on
40 plot(porc,100*ePR(:,i))
41 hold on
42 legend('Error 2do orden c/r Cp','Error total c/r Cp','Error 2do orden ...
      c/r {\rho_s}','Error total c/r {\rho_s}')
43 title(['Análisis sensibilidad centrado en Cp = ' num2str(100*Cp(i)) '%, ...
      y {\rho_s}=' num2str(rhos) 't/m^{3}'])
44 xlabel('Porcentaje del valor central [%]')
45 ylabel('Desviación en {\phi} [%]')
46 end

```

A.1.4. Cálculo de errores ΔC_p

```

1 %% Distribucion de errores \sigma en la humedad
2
3 load('Datos_CP_crudos.mat')
4 cp1 = zeros(8*4,1);
5 cp2 = zeros(8*4,1);
6 cp3 = zeros(8*4,1);
7
8 for i = 1:8
9 cp1((4*i-3):4*i) = reshape(dCP(1,:,i),4,1);
10 cp2((4*i-3):4*i) = reshape(dCP(2,:,i),4,1);
11 cp3((4*i-3):4*i) = reshape(dCP(2,:,i),4,1);
12 end
13
14 figure
15 title('Distribucion de error en valor del {Cp}')
16 hold on
17 subplot(1,2,1)
18 title('{Cp} = 59.2%')
19 hold on
20 h1 = histogram(100*cp1,'Normalization','probability');
21 h1.NumBins = 8;
22 legend('{\Delta} {Cp} = |{Cp} teorico - {Cp} Humedad|')
23 xlabel('Error [%]')
24 ylabel('Probabilidad [%]')

```

```

25 axis([0 3.1 0 0.35])
26 subplot(1,2,2)
27 title('{Cp} = 64.3%')
28 hold on
29 h2 = histogram(100*cp2, 'Normalization', 'probability');
30 h2.NumBins = 10;
31 legend('{\Delta} {Cp} = |{Cp} teorico - {Cp} Humedad|')
32 axis([0 3.1 0 0.35])
33
34 figure
35 subplot(1,2,1)
36 hold on
37 h3 = probplot(100*cp1);
38 xlabel('Error [%]')
39 ylabel('Probabilidad [%]')
40
41 subplot(1,2,2)
42 hold on
43 h4 = probplot(100*cp2);
44 xlabel('Error [%]')
45 ylabel('Probabilidad [%]')

```

A.1.5. Código filtro de datos en reogramas

```

1  %%% Procesador de datos %%%
2
3  clear all
4  close all
5  clc
6
7  %% Importacion de variables
8
9  STR = ["KK-1-035", "KK-1-045", "KK-1-050", "KK-1-055"];
10 for k = 2:length(STR)
11     str = STR(k);
12     clear Curva Histeresis
13     load(strcat(str, '.mat'))
14     %Curva = [Tcurva' GP Tau Index];
15     GP_curva = Curva(:,2);
16     Tau_curva = Curva(:,3);
17
18     try
19         % Datos Histeresis
20         p = find(abs(Histeresis(:,2)-400)<1);
21         gpb = Histeresis(p(length(p))+1:end,2);
22         taub = Histeresis(p(length(p))+1:end,3);
23         gps = Histeresis(1:p(1),2);
24         taus = Histeresis(1:p(1),3);
25         P = find(Curva(:,2)>400);
26         GP_hist = GP_curva(1:P(1)-1);

```

```

27 Tau_hist_subida = spline(gps,taus,GP_hist);
28 Tau_hist_bajada = spline(gpb,taub,GP_hist);
29
30 figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1]);
31 plot(GP_hist,Tau_hist_subida);
32 hold on
33 plot(GP_hist,Tau_hist_bajada);
34 hold on
35 plot(GP_curva,Tau_curva,'LineWidth',2);
36 legend('Hysteresis (ramp up)','Hysteresis (ramp down)','Stepwise protocol')
37 xlim([0,400])
38 xlabel('Shear rate {d\gamma/dt} [s^{-1}]')
39 ylabel('Shear stress {\tau} [Pa]')
40 pause(2)
41 catch err
42 disp('No hay curva de histeresis')
43 end
44 % Datos Curva
45
46 Index = 16*ones(size(GP_curva));
47 t_curva = Curva(:,1);
48 gpx = [1 2 3 4 6 8 13 20 30 46 71 109 167 256 392 600];
49 aux = 1;
50 for i = 1:15
51 gpx = gpx(i) + (1/2) * (gpx(i+1)-gpx(i));
52 p = find(GP_curva>gpx);
53 Index(aux:(p(1)-1),1) = i;
54 aux = p(1);
55 end
56
57 figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1]);
58 for i = 1:16
59 try
60 idx = Index == i;
61 subplot(4,4,i)
62 hold on
63 T = t_curva(idx);
64 T = T-T(1)+1;
65 plot(T,Tau_curva(idx))
66 ylim([(min(Tau_curva(idx))-10) (max(Tau_curva(idx))+10)])
67 title(['{d\gamma/dt} = ' num2str(gpx(i))])
68 xlabel('Time [s]')
69 ylabel('{\tau} [Pa]')
70 catch err
71 disp('No hay puntos disponibles en el intervalo')
72 end
73 end
74
75 pause
76 close all
77
78 %% Datos finales para analizar...
79
80 gp0 = input('Gamma punto de corte?');
81 if not(gp0 == -1)
82 p = find(GP_curva>gp0);

```

```

83 Indice = Index(p(1));
84 Tau_rep = zeros(16-Indice+1,1);
85 Sigma_T = Tau_rep;
86 GP_rep = Tau_rep;
87 Sigma_GP = Tau_rep;
88 for i = Indice:16
89 close all
90 figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1]);
91 idx = Index == i;
92 T = t_curva(idx);
93 T = T-T(1)+1;
94 TAU = Tau_curva(idx);
95 GAMMA = GP_curva(idx);
96 plot(T,Tau_curva(idx))
97 title(['{d\gamma/dt} = ' num2str(gpx(i))])
98 xlabel('Time [s]')
99 ylabel('\tau [Pa]')
100 ylim([(min(Tau_curva(idx))-5) (max(Tau_curva(idx))+5)])
101 ti = input('Tiempo de inicio de ajuste? ');
102 while ti ≥ max(T)
103 try
104 ti = input('Tiempo de inicio de ajuste? ');
105 id = T≥ti;
106 catch err
107 disp('Ingrese tiempo valido!!')
108 ti = 1e5;
109 end
110 end
111 id = T≥ti;
112 Tau_rep(i-Indice+1) = nanmean(TAU(id));
113 Sigma_T(i-Indice+1) = nanstd(TAU);
114 GP_rep(i-Indice+1) = nanmean(GAMMA(id));
115 Sigma_GP(i-Indice+1) = nanstd(GAMMA(id));
116 hold on
117 plot(T,ones(size(T))*Tau_rep(i-Indice+1),'r--')
118 pause
119 end
120 else
121 fl = 0;
122 h = 0;
123 while fl == 0
124 if h == 1
125 Tau_rep = Tau_hist_bajada;
126 Sigma_T = 10*ones(size(Tau_rep));
127 GP_rep = GP_hist;
128 Sigma_GP = zeros(size(GP_rep));
129 fl = 1;
130 elseif h == 2
131 Tau_rep = Tau_hist_subida;
132 Sigma_T = 10*ones(size(Tau_rep));
133 GP_rep = GP_hist;
134 Sigma_GP = zeros(size(GP_rep));
135 fl = 1;
136 else
137 h = input('Que curva de histeresis utilizamos? 1 = bajada, 2=subida ');
138 end

```

```

139 end
140 end
141 save(strcat('Reologia_',str),'Tau_rep','Sigma_T','GP_rep','Sigma_GP')
142 close all
143 end

```

A.1.6. Código ajuste paramétrico modelos con esfuerzo de fluencia

```

1  %%%Ajuste modelos reologicos (con \tau_0) %%%
2
3  clear all
4  close all
5  clc
6
7  %% Importacion de variables
8
9  load('Datos_CP.mat')
10 Relaves = ["KK";"KQ";"MK";"MM";"MQ";"QQ";"SF";"SG"];
11 Conc = ["035";"045";"050";"055"];
12 S = ["0";"05";"1";"15"];
13 FunEvals = 10000;
14 reannealInt = 1;
15 tiempo = 200;
16 options = ...
    optimoptions(@fmincon,'MaxFunEvals',FunEvals,'MaxIterations',FunEvals);
17 opt = saoptimset('MaxFunEvals',FunEvals,'ReannealInterval',reannealInt,...
18 'TemperatureFcn',@temperaturefast,...
19 'TimeLimit',tiempo,'HybridFcn',{@fmincon,options});
20 res = 21; % Numero de puntos para la resolucion numerica
21 Indi = 100*ones(1,8);
22 Inds = 400*ones(1,8);
23 N = 5e1; % Numero de curvas aleatorias
24 gm = linspace(0,600,res);
25
26 for i = 1:8
27 load(strcat('PBH_',Relaves(i),'.mat'));
28 load(strcat('P_HB-H_',Relaves(i),'.mat'));
29 load(strcat('P_C-H_',Relaves(i),'.mat'));
30 load(strcat('P_HC-H_',Relaves(i),'.mat'));
31 for k = 1:1
32 close all
33 indi = Indi(i);
34 inds = Inds(i);
35 lb_B = [0 0];
36 ub_B = [500 1000];
37 lb_HB = [0 0 0];
38 ub_HB = [500 500 1];
39 lb_C = [0 0];
40 ub_C = [500 1000];
41 lb_HC = [0 0 0.25];

```

```

42 ub_HC = [500 500 0.75];
43 lb_Of = [0 0 0.25 0.25];
44 ub_Of = [500 1000 0.75 0.5];
45 E = cell(1,4);
46 try
47 id = zeros(1,4);
48 for j = 1:4
49 try
50 load(strcat('Reologia_',Relaves(i),'-',S(k),'-',Conc(j),'.mat'))
51 E{j} = [Tau_rep GP_rep Sigma_T];
52 catch err
53 E{j} = [0 0 0];
54 id(j) = 1;
55 end
56 end
57 for j = 1:4
58 close all
59 if ...
        and(not(id(j)==1),not(exist(strcat('Var_Par_',Relaves(i),S(k),'-',Conc(j),'.mat'),'file')==2))
60 % Generador de curvas aleatorias
61 ID = E{j}(:,2)>indi & E{j}(:,2)<inds;
62 Tb = E{j}(ID,1); Gb = E{j}(ID,2); STb = min(5,3.*(E{j}(ID,3)));
63 a = Tb-STb; b = Tb+STb; Ss = zeros(size(Tb));
64 B = zeros(N,2);
65 HB = zeros(N,3);
66 C = zeros(N,2);
67 HC = zeros(N,3);
68 Of = zeros(N,4);
69 for q = 1:N
70 Adiv_B = PBH(k,(2*j-1):(2*j));
71 Adiv_HB = PHBH(k,(3*j-2):(3*j));
72 Adiv_C = PCH(k,(2*j-1):(2*j));
73 Adiv_HC = PHBH(k,(3*j-2):(3*j));
74 Adiv_Of = lb_Of + (ub_Of-lb_Of).*rand(size(ub_Of));
75 Ts = a + (b-a).*rand(size(a));
76 ObjFun1 = @(x) E_Bingham(x,Ts,Gb,indi,inds,Ss);
77 ObjFun2 = @(x) E_HB(x,Ts,Gb,indi,inds,Ss);
78 ObjFun3 = @(x) E_Casson(x,Ts,Gb,indi,inds,Ss);
79 ObjFun4 = @(x) E_HC(x,Ts,Gb,indi,inds,Ss);
80 ObjFun5 = @(x) E_Ofoli(x,Ts,Gb,indi,inds,Ss);
81 [B(q,:),-] = simulannealbnd(ObjFun1,Adiv_B,lb_B,ub_B,opt);
82 [HB(q,:),-] = simulannealbnd(ObjFun2,Adiv_HB,lb_HB,ub_HB,opt);
83 [C(q,:),-] = simulannealbnd(ObjFun3,Adiv_C,lb_C,ub_C,opt);
84 [HC(q,:),-] = simulannealbnd(ObjFun4,Adiv_HC,lb_HC,ub_HC,opt);
85 [Of(q,:),-] = simulannealbnd(ObjFun5,Adiv_Of,lb_Of,ub_Of,opt);
86 end
87 save(strcat('Var_Par_',Relaves(i),S(k),'-',Conc(j),'.mat'),'B','HB','C','HC','Of')
88 end
89 end
90 catch err
91 disp('No hay ajuste')
92 msgString = getReport(err)
93 end
94 end
95 end

```

A.2. Códigos Matlab: Figuras

A.2.1. Código Figura 2.5 modelos reológicos

