

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA DE PROCESOS**

**ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**TESIS**

**EXTRACCION DE COBRE A PARTIR DE UNA SOLUCION**

**COMPLEJA DE EDETATO CUPRICO (EDTA-Cu)**

**PRESENTADO POR:**

Br. ANA GABRIELA ANGELINO GUTIERREZ

Br. STIP HUGO ROZAS FLORES

**PARA OPTAR AL TÍTULO PROFESIONAL  
DE INGENIERO QUÍMICO**

**ASESOR:**

Dr. ANTONIO RAMIRO JESÚS BUENO LAZO

**CUSCO – PERÚ**

**2026**



# Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco

## INFORME DE SIMILITUD

(Aprobado por Resolución Nro.CU-321-2025-UNSAAC)

El que suscribe, el Asesor ANTONIO RAMIRO JESÚS BUENO LAZO  
..... quien aplica el software de detección de similitud al  
trabajo de investigación/tesis titulada: EXTRACCION DE COBRE A PARTIR DE  
UNA SOLUCION COMPLEJA DE EDTATO CUPRICO (EDTA-CU)

Presentado por: ANA GABRIELA ANGELINO GUTIERREZ DNI N° 75213901;  
presentado por: STIP HUGO ROZAS FLORES DNI N°: 76512023  
Para optar el título Profesional/Grado Académico de INGENIERO QUIMICO

Informo que el trabajo de investigación ha sido sometido a revisión por 01 veces, mediante el  
Software de Similitud, conforme al Art. 6° del **Reglamento para Uso del Sistema Detección de  
Similitud en la UNSAAC** y de la evaluación de originalidad se tiene un porcentaje de 1 %.

### Evaluación y acciones del reporte de coincidencia para trabajos de investigación conducentes a grado académico o título profesional, tesis

Porcentaje	Evaluación y Acciones	Marque con una (X)
Del 1 al 10%	No sobrepasa el porcentaje aceptado de similitud.	<input checked="" type="checkbox"/>
Del 11 al 30 %	Devolver al usuario para las subsanaciones.	<input type="checkbox"/>
Mayor a 31%	El responsable de la revisión del documento emite un informe al inmediato jerárquico, conforme al reglamento, quien a su vez eleva el informe al Vicerrectorado de Investigación para que tome las acciones correspondientes; Sin perjuicio de las sanciones administrativas que correspondan de acuerdo a Ley.	<input type="checkbox"/>

Por tanto, en mi condición de Asesor, firmo el presente informe en señal de conformidad y adjunto las primeras páginas del reporte del Sistema de Detección de Similitud.

Cusco, 19 de ENERO de 2026

  
.....  
**Dr. Antonio Ramiro Jesús Bueno Lazo**  
CIP 46442  
Firma

Post firma.....

Nro. de DNI 23878046

ORCID del Asesor 0000-0002-6415-3028

### Se adjunta:

- Reporte generado por el Sistema Antiplagio.
- Enlace del Reporte Generado por el Sistema de Detección de Similitud: oid: 27259:547435578

# ANA GABRIELA - HUGO STIP ANGELINO GUTTIERR...

## EXTRACCION DE COBRE A PARTIR DE UNA SOLUCION COMPLEJA DE EDETATO CUPRICO (EDTA-Cu).pdf

 Universidad Nacional San Antonio Abad del Cusco

### Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid::27259:547435578

169 páginas

Fecha de entrega

19 ene 2026, 4:51 p.m. GMT-5

29.089 palabras

Fecha de descarga

19 ene 2026, 5:06 p.m. GMT-5

156.014 caracteres

Nombre del archivo

EXTRACCION DE COBRE A PARTIR DE UNA SOLUCION COMPLEJA DE EDETATO CUPRICO (EDTA-Cu).pdf

Tamaño del archivo

1.5 MB

# 1% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...




## Filtrado desde el informe

- Bibliografía
- Texto citado
- Coincidencias menores (menos de 20 palabras)

## Exclusiones


- N.º de coincidencias excluidas

## Fuentes principales

- 1%  Fuentes de Internet
- 0%  Publicaciones
- 1%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

## Marcas de integridad

### N.º de alerta de integridad para revisión

-  **Texto oculto**  
49 caracteres sospechosos en N.º de página  
El texto es alterado para mezclarse con el fondo blanco del documento.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.

## Presentación

Distinguido Señor Decano de la Facultad de Ingeniería de Procesos, distinguidos docentes de la Escuela Profesional de Ingeniería Química:

Siguiendo el Reglamento de Grados y Títulos de la Facultad de Ingeniería de Procesos y de la Escuela Profesional de Ingeniería Química vigente a la fecha, presentamos a vuestra consideración el trabajo de investigación titulado: **“EXTRACCION DE COBRE A PARTIR DE UNA SOLUCION COMPLEJA DE EDETATO CUPRICO (EDTA-Cu)”** para optar al Título Profesional de Ingeniero Químico.