```
1  %%% Figura modelos reologicos %%%
2
3  clear all
4  close all
5  clc
6
7  %% Definicion de parametros
8
9  gpc = 200;           % [s^-1]   Centro del grafico
10 tauc = 300;         % [Pa]     Centro del grafico
11 tauc2= 400;        % [Pa]     Centro del grafico para modelos ...
    con tau0
12 tau0 = 100;        % [Pa]     Esfuerzo de fluencia base
13 N = 3e2;
14 gp  = linspace(0,N,N+1); % [s^-1]   Interlineado eje x
15
16 %% Calculo de curvas
17
18 %newtoniano
19 mu_n = tauc/gpc;
20 tauN = Newton(gp,mu_n);
21 etaN  = eta_Newton(gp,mu_n);
22
23 %bingham
24
25 muB = (tauc2-tau0)/gpc;
26 tauB = Bingham(gp,tau0,muB);
27 etaB = eta_Bingham(gp,tau0,muB);
28
29 %power law (n<1)
30
31 n1=0.5;
32 K1 = tauc/(gpc)^n1;
33 tauPLn1 = PL(gp,K1,n1);
34 etaPLn1 = eta_PL(gp,K1,n1);
35
36 %power law (n>1)
37
38 n2=1.5;
39 K2 = tauc/(gpc)^n2;
40 tauPLn2 = PL(gp,K2,n2);
41 etaPLn2 = eta_PL(gp,K2,n2);
42
43 %Herschel-Bulkley(n<1)
44
45 n=0.5;
46 K = (tauc2-tau0)/(gpc)^n;
```

```

47 tauHB = HB(gp,tau0,K,n);
48 etaHB = eta_HB(gp,tau0,K,n);
49
50 %Casson
51
52 mu_c = ((tauc2^0.5 - tau0^0.5)^2)/gpc;
53 tauCass = Casson(gp,tau0,mu_c);
54 etaCass = eta_Casson(gp,tau0,mu_c);
55
56 %Ofoli
57
58 n1 = 0.3;
59 n2 = 0.9*n1;
60 etainf = (tauc2^n1-tau0^n1)/(gpc^n2);
61 tauO = Ofoli(gp,tau0,etainf,n1,n2);
62 etaO = eta_Ofoli(gp,tau0,etainf,n1,n2);
63
64 % Siskov
65
66 n = 0.5;
67 etainf = 0.5;
68 alpha = ((1/gpc)^(n-1))*((tauc/gpc)-etainf);
69 tauS = Siskov(gp,etainf,alpha,n);
70 etaS = eta_Siskov(gp,etainf,alpha,n);
71
72 %Cross
73
74 eta0 = tauc/(0.1*gpc);
75 etainf = 0.01*eta0;
76 p = 0.5;
77 tc = (1/gpc) * (((eta0-etainf)/((tauc/gpc)-etainf))-1)^(1/p);
78 tauCross = Cross(gp,eta0,etainf,tc,p);
79 etaCross = eta_Cross(gp,eta0,etainf,tc,p);
80
81 %% Construccion de matrices
82
83 Tau = [ tauN ; tauB ; tauPLn1 ; tauPLn2 ; tauHB ; tauCass ; tauO ; ...
84 tauS ; tauCross];
85 Eta = [ etaN ; etaB ; etaPLn1 ; etaPLn2 ; etaHB ; ...
86 etaCass ; etaO ; etaS ; etaCross];
87
88 %Figura Tau
89
90 h=figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1]);
91
92 %Figura Tau
93 subplot(1,2,1)
94 plot(gp,Tau,'linewidth',2);
95 axis([0 max(gp) 0 6e2])
96 xlabel('d{\gamma}/dt [s^{-1}]')
97 ylabel('{\tau} [Pa]')
98 title('Modelos reologicos (esfuerzo vs tasa de deformacion)');
99 legend('Newtoniano','Bingham','Ley de Potencia (n<1)',...
100 'Ley de Potencia (n>1)','Herschel-Bulkley (n<1)','Casson','Ofoli',...
101 'Siskov','Cross')
102

```

```

103 %Figura Eta
104 subplot(1,2,2)
105 plot(gp,Eta,'linewidth',2);
106 axis([0 max(gp) 0 0.1e2])
107 xlabel('{d{\gamma}/dt} [s^{-1}]')
108 ylabel('{\eta} [Pa{\cdot}s]')
109 title('Modelos reologicos (viscosidad vs tasa de deformacion)');
110 legend('Newtoniano','Bingham','Ley de Potencia (n<1)',...
111 'Ley de Potencia (n>1)','Herschel-Bulkley (n<1)','Casson','Ofoli',...
112 'Siskov','Cross')
113
114 h=figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1]);
115 plot(Tau(1,:),Eta(1,:),Tau(2,:),Eta(2,:),Tau(3,:),Eta(3,:),...
116 Tau(4,:),Eta(4,:),Tau(5,:),Eta(5,:),Tau(6,:),Eta(6,:),Tau(7,:),...
117 Eta(7,:),Tau(8,:),Eta(8,:),Tau(9,:),Eta(9,),'linewidth',2)
118 axis([0 max(gp) 0 20])
119 xlabel('{\tau} [Pa]')
120 ylabel('{\eta} [Pa{\cdot}s]')
121 title('Modelos reologicos (viscosidad vs esfuerzo)');
122 legend('Newtoniano','Bingham','Ley de Potencia (n<1)',...
123 'Ley de Potencia (n>1)','Herschel-Bulkley (n<1)','Casson','Ofoli',...
124 'Siskov','Cross')

```

A.2.2. Código figura 2.6 modelos reológicos (tixotropía)

```

1  %%%Figura modelos reologicos %%%
2
3  clear all
4  close all
5  clc
6
7  %% Definicion de parametros
8
9  tauc = 48;           % [s^{-1}]   Centro del grafico
10 tc  = 80;           % [Pa]      Centro del grafico
11 taue = 45;          % [Pa]      Centro del grafico para modelos ...
    con tau0
12 N = 2.5e2;
13 t   = linspace(0.0001,N,N+1); % [s]   Interlineado eje x
14
15 %% Calculo de curvas
16
17 %Welt
18
19 B = 5;
20 A = tauc + B*log(tc);
21 tau_W = A-B*log(t);
22
23 %Hahn
24

```

```

25 a = 1/tc;
26 P = log10(tauc-taue)+a*tc;
27 tau_H = 10.^(P-a*t)+taue;
28
29 %Fig
30
31 taumax = (tauc-taue)*exp(1)+taue;
32 k = 1/tc;
33 tau_F = taue+(taumax-taue)*exp(-k*t);
34
35
36 %% Construccion de matrices
37
38 Tau = [ tau_W ; tau_H ; tau_F ];
39
40 %Figura Tau
41
42 h=figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1]);
43
44 %Figura Tau
45 plot(t,Tau,'linewidth',2);
46 axis([0 max(t) 30 70])
47 xlabel('t [s]')
48 ylabel('{\tau} [Pa]')
49 title('Modelos de tixotropia (esfuerzo vs tiempo)');
50 legend('Weltman','Hahn','Figoni & Shoemaker')

```

A.2.3. Código figura 4.7 modelo estructural de Quemada

```

1  %%% Figura Quemada %%%
2
3  clear all
4  close all
5  clc
6
7  %% Definicion de parametros
8
9  gpc = 200;           % [s^-1]   Centro del grafico
10 tauc = 300;         % [Pa]     Centro del grafico
11 tauc2= 400;        % [Pa]     Centro del grafico para modelos ...
    con tau0
12 tau0 = 100;        % [Pa]     Esfuerzo de fluencia base
13 N = 3e2;
14 gp = linspace(0,N,N+1); % [s^-1]   Interlineado eje x
15
16 %% Parametros quemada
17
18 q = 2;
19 p = 0.5;
20 tc = 1e-4;

```

```

21 chi = [0 1e-2 5e-2 1e-1 5e-1 1e0 1e1];
22 a = (1+(gpc*tc)^p)./(chi+(gpc*tc)^p); a = a.^q;
23 etainf = (tauc/gpc)./a;
24 Tau = zeros(length(chi),N+1);
25 Eta = zeros(length(chi),N+1);
26
27 %% Calculo de curvas
28
29 for i = 1:length(chi)
30 Tau(i,:) = QEst(gp,etainf(i),tc,chi(i),p,q);
31 Eta(i,:) = eta_QEst(gp,etainf(i),tc,chi(i),p,q);
32 end
33
34 %% Construccion de matrices
35 %Figura Tau
36
37 h=figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1]);
38
39 %Figura Tau
40 subplot(2,2,1)
41 plot(gp,Tau);
42 axis([0 max(gp) 0 6e2])
43 xlabel('d{\gamma}/dt [s^{-1}]')
44 ylabel('{\tau} [Pa]')
45 title('Modelo estructural Quemada (1998) (esfuerzo vs tasa de ...
deformacion)');
46 legend(['{\chi} ({\phi})=' num2str(chi(1))],[ '{\chi} ({\phi})=' ...
num2str(chi(2))],...
47 ['{\chi} ({\phi})=' num2str(chi(3))],[ '{\chi} ({\phi})=' num2str(chi(4))],...
48 ['{\chi} ({\phi})=' num2str(chi(5))],[ '{\chi} ({\phi})=' num2str(chi(6))],...
49 ['{\chi} ({\phi})=' num2str(chi(7))])
50
51 %Figura Eta
52 subplot(2,2,2)
53 plot(gp,Eta);
54 axis([0 max(gp) 0 0.1e2])
55 xlabel('{d{\gamma}/dt} [s^{-1}]')
56 ylabel('{\eta} [Pa\cdot s]')
57 title('Modelo estructural Quemada (1998) (viscosidad vs tasa de ...
deformacion)');
58 legend(['{\chi} ({\phi})=' num2str(chi(1))],[ '{\chi} ({\phi})=' ...
num2str(chi(2))],...
59 ['{\chi} ({\phi})=' num2str(chi(3))],[ '{\chi} ({\phi})=' num2str(chi(4))],...
60 ['{\chi} ({\phi})=' num2str(chi(5))],[ '{\chi} ({\phi})=' num2str(chi(6))],...
61 ['{\chi} ({\phi})=' num2str(chi(7))])
62
63 %% Parametros quemada
64
65 q = 2;
66 p = 0.5;
67 tc = 5e-4;
68 chi = [0 1e-2 5e-2 1e-1 5e-1 1e0 1e1];
69 a = (1+(gpc*tc)^p)./(chi+(gpc*tc)^p); a = a.^q;
70 etainf = (tauc/gpc)./a;
71 Tau = zeros(length(chi),N+1);
72 Eta = zeros(length(chi),N+1);

```

```

73
74 %% Calculo de curvas
75
76 for i = 1:length(chi)
77 Tau(i,:) = QEst(gp,etainf(i),tc,chi(i),p,q);
78 Eta(i,:) = eta_QEst(gp,etainf(i),tc,chi(i),p,q);
79 end
80
81 %% Construccion de matrices
82
83 %Figura Tau
84 hold on
85 subplot(2,2,3)
86 plot(gp,Tau,'linewidth',2);
87 axis([0 max(gp) 0 6e2])
88 xlabel('d{\gamma}/dt [s^{-1}]')
89 ylabel('{\tau} [Pa]')
90 title('Modelo estructural Quemada (1998) (esfuerzo vs tasa de ...
    deformacion)');
91 legend(['{\chi}({\phi})=' num2str(chi(1))],['\chi}({\phi})=' ...
    num2str(chi(2))],...
92 ['{\chi}({\phi})=' num2str(chi(3))],['\chi}({\phi})=' num2str(chi(4))],...
93 ['{\chi}({\phi})=' num2str(chi(5))],['\chi}({\phi})=' num2str(chi(6))],...
94 ['{\chi}({\phi})=' num2str(chi(7))])
95
96 %Figura Eta
97 subplot(2,2,4)
98 plot(gp,Eta,'linewidth',2);
99 axis([0 max(gp) 0 0.1e2])
100 xlabel('{d{\gamma}/dt} [s^{-1}]')
101 ylabel('{\eta} [Pa\cdot s]')
102 title('Modelo estructural Quemada (1998) (viscosidad vs tasa de ...
    deformacion)');
103 legend(['{\chi}({\phi})=' num2str(chi(1))],['\chi}({\phi})=' ...
    num2str(chi(2))],...
104 ['{\chi}({\phi})=' num2str(chi(3))],['\chi}({\phi})=' num2str(chi(4))],...
105 ['{\chi}({\phi})=' num2str(chi(5))],['\chi}({\phi})=' num2str(chi(6))],...
106 ['{\chi}({\phi})=' num2str(chi(7))])
107
108 %% Otro plot
109
110
111 h=figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1]);
112
113 %Figura Tau
114 hold on
115 subplot(1,2,1)
116 plot(gp,Tau,'linewidth',2);
117 axis([0 max(gp) 0 6e2])
118 xlabel('d{\gamma}/dt [s^{-1}]')
119 ylabel('{\tau} [Pa]')
120 title('Modelo estructural Quemada (1998) (esfuerzo vs tasa de ...
    deformacion)');
121 legend(['{\chi}({\phi})=' num2str(chi(1))],['\chi}({\phi})=' ...
    num2str(chi(2))],...
122 ['{\chi}({\phi})=' num2str(chi(3))],['\chi}({\phi})=' num2str(chi(4))],...

```