Este trabajo de investigación constituye un aporte académico y científico orientado a la búsqueda de alternativas sostenibles para la extracción de cobre, mediante el uso de agentes quelantes que reduzcan el impacto ambiental de los procesos metalúrgicos convencionales.

Confiamos en que los resultados obtenidos y las conclusiones alcanzadas representen un aporte significativo para la comunidad académica y profesional, así como un punto de partida para futuras investigaciones en el campo de la ingeniería de procesos.

Br. Ana Gabriela Angelino Gutierrez

Br. Stip Hugo Rozas Flores

## Dedicatoria

A Hugo, mi amor y mi puerto seguro.

Y a Ramón, mi leal compañero de silencios y ronroneos.

A ti, mi amor, por ser mi complicidad, mi paciencia infinita y mi razón para celebrar cada pequeño avance, tu mente resolvió las dudas que parecían callejones sin salida y tu rigor fue el motor que no permitió que nada quedara a medias. Exigiste excelencia, porque creíste en esto, y en mí, incluso cuando la fe flaqueaba. Esta tesis se escribió con tu apoyo en cada línea.

A ti, Ramón, por ser la pausa necesaria, la calma en mis momentos de estrés y el recordatorio perfecto de que lo más simple (una cabezada en el teclado) puede ser lo más importante.

A los dos, mis compañeros de travesía, les dedico estas páginas. Uno con palabras sabias, el otro con una presencia tranquilizadora. Juntos hicieron de este camino uno más llevadero y lleno de amor.

Con todo mi corazón,

[Ana]

Para Ana,

Mi amor y mi faro en la niebla, la calma que serena cada caos y la razón más profunda detrás de todo esfuerzo. Esta página, como cada día de todos estos años, se escribe con la luz de tu presencia.

Has sido, desde siempre, la confianza inquebrantable cuando el camino parecía incierto; la fe que no se apaga, incluso cuando todo titubea. En ti he encontrado no solo a mi compañera de vida, sino a mi cómplice absoluta, la persona en quien todo mis sueños, silencios, certezas y dudas tiene un puerto seguro.

A ti, que has sido mi más leal fortaleza y mi alegría compartida en cada pequeño triunfo, dedico estas páginas. Por ser, sencillamente, la persona con quien elijo caminar, hoy y siempre.

Con todo mi amor y mi admiración,

[Hugo]

## **Agradecimiento**

En primer lugar, elevamos nuestra gratitud a Dios, por ser nuestra fortaleza y guía en cada etapa de este camino, concediéndonos la sabiduría, la salud y la perseverancia necesarias para alcanzar esta meta.

Expresamos nuestro más sincero y profundo agradecimiento a nuestro asesor de tesis, el Dr. Antonio Ramiro Jesús Bueno Lazo. Su mentoría experta, su disponibilidad constante y, especialmente, su firme insistencia en que culmináramos este trabajo, fueron el pilar fundamental de esta investigación. Le estamos inmensamente agradecidos por su paciencia, sus valiosas correcciones y por impulsarnos a dar lo mejor de nosotros hasta el final.

Igualmente, deseamos extender nuestro reconocimiento a todos los docentes de la Escuela Profesional de Ingeniería Química de la Universidad Nacional De San Antonio Abad Del Cusco. A lo largo de nuestra formación, cada uno de ustedes contribuyó con conocimientos esenciales, inspiró nuestro espíritu crítico e inculcó en nosotros el rigor propio de la ingeniería. Las bases que nos brindaron han sido indispensables para la realización de este proyecto.

Finalmente, agradecemos a nuestras familias y seres queridos por su apoyo incondicional, la comprensión y aliento durante todo este proceso. Su paciencia y, especialmente, la confianza que depositaron en nosotros desde que comenzamos este camino, fueron un pilar fundamental. Este logro es también suyo, por haber esperado con tanto cariño y fe. Gracias por acompañarnos con tanto amor en cada paso de este largo camino.

A todos, nuestro eterno agradecimiento.

## Índice

Presentación.....	ii
Dedicatoria .....	iii
Agradecimiento .....	iv
Índice de tablas .....	viii
Índice de figuras .....	x
Índice de apéndices.....	xi
Índice de anexos .....	xii
Lista de acrónimos.....	xiii
Glosario de términos.....	xiv
Resumen .....	xvii
Abstract.....	xviii
Capítulo I.....	1
1.1.    Introducción .....	1
1.2.    Planteamiento del problema.....	1
1.3.    Formulación del problema .....	4
1.3.1.Problema general .....	4
1.3.2.Problemas específicos.....	4
1.4.    Objetivos de la investigación .....	4
1.4.1.Objetivo general.....	4
1.4.2.Objetivos específicos .....	5
1.5.    Hipótesis de la investigación.....	5
1.5.1.Hipótesis general.....	5
1.5.2.Hipótesis específica .....	5
1.6.    Justificación de la investigación.....	6
1.6.1.Económica .....	6
1.6.2.Ambiental.....	6
1.6.3.Social .....	7
Capítulo II.....	8
Marco Teórico .....	8
2.1.    Antecedentes de la investigación .....	8
2.2.    Bases teóricas .....	11
2.2.1.Cobre.....	11
2.2.2.Lixiviación de cobre .....	11
2.2.3.Agente quelante .....	12
2.2.4.Clases de agente quelante .....	13
2.2.5.Orden de quelación .....	13
2.2.6.Etilendiaminotetraacético (EDTA).....	14
2.2.7.Constantes de estabilidad.....	16
2.2.8.pH.....	19
2.2.9.La escala de pH.....	20
2.2.10. Constante de ácido y PKa .....	20
2.2.11. Soluciones buffer – amortiguadoras.....	22