```

123 ['{\chi}({\phi})=' num2str(chi(5))], ['{\chi}({\phi})=' num2str(chi(6))], ...
124 ['{\chi}({\phi})=' num2str(chi(7))]]
125
126 %Figura Eta
127 subplot(1,2,2)
128 plot(gp,Eta,'linewidth',2);
129 axis([0 max(gp) 0 0.1e2])
130 xlabel('{d{\gamma}/dt} [s^{-1}]')
131 ylabel('{\eta} [Pa{\cdot}s]')
132 title('Modelo estructural Quemada (1998) (viscosidad vs tasa de ...
    deformacion)');
133 legend(['{\chi}({\phi})=' num2str(chi(1))], ['{\chi}({\phi})=' ...
    num2str(chi(2))], ...
134 ['{\chi}({\phi})=' num2str(chi(3))], ['{\chi}({\phi})=' num2str(chi(4))], ...
135 ['{\chi}({\phi})=' num2str(chi(5))], ['{\chi}({\phi})=' num2str(chi(6))], ...
136 ['{\chi}({\phi})=' num2str(chi(7))]]

```

A.3. Resultados ajuste de parámetros

A.3.1. Modelo de Bingham

Tabla A.1: Parámetros modelo de Bingham caso salinidad 0%.

Relave	ϕ [%]	τ_0 [Pa]	μ_B [mPa·s]
KK	$35.9\% \pm 0.5\%$	151.0 ± 0.4	128.1 ± 1.1
	$36.7\% \pm 2.2\%$	182.1 ± 0.8	122.8 ± 3.1
	$39.6\% \pm 1.0\%$	275.8 ± 1.1	171.6 ± 4.3
	$40.3\% \pm 1.3\%$	352.3 ± 0.7	217.1 ± 2.5
KQ	$35.6\% \pm 0.0\%$	51.6 ± 0.7	45.8 ± 2.9
	$40.4\% \pm 0.3\%$	100.5 ± 0.9	102.6 ± 3.4
	$39.4\% \pm 0.9\%$	81.9 ± 0.6	70.2 ± 1.6
	$45.3\% \pm 1.4\%$	266.6 ± 2.1	118.5 ± 6.3
MK	$27.9\% \pm 0.3\%$	67.8 ± 0.1	29.7 ± 0.3
	$31.8\% \pm 0.1\%$	77.6 ± 0.1	26.3 ± 0.3
	$37.9\% \pm 0.5\%$	215.6 ± 0.3	116.8 ± 1.6
	$34.2\% \pm 0.7\%$	138.9 ± 0.1	57.0 ± 0.5
MM	$28.8\% \pm 0.3\%$	125.1 ± 0.6	0.0 ± 0.0
	$19.6\% \pm 0.0\%$	28.2 ± 0.1	0.0 ± 0.0
	$24.3\% \pm 0.0\%$	61.4 ± 0.3	0.0 ± 0.0
	$31.0\% \pm 0.3\%$	171.5 ± 0.8	2.3 ± 2.8
MQ	$32.1\% \pm 0.0\%$	32.9 ± 0.7	4.1 ± 2.5
	$40.2\% \pm 0.3\%$	256.9 ± 4.3	58.2 ± 19.2
	$40.1\% \pm 0.5\%$	244.3 ± 3.1	41.5 ± 14.0
	$39.2\% \pm 0.8\%$	166.2 ± 2.7	43.9 ± 11.7
QQ	$36.3\% \pm 0.5\%$	38.2 ± 1.2	148.0 ± 3.6
	$51.5\% \pm 0.7\%$	99.6 ± 2.9	298.9 ± 12.7
	$45.5\% \pm 1.3\%$	64.8 ± 1.3	137.1 ± 6.1
SF	$36.0\% \pm 0.3\%$	31.8 ± 1.3	158.1 ± 5.5
	$50.6\% \pm 0.2\%$	119.8 ± 1.0	291.8 ± 4.9
	$47.3\% \pm 1.4\%$	62.9 ± 2.0	202.6 ± 8.1
SG	$34.3\% \pm 0.6\%$	48.1 ± 0.3	125.1 ± 1.5
	$46.9\% \pm 0.5\%$	149.1 ± 0.8	343.9 ± 2.8
	$40.4\% \pm 1.2\%$	79.8 ± 1.3	164.0 ± 4.7

Tabla A.2: Parámetros modelo de Bingham caso salinidad 50 %.

Relave	ϕ [%]	τ_0 [Pa]	μ_B [mPa·s]
KK	36.2 % \pm 0.7 %	126.1 \pm 0.6	77.3 \pm 2.0
	40.7 % \pm 0.3 %	246.8 \pm 1.1	151.3 \pm 4.1
	40.3 % \pm 1.0 %	181.2 \pm 0.5	103.3 \pm 1.7
	38.0 % \pm 1.2 %	150.7 \pm 0.7	91.1 \pm 2.3
KQ	35.7 % \pm 0.1 %	30.8 \pm 0.4	29.8 \pm 1.1
	40.5 % \pm 0.1 %	76.4 \pm 1.3	60.8 \pm 3.8
	44.7 % \pm 0.7 %	179.2 \pm 3.0	225.2 \pm 9.7
	45.4 % \pm 1.4 %	185.4 \pm 0.9	109.2 \pm 3.1
MK	32.1 % \pm 0.1 %	57.1 \pm 0.2	26.8 \pm 0.8
	41.7 % \pm 0.4 %	292.8 \pm 2.7	238.9 \pm 11.7
	40.8 % \pm 0.6 %	281.4 \pm 2.4	207.7 \pm 12.1
	37.9 % \pm 0.8 %	155.5 \pm 1.1	98.2 \pm 4.8
MM	22.9 % \pm 0.3 %	76.2 \pm 4.2	58.2 \pm 17.7
	29.8 % \pm 0.1 %	63.2 \pm 0.9	10.9 \pm 2.9
	35.7 % \pm 0.1 %	331.3 \pm 1.9	176.0 \pm 10.7
	31.6 % \pm 0.3 %	82.1 \pm 0.9	18.3 \pm 2.4
MQ	32.3 % \pm 0.0 %	15.6 \pm 0.3	10.0 \pm 0.9
	40.2 % \pm 0.3 %	136.3 \pm 3.0	72.3 \pm 11.8
	41.4 % \pm 0.5 %	256.2 \pm 3.0	138.2 \pm 12.3
	38.1 % \pm 0.7 %	58.4 \pm 0.9	31.0 \pm 3.2

Tabla A.3: Parámetros modelo de Bingham caso salinidad 100 %.

Relave	ϕ [%]	τ_0 [Pa]	μ_B [mPa·s]
KK	37.0 % \pm 1.6 %	103.0 \pm 0.5	69.8 \pm 2.1
	41.0 % \pm 0.5 %	194.9 \pm 1.0	120.1 \pm 3.2
	40.9 % \pm 1.0 %	191.8 \pm 0.8	122.5 \pm 2.3
	38.4 % \pm 1.3 %	133.2 \pm 0.2	88.2 \pm 1.1
KQ	41.3 % \pm 0.7 %	60.1 \pm 1.0	59.0 \pm 2.9
	47.3 % \pm 1.1 %	218.5 \pm 2.5	134.3 \pm 8.3
	45.9 % \pm 1.4 %	150.7 \pm 0.8	105.3 \pm 3.2
MK	32.9 % \pm 0.1 %	46.3 \pm 0.2	25.4 \pm 0.7
	41.4 % \pm 0.1 %	278.7 \pm 2.6	212.1 \pm 11.9
	41.5 % \pm 0.6 %	255.2 \pm 2.7	207.5 \pm 11.9
	38.8 % \pm 0.8 %	151.7 \pm 1.3	105.7 \pm 5.8
MM	23.0 % \pm 0.3 %	19.8 \pm 1.2	80.6 \pm 5.2
	28.9 % \pm 0.1 %	26.6 \pm 0.6	11.2 \pm 2.2
	34.1 % \pm 0.1 %	145.9 \pm 0.8	67.0 \pm 4.0
	31.7 % \pm 0.3 %	39.2 \pm 1.0	17.5 \pm 4.2
QQ	45.1 % \pm 1.3 %	58.1 \pm 2.3	188.9 \pm 9.3
	51.5 % \pm 0.6 %	86.0 \pm 2.1	581.5 \pm 9.9
SF	36.2 % \pm 0.5 %	15.4 \pm 3.4	251.0 \pm 13.5
	42.1 % \pm 1.5 %	20.4 \pm 2.7	262.8 \pm 11.9
	51.9 % \pm 1.2 %	40.7 \pm 1.9	168.1 \pm 10.8
SG	37.5 % \pm 1.4 %	29.4 \pm 1.2	128.3 \pm 6.2
	41.5 % \pm 0.3 %	76.7 \pm 1.9	252.5 \pm 7.6
	54.1 % \pm 1.5 %	142.0 \pm 3.5	393.0 \pm 14.0
	50.4 % \pm 1.2 %	122.1 \pm 3.5	271.2 \pm 13.5

Tabla A.4: Parámetros modelo de Bingham caso salinidad 150 %.

Relave	ϕ [%]	τ_0 [Pa]	μ_B [mPa·s]
KK	36.8 % \pm 1.4 %	88.2 \pm 0.1	62.9 \pm 0.5
	41.6 % \pm 1.2 %	185.4 \pm 1.1	121.4 \pm 4.5
	42.2 % \pm 1.0 %	235.5 \pm 0.8	147.4 \pm 3.2
	38.5 % \pm 1.3 %	115.3 \pm 0.3	82.5 \pm 1.1
KQ	36.6 % \pm 1.0 %	22.2 \pm 0.2	25.4 \pm 0.5
	41.3 % \pm 0.7 %	51.3 \pm 0.7	53.2 \pm 2.2
	45.4 % \pm 1.0 %	131.7 \pm 0.6	93.9 \pm 1.7
	44.5 % \pm 1.4 %	120.8 \pm 0.7	93.9 \pm 2.5
MK	32.8 % \pm 0.1 %	31.0 \pm 0.2	20.3 \pm 0.7
	42.3 % \pm 1.0 %	252.5 \pm 2.7	214.2 \pm 12.2
	38.5 % \pm 0.5 %	126.9 \pm 1.0	87.4 \pm 4.2
	42.4 % \pm 0.9 %	304.3 \pm 2.6	232.2 \pm 11.8
MM	23.1 % \pm 0.3 %	14.2 \pm 1.1	74.5 \pm 4.2
	28.8 % \pm 0.8 %	41.1 \pm 0.4	16.4 \pm 1.1
	33.2 % \pm 0.0 %	96.2 \pm 0.4	43.0 \pm 1.2
	35.1 % \pm 0.3 %	113.6 \pm 0.9	60.6 \pm 4.1
MQ	32.4 % \pm 0.0 %	53.3 \pm 1.3	93.2 \pm 4.6
	41.7 % \pm 0.2 %	91.7 \pm 1.8	72.3 \pm 7.3
	44.6 % \pm 0.6 %	259.6 \pm 3.6	234.7 \pm 13.4
	41.3 % \pm 0.8 %	167.2 \pm 2.2	112.2 \pm 11.1
QQ	36.0 % \pm 0.2 %	1.5 \pm 2.1	227.3 \pm 8.9
	44.8 % \pm 1.3 %	38.6 \pm 2.6	160.8 \pm 10.1
	51.6 % \pm 0.8 %	123.1 \pm 3.2	501.1 \pm 14.1
SF	35.8 % \pm 0.1 %	9.7 \pm 3.6	289.1 \pm 13.8
	41.3 % \pm 0.6 %	9.2 \pm 2.8	351.5 \pm 12.4
	52.2 % \pm 1.5 %	25.3 \pm 1.1	120.3 \pm 5.1
SG	37.2 % \pm 1.1 %	17.8 \pm 1.4	120.8 \pm 6.0
	42.1 % \pm 0.9 %	67.9 \pm 1.8	299.3 \pm 10.7
	51.7 % \pm 0.5 %	118.7 \pm 3.5	396.6 \pm 13.9
	48.4 % \pm 1.2 %	90.9 \pm 2.9	165.0 \pm 9.5

A.3.2. Modelo de Casson

Tabla A.5: Parámetros modelo de Casson caso salinidad 0 %.

Relave	ϕ [%]	τ_0 [Pa]	μ_B [mPa·s]
KK	35.9 % \pm 0.5 %	125.4 \pm 1.3	22.6 \pm 1.1
	36.7 % \pm 2.2 %	157.3 \pm 4.2	17.5 \pm 2.9
	39.6 % \pm 1.0 %	242.5 \pm 4.1	22.0 \pm 2.6
	40.3 % \pm 1.3 %	309.9 \pm 1.2	27.4 \pm 0.8
KQ	35.6 % \pm 0.0 %	43.3 \pm 1.1	7.8 \pm 1.0
	40.4 % \pm 0.3 %	81.2 \pm 4.3	20.8 \pm 4.3
	39.4 % \pm 0.9 %	67.9 \pm 2.1	12.6 \pm 1.6
	45.3 % \pm 1.4 %	241.9 \pm 4.3	11.6 \pm 1.7
MK	27.9 % \pm 0.3 %	61.8 \pm 2.7	2.9 \pm 0.6
	31.8 % \pm 0.1 %	72.3 \pm 2.4	2.0 \pm 0.4
	37.9 % \pm 0.5 %	191.5 \pm 1.4	13.7 \pm 0.9
	34.2 % \pm 0.7 %	126.9 \pm 0.4	5.2 \pm 0.2
MM	28.8 % \pm 0.3 %	125.0 \pm 2.0	0.0 \pm 0.1
	19.6 % \pm 0.0 %	28.2 \pm 0.5	0.0 \pm 0.0
	24.3 % \pm 0.0 %	61.4 \pm 1.3	0.0 \pm 0.1
	31.0 % \pm 0.3 %	171.1 \pm 2.4	0.0 \pm 0.1
MQ	32.1 % \pm 0.0 %	31.7 \pm 2.2	0.3 \pm 0.3
	40.2 % \pm 0.3 %	243.7 \pm 7.5	3.4 \pm 1.6
	40.1 % \pm 0.5 %	234.8 \pm 6.6	1.9 \pm 1.1
	39.2 % \pm 0.8 %	157.5 \pm 5.0	2.6 \pm 1.1
QQ	36.3 % \pm 0.5 %	20.4 \pm 2.9	71.8 \pm 10.2
	39.9 % \pm 0.0 %	68.4 \pm 3.5	90.4 \pm 8.6
	51.5 % \pm 0.7 %	60.1 \pm 4.0	123.2 \pm 11.0
	45.5 % \pm 1.3 %	43.7 \pm 3.2	46.7 \pm 7.0
SF	36.0 % \pm 0.3 %	15.0 \pm 2.8	86.4 \pm 13.7
	50.6 % \pm 0.2 %	76.9 \pm 2.7	108.7 \pm 7.2
	47.3 % \pm 1.4 %	37.6 \pm 3.3	85.5 \pm 10.0
	41.2 % \pm 0.5 %	49.0 \pm 0.9	39.6 \pm 1.8
SG	34.3 % \pm 0.6 %	29.8 \pm 1.3	49.0 \pm 3.5
	46.9 % \pm 0.5 %	98.1 \pm 3.3	121.5 \pm 6.9
	40.4 % \pm 1.2 %	55.6 \pm 4.4	52.3 \pm 8.7

Tabla A.6: Parámetros modelo de Casson caso salinidad 50 %.

Relave	ϕ [%]	τ_0 [Pa]	μ_B [mPa·s]
KK	36.2 % \pm 0.7 %	110.6 \pm 1.0	10.0 \pm 0.5
	40.7 % \pm 0.3 %	216.5 \pm 1.8	19.5 \pm 1.0
	40.3 % \pm 1.0 %	160.4 \pm 0.8	12.4 \pm 0.4
	38.0 % \pm 1.2 %	132.6 \pm 1.1	11.5 \pm 0.6
KQ	35.7 % \pm 0.1 %	25.0 \pm 0.6	5.8 \pm 0.6
	40.5 % \pm 0.1 %	64.4 \pm 2.0	10.0 \pm 1.4
	44.7 % \pm 0.7 %	139.3 \pm 3.7	52.1 \pm 4.2
	45.4 % \pm 1.4 %	163.5 \pm 1.7	13.6 \pm 0.9
MK	32.1 % \pm 0.1 %	51.1 \pm 0.3	2.9 \pm 0.2
	41.7 % \pm 0.4 %	248.1 \pm 4.0	38.3 \pm 3.5
	40.8 % \pm 0.6 %	242.2 \pm 3.9	30.4 \pm 3.2
	37.9 % \pm 0.8 %	135.9 \pm 1.9	13.1 \pm 1.3
MM	22.9 % \pm 0.3 %	65.0 \pm 6.4	9.5 \pm 3.6
	29.8 % \pm 0.1 %	61.6 \pm 1.9	0.4 \pm 0.2
	35.7 % \pm 0.1 %	296.7 \pm 3.8	19.4 \pm 2.3
	31.6 % \pm 0.3 %	79.0 \pm 1.3	0.8 \pm 0.2
MQ	32.3 % \pm 0.0 %	14.0 \pm 1.4	1.2 \pm 0.5
	40.2 % \pm 0.3 %	121.8 \pm 4.0	8.0 \pm 1.9
	41.4 % \pm 0.5 %	230.8 \pm 5.7	14.6 \pm 3.1
	38.1 % \pm 0.7 %	53.8 \pm 2.9	2.8 \pm 0.9
QQ	35.9 % \pm 0.2 %	0.4 \pm 0.4	204.5 \pm 20.0
	40.6 % \pm 0.2 %	18.6 \pm 3.0	98.1 \pm 13.0
	44.7 % \pm 1.3 %	25.6 \pm 2.8	106.5 \pm 12.2
	51.3 % \pm 0.4 %	97.4 \pm 2.2	220.4 \pm 7.2
SF	34.7 % \pm 0.2 %	3.2 \pm 1.4	199.1 \pm 20.8
	43.4 % \pm 2.8 %	20.0 \pm 2.7	136.2 \pm 13.7
	51.4 % \pm 0.7 %	30.7 \pm 2.3	90.5 \pm 8.9
	54.0 % \pm 1.6 %	64.2 \pm 2.9	335.1 \pm 13.7
SG	34.8 % \pm 0.1 %	18.7 \pm 2.0	48.7 \pm 8.1
	42.7 % \pm 0.2 %	63.9 \pm 3.2	102.0 \pm 7.6
	48.5 % \pm 1.3 %	79.0 \pm 4.1	92.0 \pm 7.9

Tabla A.7: Parámetros modelo de Casson caso salinidad 100 %.

Relave	ϕ [%]	τ_0 [Pa]	μ_B [mPa·s]
KK	37.0 % \pm 1.6 %	88.9 \pm 0.8	10.0 \pm 0.6
	41.0 % \pm 0.5 %	171.1 \pm 1.3	15.4 \pm 0.7
	40.9 % \pm 1.0 %	167.2 \pm 1.3	16.3 \pm 0.7
	38.4 % \pm 1.3 %	115.8 \pm 0.4	12.0 \pm 0.3
KQ	41.3 % \pm 0.7 %	49.0 \pm 1.4	11.5 \pm 1.1
	47.3 % \pm 1.1 %	191.0 \pm 3.9	17.7 \pm 2.1
	45.9 % \pm 1.4 %	129.7 \pm 1.4	15.4 \pm 1.0
MK	32.9 % \pm 0.1 %	40.7 \pm 0.3	3.2 \pm 0.2
	41.4 % \pm 0.1 %	238.0 \pm 4.8	32.6 \pm 3.9
	41.5 % \pm 0.6 %	216.2 \pm 4.6	33.5 \pm 4.0
	38.8 % \pm 0.8 %	131.0 \pm 1.9	15.2 \pm 1.5
MM	23.0 % \pm 0.3 %	10.4 \pm 1.2	39.8 \pm 4.7
	28.9 % \pm 0.1 %	25.1 \pm 1.8	0.9 \pm 0.4
	34.1 % \pm 0.1 %	133.8 \pm 5.8	6.1 \pm 1.4
	31.7 % \pm 0.3 %	36.5 \pm 2.1	1.5 \pm 0.5
MQ	32.2 % \pm 0.0 %	59.8 \pm 2.9	36.6 \pm 3.9
	41.6 % \pm 0.1 %	120.1 \pm 4.7	15.1 \pm 3.5
	42.0 % \pm 0.5 %	113.0 \pm 4.9	12.8 \pm 3.6
	38.3 % \pm 0.7 %	100.2 \pm 2.0	4.0 \pm 0.9
QQ	40.8 % \pm 0.0 %	9.0 \pm 2.3	144.6 \pm 17.9
	45.1 % \pm 1.3 %	34.3 \pm 2.8	80.7 \pm 8.6
	51.5 % \pm 0.6 %	35.2 \pm 1.9	351.5 \pm 13.0
SF	36.2 % \pm 0.5 %	4.1 \pm 1.6	191.6 \pm 22.8
	42.1 % \pm 1.5 %	5.1 \pm 1.6	201.0 \pm 19.9
	51.9 % \pm 1.2 %	21.3 \pm 1.8	82.7 \pm 8.6
	45.8 % \pm 1.4 %	8.0 \pm 0.8	34.1 \pm 3.0
SG	37.5 % \pm 1.4 %	14.6 \pm 1.1	66.7 \pm 5.0
	41.5 % \pm 0.3 %	45.0 \pm 2.0	107.7 \pm 6.0
	54.1 % \pm 1.5 %	87.7 \pm 3.9	155.2 \pm 9.9
	50.4 % \pm 1.2 %	80.3 \pm 4.1	96.1 \pm 8.5

Tabla A.8: Parámetros modelo de Casson caso salinidad 150 %.

Relave	ϕ [%]	τ_0 [Pa]	μ_B [mPa·s]
KK	36.8 % \pm 1.4 %	75.7 \pm 0.3	9.3 \pm 0.2
	41.6 % \pm 1.2 %	161.4 \pm 1.6	16.5 \pm 1.1
	42.2 % \pm 1.0 %	206.6 \pm 1.1	19.0 \pm 0.7
	38.5 % \pm 1.3 %	99.2 \pm 0.4	12.1 \pm 0.3
KQ	36.6 % \pm 1.0 %	17.3 \pm 0.3	5.9 \pm 0.3
	41.3 % \pm 0.7 %	41.3 \pm 0.9	10.8 \pm 0.8
	45.4 % \pm 1.0 %	112.9 \pm 0.7	14.1 \pm 0.4
	44.5 % \pm 1.4 %	102.3 \pm 1.2	15.0 \pm 0.9
MK	32.8 % \pm 0.1 %	27.2 \pm 2.2	2.8 \pm 0.7
	42.3 % \pm 1.0 %	212.6 \pm 3.8	35.7 \pm 3.5
	38.5 % \pm 0.5 %	109.3 \pm 1.6	12.8 \pm 1.2
	42.4 % \pm 0.9 %	260.0 \pm 3.9	35.5 \pm 3.3
MM	23.1 % \pm 0.3 %	6.6 \pm 1.1	41.3 \pm 4.9
	28.8 % \pm 0.8 %	37.8 \pm 1.8	1.5 \pm 0.4
	33.2 % \pm 0.0 %	86.9 \pm 0.6	4.3 \pm 0.2
	35.1 % \pm 0.3 %	101.1 \pm 1.3	7.1 \pm 0.7
MQ	32.4 % \pm 0.0 %	38.2 \pm 1.9	27.8 \pm 3.0
	41.7 % \pm 0.2 %	78.0 \pm 3.0	11.6 \pm 2.5
	44.6 % \pm 0.6 %	215.9 \pm 4.9	41.5 \pm 4.3
	41.3 % \pm 0.8 %	145.7 \pm 3.3	15.3 \pm 2.6
QQ	36.0 % \pm 0.2 %	0.1 \pm 0.2	223.4 \pm 15.4
	42.1 % \pm 1.4 %	17.4 \pm 2.2	108.5 \pm 10.6
	44.8 % \pm 1.3 %	20.1 \pm 2.8	80.5 \pm 11.5
	51.6 % \pm 0.8 %	65.5 \pm 2.9	241.7 \pm 12.0
SF	35.8 % \pm 0.1 %	1.4 \pm 1.0	255.0 \pm 23.8
	41.3 % \pm 0.6 %	1.0 \pm 0.5	318.6 \pm 17.3
	52.2 % \pm 1.5 %	12.1 \pm 1.0	64.2 \pm 5.3
	52.2 % \pm 1.6 %	46.4 \pm 4.0	98.1 \pm 11.8
SG	37.2 % \pm 1.1 %	7.4 \pm 1.2	73.3 \pm 8.3
	42.1 % \pm 0.9 %	34.8 \pm 1.6	150.1 \pm 8.2
	51.7 % \pm 0.5 %	68.2 \pm 3.9	174.6 \pm 13.0
	48.4 % \pm 1.2 %	64.6 \pm 3.7	50.0 \pm 5.7

A.3.3. Modelo de Herschel-Bulkley

Tabla A.9: Parámetros modelo de Herschel-Bulkley caso salinidad 0 %.

Relave	ϕ [%]	τ_0 [Pa]	K [Pa·s ⁿ]	n [-]
KK	35.9 % \pm 0.5 %	0.0 \pm 0.0	56.6 \pm 0.1	0.215 \pm 0.000
	36.7 % \pm 2.2 %	59.1 \pm 32.8	56.7 \pm 25.3	0.199 \pm 0.050
	39.6 % \pm 1.0 %	155.2 \pm 48.5	47.4 \pm 37.0	0.259 \pm 0.064
	40.3 % \pm 1.3 %	296.4 \pm 2.7	8.2 \pm 0.9	0.475 \pm 0.016
KQ	35.6 % \pm 0.0 %	32.7 \pm 5.1	4.6 \pm 2.9	0.370 \pm 0.068
	40.4 % \pm 0.3 %	51.2 \pm 20.9	15.1 \pm 11.6	0.344 \pm 0.100
	39.4 % \pm 0.9 %	35.1 \pm 17.5	17.2 \pm 10.9	0.279 \pm 0.086
	45.3 % \pm 1.4 %	0.0 \pm 0.0	141.8 \pm 2.4	0.136 \pm 0.003
MK	27.9 % \pm 0.3 %	64.9 \pm 5.1	0.8 \pm 2.1	0.792 \pm 0.247
	31.8 % \pm 0.1 %	75.8 \pm 3.6	0.5 \pm 1.2	0.831 \pm 0.216
	37.9 % \pm 0.5 %	211.0 \pm 0.6	0.3 \pm 0.0	0.859 \pm 0.023
	34.2 % \pm 0.7 %	136.7 \pm 5.5	0.5 \pm 1.8	0.897 \pm 0.161
MM	28.8 % \pm 0.3 %	55.7 \pm 31.3	69.5 \pm 31.4	0.000 \pm 0.000
	19.6 % \pm 0.0 %	15.7 \pm 7.4	12.8 \pm 7.4	0.000 \pm 0.000
	24.3 % \pm 0.0 %	28.9 \pm 18.5	33.6 \pm 18.5	0.000 \pm 0.000
	31.0 % \pm 0.3 %	73.7 \pm 50.7	99.4 \pm 50.8	0.000 \pm 0.000
MQ	32.1 % \pm 0.0 %	15.9 \pm 10.7	18.8 \pm 10.6	0.000 \pm 0.000
	40.2 % \pm 0.3 %	214.0 \pm 77.7	33.2 \pm 66.7	0.691 \pm 0.386
	40.1 % \pm 0.5 %	159.4 \pm 95.0	66.1 \pm 81.3	0.471 \pm 0.428
	39.2 % \pm 0.8 %	149.1 \pm 48.1	17.9 \pm 43.6	0.844 \pm 0.353
QQ	36.3 % \pm 0.5 %	9.3 \pm 2.3	3.0 \pm 0.6	0.566 \pm 0.029
	39.9 % \pm 0.0 %	20.0 \pm 6.7	16.1 \pm 2.9	0.409 \pm 0.023
	51.5 % \pm 0.7 %	0.0 \pm 0.0	16.9 \pm 0.9	0.428 \pm 0.010
	45.5 % \pm 1.3 %	0.1 \pm 0.1	9.8 \pm 0.3	0.421 \pm 0.006
SF	36.0 % \pm 0.3 %	16.1 \pm 1.7	1.0 \pm 0.4	0.735 \pm 0.037
	50.6 % \pm 0.2 %	11.4 \pm 9.5	24.1 \pm 4.3	0.373 \pm 0.026
	47.3 % \pm 1.4 %	0.1 \pm 0.1	8.1 \pm 0.3	0.482 \pm 0.007
	41.2 % \pm 0.5 %	0.1 \pm 0.1	14.3 \pm 0.2	0.359 \pm 0.003
SG	34.3 % \pm 0.6 %	23.3 \pm 3.4	4.4 \pm 12.6	0.524 \pm 0.061
	46.9 % \pm 0.5 %	41.3 \pm 7.5	20.2 \pm 3.0	0.416 \pm 0.020
	40.4 % \pm 1.2 %	0.0 \pm 0.1	12.2 \pm 0.4	0.419 \pm 0.005

Tabla A.10: Parámetros modelo de Herschel-Bulkley caso salinidad 50 %.

Relave	ϕ [%]	τ_0 [Pa]	K [Pa \cdot s n]	n [-]
KK	36.2 % \pm 0.7 %	53.7 \pm 27.7	32.7 \pm 20.2	0.221 \pm 0.073
	40.7 % \pm 0.3 %	134.3 \pm 56.1	48.1 \pm 44.1	0.256 \pm 0.076
	40.3 % \pm 1.0 %	82.2 \pm 32.1	46.4 \pm 26.1	0.201 \pm 0.049
	38.0 % \pm 1.2 %	47.4 \pm 25.1	51.5 \pm 19.7	0.178 \pm 0.047
KQ	35.7 % \pm 0.1 %	12.1 \pm 5.3	6.1 \pm 3.3	0.289 \pm 0.063
	40.5 % \pm 0.1 %	27.3 \pm 9.7	19.5 \pm 7.1	0.229 \pm 0.038
	44.7 % \pm 0.7 %	48.0 \pm 40.5	44.0 \pm 22.1	0.291 \pm 0.071
	45.4 % \pm 1.4 %	162.8 \pm 29.9	6.2 \pm 21.0	0.588 \pm 0.122
MK	32.1 % \pm 0.1 %	52.4 \pm 4.6	1.0 \pm 2.9	0.627 \pm 0.125
	41.7 % \pm 0.4 %	272.5 \pm 3.0	1.6 \pm 0.5	0.726 \pm 0.049
	40.8 % \pm 0.6 %	265.8 \pm 1.8	1.1 \pm 0.3	0.750 \pm 0.037
	37.9 % \pm 0.8 %	139.9 \pm 29.2	5.6 \pm 21.7	0.681 \pm 0.139
MM	22.9 % \pm 0.3 %	73.7 \pm 12.4	1.4 \pm 7.2	0.947 \pm 0.178
	29.8 % \pm 0.1 %	39.0 \pm 18.9	18.8 \pm 17.6	0.142 \pm 0.138
	35.7 % \pm 0.1 %	329.0 \pm 1.0	0.3 \pm 0.1	0.936 \pm 0.033
	31.6 % \pm 0.3 %	77.5 \pm 17.0	4.8 \pm 15.7	0.845 \pm 0.306
MQ	32.3 % \pm 0.0 %	12.1 \pm 4.1	2.0 \pm 2.8	0.486 \pm 0.293
	40.2 % \pm 0.3 %	131.4 \pm 27.9	5.3 \pm 22.7	0.942 \pm 0.212
	41.4 % \pm 0.5 %	246.8 \pm 52.0	9.5 \pm 41.5	0.944 \pm 0.204
	38.1 % \pm 0.7 %	61.2 \pm 0.4	0.0 \pm 0.0	0.997 \pm 0.007
QQ	35.9 % \pm 0.2 %	7.2 \pm 0.6	0.2 \pm 0.0	0.999 \pm 0.001
	40.6 % \pm 0.2 %	27.6 \pm 1.3	0.5 \pm 0.1	0.866 \pm 0.038
	44.7 % \pm 1.3 %	0.1 \pm 0.1	5.9 \pm 0.2	0.522 \pm 0.007
	51.3 % \pm 0.4 %	94.0 \pm 3.4	6.8 \pm 0.6	0.620 \pm 0.014
SF	34.7 % \pm 0.2 %	0.3 \pm 0.7	0.8 \pm 0.1	0.821 \pm 0.019
	43.4 % \pm 2.8 %	16.1 \pm 1.7	2.3 \pm 0.4	0.667 \pm 0.025
	51.4 % \pm 0.7 %	0.2 \pm 0.2	7.4 \pm 0.2	0.483 \pm 0.005
	54.0 % \pm 1.6 %	0.0 \pm 0.0	13.9 \pm 0.4	0.555 \pm 0.005
SG	34.8 % \pm 0.1 %	20.0 \pm 1.1	1.0 \pm 0.2	0.684 \pm 0.037
	42.7 % \pm 0.2 %	26.2 \pm 6.0	12.1 \pm 2.4	0.454 \pm 0.025
	48.5 % \pm 1.3 %	0.0 \pm 0.0	17.3 \pm 0.9	0.431 \pm 0.009

Tabla A.11: Parámetros modelo de Herschel-Bulkley caso salinidad 100 %.

Relave	ϕ [%]	τ_0 [Pa]	K [Pa· s ⁿ]	n [-]
KK	37.0 % \pm 1.6 %	51.8 \pm 14.8	19.6 \pm 11.0	0.250 \pm 0.054
	41.0 % \pm 0.5 %	85.2 \pm 33.1	48.4 \pm 26.5	0.212 \pm 0.045
	40.9 % \pm 1.0 %	81.5 \pm 27.6	48.3 \pm 22.0	0.208 \pm 0.036
	38.4 % \pm 1.3 %	69.6 \pm 26.3	25.6 \pm 20.2	0.257 \pm 0.068
KQ	41.3 % \pm 0.7 %	19.2 \pm 6.3	14.3 \pm 4.3	0.256 \pm 0.034
	47.3 % \pm 1.1 %	168.7 \pm 70.0	20.8 \pm 37.6	0.612 \pm 0.299
	45.9 % \pm 1.4 %	129.7 \pm 22.3	4.8 \pm 11.9	0.593 \pm 0.140
MK	32.9 % \pm 0.1 %	38.1 \pm 9.1	3.1 \pm 6.6	0.498 \pm 0.183
	41.4 % \pm 0.1 %	248.1 \pm 19.2	3.9 \pm 12.5	0.625 \pm 0.061
	41.5 % \pm 0.6 %	237.3 \pm 2.4	1.3 \pm 0.4	0.727 \pm 0.044
	38.8 % \pm 0.8 %	131.4 \pm 12.6	3.4 \pm 8.4	0.550 \pm 0.069
MM	23.0 % \pm 0.3 %	8.9 \pm 0.9	1.0 \pm 0.2	0.626 \pm 0.028
	28.9 % \pm 0.1 %	26.4 \pm 4.1	0.7 \pm 3.5	0.892 \pm 0.244
	34.1 % \pm 0.1 %	142.7 \pm 21.5	3.6 \pm 20.6	0.958 \pm 0.181
	31.7 % \pm 0.3 %	38.8 \pm 0.3	0.0 \pm 0.0	0.961 \pm 0.044
MQ	32.2 % \pm 0.0 %	56.3 \pm 3.9	3.1 \pm 1.0	0.543 \pm 0.048
	41.6 % \pm 0.1 %	139.0 \pm 1.6	0.2 \pm 0.2	0.954 \pm 0.068
	42.0 % \pm 0.5 %	129.9 \pm 5.1	0.4 \pm 2.5	0.973 \pm 0.085
	38.3 % \pm 0.7 %	108.5 \pm 13.4	2.0 \pm 11.0	0.967 \pm 0.161
QQ	40.8 % \pm 0.0 %	12.2 \pm 1.5	0.7 \pm 0.2	0.842 \pm 0.039
	45.1 % \pm 1.3 %	0.0 \pm 0.1	8.5 \pm 0.2	0.460 \pm 0.005
	51.5 % \pm 0.6 %	85.0 \pm 0.5	0.6 \pm 0.0	0.998 \pm 0.006
SF	36.2 % \pm 0.5 %	0.1 \pm 0.1	0.9 \pm 0.1	0.816 \pm 0.019
	42.1 % \pm 1.5 %	20.6 \pm 1.0	0.3 \pm 0.0	0.999 \pm 0.003
	51.9 % \pm 1.2 %	0.6 \pm 0.5	5.6 \pm 0.4	0.494 \pm 0.014
	45.8 % \pm 1.4 %	8.3 \pm 0.7	0.6 \pm 0.1	0.672 \pm 0.031
SG	37.5 % \pm 1.4 %	21.0 \pm 0.8	0.6 \pm 0.1	0.768 \pm 0.025
	41.5 % \pm 0.3 %	42.0 \pm 2.1	3.3 \pm 0.5	0.620 \pm 0.021
	54.1 % \pm 1.5 %	0.0 \pm 0.0	16.6 \pm 0.6	0.486 \pm 0.007
	50.4 % \pm 1.2 %	0.1 \pm 0.1	22.3 \pm 1.2	0.391 \pm 0.009

Tabla A.12: Parámetros modelo de Herschel-Bulkley caso salinidad 150 %.

Relave	ϕ [%]	τ_0 [Pa]	K [Pa \cdot s n]	n [-]
KK	36.8 % \pm 1.4 %	46.3 \pm 16.1	15.7 \pm 11.8	0.273 \pm 0.070
	41.6 % \pm 1.2 %	77.9 \pm 36.6	47.9 \pm 29.1	0.217 \pm 0.054
	42.2 % \pm 1.0 %	160.4 \pm 30.6	22.9 \pm 23.2	0.322 \pm 0.054
	38.5 % \pm 1.3 %	56.1 \pm 20.0	23.0 \pm 15.1	0.254 \pm 0.061
KQ	36.6 % \pm 1.0 %	11.8 \pm 2.0	2.4 \pm 1.1	0.370 \pm 0.049
	41.3 % \pm 0.7 %	26.1 \pm 5.2	6.6 \pm 3.2	0.335 \pm 0.042
	45.4 % \pm 1.0 %	110.2 \pm 24.7	5.6 \pm 11.1	0.610 \pm 0.230
	44.5 % \pm 1.4 %	98.0 \pm 10.2	3.9 \pm 6.6	0.496 \pm 0.064
MK	32.8 % \pm 0.1 %	19.8 \pm 5.5	4.1 \pm 3.8	0.319 \pm 0.108
	42.3 % \pm 1.0 %	232.4 \pm 2.3	1.6 \pm 0.4	0.704 \pm 0.041
	38.5 % \pm 0.5 %	114.2 \pm 10.9	1.9 \pm 7.5	0.632 \pm 0.079
	42.4 % \pm 0.9 %	278.0 \pm 3.3	2.2 \pm 0.6	0.668 \pm 0.044
MM	23.1 % \pm 0.3 %	11.4 \pm 0.8	0.2 \pm 0.1	0.839 \pm 0.051
	28.8 % \pm 0.8 %	36.7 \pm 7.9	2.3 \pm 6.3	0.584 \pm 0.227
	33.2 % \pm 0.0 %	92.3 \pm 17.1	3.9 \pm 13.4	0.913 \pm 0.256
	35.1 % \pm 0.3 %	112.0 \pm 2.2	0.2 \pm 0.3	0.871 \pm 0.095
MQ	32.4 % \pm 0.0 %	28.0 \pm 2.8	3.9 \pm 1.0	0.469 \pm 0.034
	41.7 % \pm 0.2 %	91.2 \pm 8.8	0.9 \pm 5.9	0.966 \pm 0.122
	44.6 % \pm 0.6 %	253.9 \pm 3.0	0.5 \pm 0.3	0.890 \pm 0.076
	41.3 % \pm 0.8 %	163.5 \pm 28.4	4.4 \pm 21.5	0.952 \pm 0.179
QQ	36.0 % \pm 0.2 %	4.6 \pm 0.6	0.2 \pm 0.0	0.999 \pm 0.001
	42.1 % \pm 1.4 %	23.2 \pm 0.9	0.8 \pm 0.1	0.802 \pm 0.024
	44.8 % \pm 1.3 %	3.5 \pm 2.1	4.5 \pm 0.6	0.517 \pm 0.020
	51.6 % \pm 0.8 %	71.6 \pm 3.0	3.8 \pm 0.5	0.700 \pm 0.019
SF	35.8 % \pm 0.1 %	0.5 \pm 0.8	0.6 \pm 0.1	0.899 \pm 0.026
	41.3 % \pm 0.6 %	11.1 \pm 0.8	0.3 \pm 0.0	1.000 \pm 0.001
	52.2 % \pm 1.5 %	7.6 \pm 1.4	1.7 \pm 0.3	0.610 \pm 0.024
	52.2 % \pm 1.6 %	0.1 \pm 0.2	12.9 \pm 0.6	0.432 \pm 0.009
SG	37.2 % \pm 1.1 %	18.5 \pm 0.3	0.1 \pm 0.0	0.992 \pm 0.010
	42.1 % \pm 0.9 %	45.7 \pm 1.4	1.6 \pm 0.2	0.750 \pm 0.017
	51.7 % \pm 0.5 %	0.0 \pm 0.0	13.2 \pm 0.5	0.510 \pm 0.008
	48.4 % \pm 1.2 %	0.0 \pm 0.0	17.6 \pm 0.6	0.369 \pm 0.006

A.3.4. Modelo de Quemada

Tabla A.13: Parámetros modelo de Quemada caso salinidad 0 %.

Relave	ϕ [%]	η_∞ [mPa·s]	$\log(t_c)$ [s]	$\log(\chi)(\phi)$ [-]	p [-]	q [-]
KK	35.9 % \pm 0.5 %	7.7 \pm 10.3	-4.2 \pm 2.0	-1.8 \pm 0.7	0.54 \pm 0.04	2.05 \pm 0.01
	36.7 % \pm 2.2 %	30.3 \pm 14.7	-3.5 \pm 0.6	-1.8 \pm 0.5	0.56 \pm 0.04	2.04 \pm 0.03
	39.6 % \pm 1.0 %	40.5 \pm 21.6	-3.6 \pm 0.8	-1.9 \pm 0.7	0.55 \pm 0.04	2.04 \pm 0.03
	40.3 % \pm 1.3 %	27.9 \pm 8.8	-4.0 \pm 0.4	-2.8 \pm 0.9	0.50 \pm 0.01	2.04 \pm 0.03
KQ	35.6 % \pm 0.0 %	6.2 \pm 3.3	-3.8 \pm 0.8	-2.4 \pm 1.4	0.49 \pm 0.03	2.03 \pm 0.02
	40.4 % \pm 0.3 %	41.4 \pm 14.0	-3.1 \pm 0.4	-1.3 \pm 0.4	0.64 \pm 0.06	2.03 \pm 0.02
	39.4 % \pm 0.9 %	30.4 \pm 12.2	-3.1 \pm 0.5	-1.3 \pm 0.4	0.65 \pm 0.07	2.02 \pm 0.03
	45.3 % \pm 1.4 %	93.6 \pm 36.6	-3.1 \pm 0.4	-1.2 \pm 0.3	0.77 \pm 0.07	2.02 \pm 0.04
MK	27.9 % \pm 0.3 %	25.3 \pm 9.1	-3.0 \pm 0.4	-1.5 \pm 0.5	0.68 \pm 0.07	2.03 \pm 0.03
	31.8 % \pm 0.1 %	24.0 \pm 10.6	-3.1 \pm 0.5	-1.5 \pm 0.6	0.68 \pm 0.08	2.03 \pm 0.03
	37.9 % \pm 0.5 %	44.7 \pm 15.5	-3.4 \pm 0.4	-2.1 \pm 0.6	0.57 \pm 0.03	2.04 \pm 0.02
	34.2 % \pm 0.7 %	44.6 \pm 16.4	-3.1 \pm 0.4	-1.5 \pm 0.5	0.67 \pm 0.07	2.03 \pm 0.03
MM	28.8 % \pm 0.3 %	15.7 \pm 11.2	-3.4 \pm 0.7	-1.6 \pm 0.7	0.69 \pm 0.09	2.03 \pm 0.03
	19.6 % \pm 0.0 %	5.5 \pm 3.4	-3.2 \pm 0.6	-1.5 \pm 0.6	0.72 \pm 0.09	2.02 \pm 0.03
	24.3 % \pm 0.0 %	10.9 \pm 6.8	-3.2 \pm 0.6	-1.6 \pm 0.6	0.70 \pm 0.09	2.03 \pm 0.03
	31.0 % \pm 0.3 %	33.9 \pm 20.6	-3.2 \pm 0.7	-1.6 \pm 0.7	0.68 \pm 0.09	2.02 \pm 0.03
MQ	32.1 % \pm 0.0 %	12.7 \pm 5.6	-2.9 \pm 0.5	-1.5 \pm 0.5	0.75 \pm 0.09	2.02 \pm 0.03
	40.2 % \pm 0.3 %	92.3 \pm 45.3	-3.0 \pm 0.5	-1.4 \pm 0.5	0.73 \pm 0.10	2.02 \pm 0.04
	40.1 % \pm 0.5 %	63.4 \pm 35.9	-3.1 \pm 0.6	-1.4 \pm 0.6	0.71 \pm 0.10	2.02 \pm 0.03
	39.2 % \pm 0.8 %	53.1 \pm 28.6	-3.0 \pm 0.6	-1.6 \pm 0.6	0.68 \pm 0.09	2.02 \pm 0.04
QQ	36.3 % \pm 0.5 %	61.3 \pm 14.7	-2.7 \pm 0.4	-1.1 \pm 0.6	0.50 \pm 0.07	2.03 \pm 0.02
	39.9 % \pm 0.0 %	95.5 \pm 27.3	-2.9 \pm 0.4	-1.1 \pm 0.3	0.59 \pm 0.07	2.03 \pm 0.03
	51.5 % \pm 0.7 %	18.4 \pm 27.3	-3.8 \pm 1.8	-1.3 \pm 0.7	0.61 \pm 0.06	2.01 \pm 0.04
	45.5 % \pm 1.3 %	9.4 \pm 9.8	-3.8 \pm 1.0	-1.2 \pm 0.6	0.71 \pm 0.07	1.99 \pm 0.03
SF	36.0 % \pm 0.3 %	110.2 \pm 20.2	-2.1 \pm 0.2	-1.1 \pm 0.7	0.60 \pm 0.09	2.01 \pm 0.02
	50.6 % \pm 0.2 %	202.3 \pm 32.9	-2.6 \pm 0.2	-0.8 \pm 0.2	0.78 \pm 0.06	2.02 \pm 0.04
	47.3 % \pm 1.4 %	2.8 \pm 3.6	-4.8 \pm 1.5	-1.5 \pm 0.4	0.53 \pm 0.05	2.01 \pm 0.04
	41.2 % \pm 0.5 %	49.9 \pm 16.7	-3.0 \pm 0.4	-0.9 \pm 0.3	0.77 \pm 0.07	2.03 \pm 0.03
SG	34.3 % \pm 0.6 %	88.4 \pm 21.2	-2.5 \pm 0.3	-0.9 \pm 0.3	0.75 \pm 0.10	2.02 \pm 0.03
	46.9 % \pm 0.5 %	130.2 \pm 30.3	-2.9 \pm 0.3	-1.2 \pm 0.3	0.59 \pm 0.05	2.02 \pm 0.03
	40.4 % \pm 1.2 %	8.4 \pm 6.0	-3.9 \pm 0.7	-1.3 \pm 0.4	0.72 \pm 0.06	1.98 \pm 0.03

Tabla A.14: Parámetros modelo de Quemada caso salinidad 50 %.

Relave	ϕ [%]	η_{∞} [mPa·s]	$\log(t_c)$ [s]	$\log(\chi)(\phi)$ [-]	p [-]	q [-]
KK	36.2 % \pm 0.7 %	38.0 \pm 15.4	-3.2 \pm 0.5	-1.4 \pm 0.4	0.67 \pm 0.07	2.02 \pm 0.03
	40.7 % \pm 0.3 %	34.3 \pm 13.0	-3.6 \pm 0.5	-2.0 \pm 0.5	0.54 \pm 0.03	2.04 \pm 0.02
	40.3 % \pm 1.0 %	26.5 \pm 11.4	-3.6 \pm 0.5	-1.9 \pm 0.5	0.56 \pm 0.03	2.04 \pm 0.02
	38.0 % \pm 1.2 %	35.0 \pm 46.1	-1.1 \pm 10.0	-1.7 \pm 0.4	0.59 \pm 0.06	2.04 \pm 0.02
KQ	35.7 % \pm 0.1 %	15.6 \pm 5.4	-3.0 \pm 0.4	-1.3 \pm 0.4	0.67 \pm 0.08	2.02 \pm 0.03
	40.5 % \pm 0.1 %	19.0 \pm 7.6	-3.4 \pm 0.5	-1.6 \pm 0.5	0.58 \pm 0.04	2.04 \pm 0.02
	44.7 % \pm 0.7 %	73.5 \pm 27.2	-3.2 \pm 0.5	-1.3 \pm 0.5	0.62 \pm 0.07	2.03 \pm 0.03
	45.4 % \pm 1.4 %	48.4 \pm 17.2	-3.3 \pm 0.4	-1.7 \pm 0.6	0.60 \pm 0.05	2.04 \pm 0.03
MK	32.1 % \pm 0.1 %	14.4 \pm 16.5	-1.4 \pm 9.9	-1.9 \pm 0.6	0.58 \pm 0.06	2.03 \pm 0.03
	41.7 % \pm 0.4 %	93.7 \pm 29.9	-3.2 \pm 0.4	-1.9 \pm 0.5	0.57 \pm 0.04	2.04 \pm 0.02
	40.8 % \pm 0.6 %	79.2 \pm 27.5	-3.3 \pm 0.4	-2.0 \pm 0.6	0.57 \pm 0.04	2.04 \pm 0.02
	37.9 % \pm 0.8 %	36.3 \pm 13.5	-3.3 \pm 0.5	-2.0 \pm 0.6	0.56 \pm 0.04	2.04 \pm 0.02
MM	22.9 % \pm 0.3 %	50.1 \pm 14.6	-2.8 \pm 0.3	-1.6 \pm 0.7	0.69 \pm 0.07	2.02 \pm 0.03
	29.8 % \pm 0.1 %	12.9 \pm 6.4	-3.3 \pm 0.6	-1.7 \pm 0.5	0.65 \pm 0.06	2.03 \pm 0.02
	35.7 % \pm 0.1 %	73.5 \pm 25.9	-3.3 \pm 0.4	-2.0 \pm 0.5	0.58 \pm 0.04	2.04 \pm 0.02
	31.6 % \pm 0.3 %	18.7 \pm 8.9	-3.2 \pm 0.5	-1.7 \pm 0.6	0.64 \pm 0.06	2.02 \pm 0.03
MQ	32.3 % \pm 0.0 %	10.2 \pm 2.9	-2.8 \pm 0.3	-1.2 \pm 0.3	0.76 \pm 0.08	2.03 \pm 0.02
	40.2 % \pm 0.3 %	75.5 \pm 33.5	-2.8 \pm 0.5	-1.4 \pm 0.5	0.73 \pm 0.11	2.01 \pm 0.04
	41.4 % \pm 0.5 %	147.3 \pm 54.5	-2.8 \pm 0.4	-1.4 \pm 0.4	0.74 \pm 0.09	2.00 \pm 0.04
	38.1 % \pm 0.7 %	34.7 \pm 14.4	-2.8 \pm 0.4	-1.4 \pm 0.5	0.74 \pm 0.10	2.01 \pm 0.03
QQ	35.9 % \pm 0.2 %	196.6 \pm 4.5	-1.1 \pm 0.1	-2.1 \pm 1.4	0.80 \pm 0.00	2.04 \pm 0.02
	40.6 % \pm 0.2 %	169.9 \pm 8.4	-2.0 \pm 0.1	-0.9 \pm 0.3	0.76 \pm 0.05	1.99 \pm 0.03
	44.7 % \pm 1.3 %	66.7 \pm 28.1	-3.1 \pm 0.6	-0.7 \pm 0.3	0.64 \pm 0.08	2.02 \pm 0.03
	51.3 % \pm 0.4 %	324.3 \pm 50.8	-2.5 \pm 0.2	-1.1 \pm 0.4	0.65 \pm 0.07	2.00 \pm 0.04
SF	34.7 % \pm 0.2 %	214.9 \pm 19.4	-2.2 \pm 0.4	-0.2 \pm 0.1	0.79 \pm 0.07	2.04 \pm 0.02
	43.4 % \pm 2.8 %	185.0 \pm 30.6	-2.2 \pm 0.2	-0.7 \pm 0.3	0.74 \pm 0.10	2.01 \pm 0.03
	51.4 % \pm 0.7 %	66.5 \pm 24.7	-3.0 \pm 0.5	-0.8 \pm 0.3	0.64 \pm 0.09	2.03 \pm 0.02
	54.0 % \pm 1.6 %	57.4 \pm 59.7	-3.8 \pm 1.6	-1.0 \pm 0.5	0.54 \pm 0.07	2.03 \pm 0.03
SG	34.8 % \pm 0.1 %	77.3 \pm 15.9	-2.3 \pm 0.2	-1.0 \pm 0.5	0.68 \pm 0.09	2.01 \pm 0.03
	42.7 % \pm 0.2 %	107.6 \pm 29.9	-2.9 \pm 0.4	-1.2 \pm 0.4	0.57 \pm 0.07	2.01 \pm 0.03
	48.5 % \pm 1.3 %	21.6 \pm 11.5	-3.7 \pm 0.5	-1.1 \pm 0.3	0.79 \pm 0.03	2.00 \pm 0.04

Tabla A.15: Parámetros modelo de Quemada caso salinidad 100 %.

Relave	ϕ [%]	η_{∞} [mPa·s]	$\log(t_c)$ [s]	$\log(\chi)(\phi)$ [-]	p [-]	q [-]
KK	37.0 % \pm 1.6 %	25.0 \pm 9.1	-3.3 \pm 0.5	-1.7 \pm 0.4	0.59 \pm 0.04	2.04 \pm 0.02
	41.0 % \pm 0.5 %	27.7 \pm 16.5	-3.6 \pm 0.8	-1.9 \pm 0.7	0.55 \pm 0.04	2.04 \pm 0.02
	40.9 % \pm 1.0 %	27.4 \pm 11.9	-3.6 \pm 0.6	-1.9 \pm 0.5	0.55 \pm 0.03	2.04 \pm 0.02
	38.4 % \pm 1.3 %	26.8 \pm 10.7	-3.4 \pm 0.5	-1.8 \pm 0.5	0.57 \pm 0.04	2.04 \pm 0.02
KQ	41.3 % \pm 0.7 %	18.3 \pm 7.3	-3.3 \pm 0.5	-1.6 \pm 0.4	0.57 \pm 0.05	2.04 \pm 0.02
	47.3 % \pm 1.1 %	78.7 \pm 29.6	-3.1 \pm 0.4	-1.4 \pm 0.6	0.67 \pm 0.08	2.02 \pm 0.03
	45.9 % \pm 1.4 %	59.3 \pm 21.3	-3.1 \pm 0.4	-1.5 \pm 0.5	0.65 \pm 0.07	2.02 \pm 0.03
MK	32.9 % \pm 0.1 %	12.7 \pm 5.5	-3.2 \pm 0.5	-1.8 \pm 0.5	0.60 \pm 0.05	2.04 \pm 0.02
	41.4 % \pm 0.1 %	69.3 \pm 25.6	-3.3 \pm 0.5	-2.0 \pm 0.6	0.55 \pm 0.04	2.04 \pm 0.02
	41.5 % \pm 0.6 %	70.8 \pm 28.4	-3.3 \pm 0.5	-2.1 \pm 0.7	0.55 \pm 0.04	2.04 \pm 0.02
	38.8 % \pm 0.8 %	44.0 \pm 11.2	-3.2 \pm 0.3	-1.8 \pm 0.4	0.59 \pm 0.03	2.04 \pm 0.02
MM	23.0 % \pm 0.3 %	42.7 \pm 7.8	-2.5 \pm 0.2	-1.2 \pm 0.6	0.55 \pm 0.07	2.01 \pm 0.02
	28.9 % \pm 0.1 %	12.9 \pm 5.8	-2.9 \pm 0.5	-1.4 \pm 0.5	0.73 \pm 0.10	2.02 \pm 0.03
	34.1 % \pm 0.1 %	41.2 \pm 17.8	-3.2 \pm 0.5	-1.7 \pm 0.6	0.62 \pm 0.06	2.03 \pm 0.03
	31.7 % \pm 0.3 %	19.1 \pm 8.7	-2.8 \pm 0.5	-1.9 \pm 1.2	0.68 \pm 0.09	2.03 \pm 0.03
MQ	32.2 % \pm 0.0 %	53.8 \pm 15.0	-2.9 \pm 0.4	-1.6 \pm 0.6	0.57 \pm 0.06	2.03 \pm 0.03
	41.6 % \pm 0.1 %	81.8 \pm 28.0	-2.8 \pm 0.4	-1.4 \pm 0.5	0.71 \pm 0.08	2.01 \pm 0.04
	42.0 % \pm 0.5 %	93.2 \pm 22.6	-2.7 \pm 0.3	-1.3 \pm 0.3	0.76 \pm 0.07	2.01 \pm 0.04
	38.3 % \pm 0.7 %	45.8 \pm 16.6	-2.9 \pm 0.4	-1.5 \pm 0.5	0.69 \pm 0.07	2.02 \pm 0.03
QQ	40.8 % \pm 0.0 %	197.4 \pm 14.7	-1.8 \pm 0.4	-0.6 \pm 0.5	0.75 \pm 0.09	1.99 \pm 0.05
	45.1 % \pm 1.3 %	46.8 \pm 20.4	-3.2 \pm 0.6	-0.9 \pm 0.3	0.66 \pm 0.07	2.03 \pm 0.02
	51.5 % \pm 0.6 %	536.1 \pm 8.6	-1.8 \pm 0.0	-1.1 \pm 0.1	0.80 \pm 0.00	2.04 \pm 0.01
SF	36.2 % \pm 0.5 %	35.7 \pm 38.6	-3.0 \pm 3.8	-0.7 \pm 0.7	0.75 \pm 0.15	2.00 \pm 0.04
	42.1 % \pm 1.5 %	245.1 \pm 10.4	-1.5 \pm 0.2	-1.2 \pm 0.8	0.80 \pm 0.00	2.04 \pm 0.02
	51.9 % \pm 1.2 %	83.6 \pm 25.2	-2.7 \pm 0.4	-0.7 \pm 0.2	0.69 \pm 0.09	2.01 \pm 0.03
	45.8 % \pm 1.4 %	39.2 \pm 7.2	-2.3 \pm 0.2	-1.3 \pm 0.8	0.56 \pm 0.07	2.02 \pm 0.02
SG	37.5 % \pm 1.4 %	104.8 \pm 4.9	-2.2 \pm 0.1	-0.8 \pm 0.1	0.79 \pm 0.03	2.03 \pm 0.02
	41.5 % \pm 0.3 %	195.5 \pm 31.4	-2.4 \pm 0.2	-0.8 \pm 0.2	0.77 \pm 0.08	2.02 \pm 0.03
	54.1 % \pm 1.5 %	14.3 \pm 11.7	-4.0 \pm 0.6	-1.2 \pm 0.4	0.79 \pm 0.05	2.01 \pm 0.05
	50.4 % \pm 1.2 %	36.5 \pm 21.3	-3.5 \pm 0.6	-1.0 \pm 0.3	0.78 \pm 0.04	2.00 \pm 0.04

Tabla A.16: Parámetros modelo de Quemada caso salinidad 150 %.

Relave	ϕ [%]	η_{∞} [mPa·s]	$\log(t_c)$ [s]	$\log(\chi)(\phi)$ [-]	p [-]	q [-]
KK	36.8 % \pm 1.4 %	21.4 \pm 7.9	-3.3 \pm 0.5	-1.7 \pm 0.5	0.58 \pm 0.04	2.03 \pm 0.03
	41.6 % \pm 1.2 %	27.1 \pm 12.6	-3.6 \pm 0.7	-1.9 \pm 0.6	0.54 \pm 0.03	2.04 \pm 0.02
	42.2 % \pm 1.0 %	36.6 \pm 16.9	-3.6 \pm 0.6	-2.0 \pm 0.6	0.54 \pm 0.04	2.04 \pm 0.02
	38.5 % \pm 1.3 %	25.7 \pm 9.8	-3.4 \pm 0.5	-1.7 \pm 0.4	0.57 \pm 0.04	2.04 \pm 0.01
KQ	36.6 % \pm 1.0 %	11.2 \pm 4.0	-3.0 \pm 0.4	-1.4 \pm 0.4	0.60 \pm 0.06	2.03 \pm 0.02
	41.3 % \pm 0.7 %	18.0 \pm 7.1	-3.2 \pm 0.5	-1.6 \pm 0.5	0.56 \pm 0.05	2.04 \pm 0.02
	45.4 % \pm 1.0 %	53.3 \pm 20.2	-3.0 \pm 0.4	-1.4 \pm 0.6	0.66 \pm 0.08	2.02 \pm 0.03
	44.5 % \pm 1.4 %	36.6 \pm 9.5	-3.2 \pm 0.3	-1.7 \pm 0.4	0.58 \pm 0.03	2.04 \pm 0.02
MK	32.8 % \pm 0.1 %	9.9 \pm 4.0	-3.2 \pm 0.5	-1.6 \pm 0.5	0.61 \pm 0.06	2.03 \pm 0.03
	42.3 % \pm 1.0 %	78.8 \pm 22.4	-3.2 \pm 0.4	-2.0 \pm 0.6	0.56 \pm 0.03	2.04 \pm 0.02
	38.5 % \pm 0.5 %	35.0 \pm 10.1	-3.3 \pm 0.4	-1.9 \pm 0.5	0.57 \pm 0.03	2.04 \pm 0.02
	42.4 % \pm 0.9 %	88.9 \pm 25.6	-3.2 \pm 0.4	-1.9 \pm 0.5	0.57 \pm 0.03	2.04 \pm 0.03
MM	23.1 % \pm 0.3 %	62.4 \pm 2.0	-2.1 \pm 0.1	-0.8 \pm 0.1	0.79 \pm 0.01	2.03 \pm 0.02
	28.8 % \pm 0.8 %	10.8 \pm 4.8	-3.2 \pm 0.5	-1.7 \pm 0.5	0.63 \pm 0.06	2.02 \pm 0.03
	33.2 % \pm 0.0 %	28.4 \pm 12.2	-3.1 \pm 0.5	-1.8 \pm 0.6	0.63 \pm 0.06	2.03 \pm 0.03
	35.1 % \pm 0.3 %	44.1 \pm 33.4	-1.1 \pm 9.9	-1.5 \pm 0.6	0.65 \pm 0.09	2.03 \pm 0.02
MQ	32.4 % \pm 0.0 %	30.4 \pm 9.7	-3.1 \pm 0.5	-1.7 \pm 0.8	0.52 \pm 0.05	2.04 \pm 0.02
	41.7 % \pm 0.2 %	58.8 \pm 21.2	-2.8 \pm 0.4	-1.4 \pm 0.5	0.70 \pm 0.08	2.01 \pm 0.04
	44.6 % \pm 0.6 %	139.4 \pm 58.7	-2.9 \pm 0.5	-1.6 \pm 0.7	0.64 \pm 0.08	2.01 \pm 0.04
	41.3 % \pm 0.8 %	95.6 \pm 31.7	-2.8 \pm 0.4	-1.4 \pm 0.4	0.71 \pm 0.08	2.00 \pm 0.04
QQ	36.0 % \pm 0.2 %	210.2 \pm 4.1	-0.8 \pm 0.2	-1.6 \pm 1.3	0.79 \pm 0.01	2.03 \pm 0.02
	42.1 % \pm 1.4 %	163.2 \pm 16.2	-2.0 \pm 0.1	-1.0 \pm 0.6	0.69 \pm 0.09	1.97 \pm 0.03
	44.8 % \pm 1.3 %	90.6 \pm 23.4	-2.6 \pm 0.4	-0.7 \pm 0.3	0.67 \pm 0.10	2.00 \pm 0.03
	51.6 % \pm 0.8 %	311.9 \pm 52.5	-2.3 \pm 0.2	-1.2 \pm 0.8	0.60 \pm 0.09	1.98 \pm 0.03
SF	35.8 % \pm 0.1 %	250.5 \pm 35.1	-0.7 \pm 1.9	-0.3 \pm 0.6	0.61 \pm 0.24	2.03 \pm 0.02
	41.3 % \pm 0.6 %	331.8 \pm 6.9	-1.0 \pm 0.1	-2.1 \pm 1.3	0.80 \pm 0.00	2.03 \pm 0.02
	52.2 % \pm 1.5 %	60.7 \pm 13.8	-2.5 \pm 0.3	-1.0 \pm 0.5	0.54 \pm 0.08	2.01 \pm 0.02
	52.2 % \pm 1.6 %	40.6 \pm 21.9	-3.4 \pm 0.6	-0.9 \pm 0.3	0.75 \pm 0.07	2.00 \pm 0.04
SG	37.2 % \pm 1.1 %	104.6 \pm 2.1	-1.9 \pm 0.1	-1.0 \pm 0.1	0.79 \pm 0.01	2.03 \pm 0.02
	42.1 % \pm 0.9 %	248.6 \pm 11.0	-2.2 \pm 0.1	-0.8 \pm 0.1	0.79 \pm 0.03	2.02 \pm 0.03
	51.7 % \pm 0.5 %	96.6 \pm 42.4	-3.2 \pm 0.5	-0.8 \pm 0.3	0.74 \pm 0.07	2.03 \pm 0.03
	48.4 % \pm 1.2 %	33.6 \pm 16.6	-3.3 \pm 0.6	-1.0 \pm 0.3	0.73 \pm 0.07	2.01 \pm 0.03