2.2.12.	Solubilidad .....	23
2.2.13.	Intercambio catiónico .....	23
2.2.14.	Precipitación.....	24
2.2.15.	Precipitación de hidróxidos metálicos .....	24
2.2.16.	Revisión de la metodología de precipitación alcalina .....	25
2.2.17.	Diagrama de Pourbaix .....	26
2.2.18.	Bicarbonato de Sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ) .....	28
2.2.19.	Diseño factorial $3^k$ .....	29
2.2.20.	Cinética en los procesos de intercambio catiónico .....	30
2.2.21.	Energía de activación .....	30
2.2.22.	Eyring.....	32
2.2.23.	Tipos de modelos cinéticos en el intercambio catiónico .....	33
Capítulo III	.....	38
Material	es y métodos.....	38
3.1.	Diseño Metodológico .....	38
3.1.1.	Tipo de la investigación.....	38
3.1.2.	Nivel de la investigación.....	38
3.1.3.	Diseño de la experimentación.....	39
3.1.4.	Método de la investigación .....	42
3.2.	Variables de la investigación .....	42
3.2.1.	Variables Independientes .....	42
3.2.2.	Variable Dependiente .....	42
3.3.	Materiales .....	42
3.3.1.	Equipos e instrumentos .....	42
3.3.2.	Reactivos.....	43
3.3.3.	Materiales de vidrio y otros .....	43
3.4.	Diagrama de Bloques del proceso de extracción de Cu y recuperación del EDTA.....	44
3.5.	Procedimiento .....	45
3.5.1.	Recolección de muestra .....	45
3.5.2.	Análisis mineralógico por fluorescencia de rayos X .....	46
3.6.	Preparación de soluciones y curva de calibración.....	46
3.6.1.	Preparación de sulfato de cobre .....	46
3.6.2.	Preparación de solución tampón .....	47
3.6.3.	Preparación de estándares y curva de calibración .....	47
3.7.	Lixiviación de cobre con EDTA en medio básico .....	48
3.8.	Sustitución catiónica .....	49
3.8.1.	Acondicionamiento de los lixiviados de cobre .....	49
3.8.2.	Preparación del sulfato de hierro .....	50
3.8.3.	Intercambio catiónico .....	50
3.9.	Precipitación.....	51
3.9.1.	Preparación del NaOH al 0.5 M.....	51
3.9.2.	Precipitación de metales Cobre y Hierro .....	51
3.10.	Evaluación de la Recuperación del EDTA.....	52
3.10.1.	Titulación del EDTA.....	52

Capítulo IV .....	54
Resultados y Discusión.....	54
4.1. Caracterización mineralógica mediante fluorescencia de rayos X portátil (XRF).....	54
4.2. Longitud de onda del Sulfato de Cobre.....	55
4.3. Curva de calibración del cobre.....	58
4.4. Proceso de lixiviación del sulfato de cobre.....	60
4.5. Pruebas experimentales del proceso de sustitución catiónica .....	65
4.6. Análisis estadístico del diseño factorial en el proceso de intercambio catiónico .....	74
4.6.1. Análisis de varianza ANOVA.....	75
4.6.2. Efecto de la temperatura en el proceso de extracción de cobre .....	79
4.6.3. Efecto de la concentración en el proceso de extracción de cobre.....	80
4.6.4. Análisis residual.....	82
4.6.5. Cálculo de la cinética de reacción del proceso de intercambio catiónico .....	84
4.6.6. Energía de activación.....	93
4.7. Precipitación selectiva.....	96
4.8. Recuperación de EDTA .....	99
4.8.1. Implicancias para la Recuperación Cuantitativa del EDTA .....	100
4.9. Balance de masa del proceso completo.....	101
4.9.1. Datos iniciales y cálculos base.....	103
4.9.2. Etapa 1: Lixiviación con EDTA .....	103
4.9.3. Etapa 2: Intercambio Catiónico .....	105
4.9.4. Etapa 2: Balance de Masa para la Precipitación de Hidróxidos .....	107
4.9.5. Balance de Materia del EDTA y Conclusión Conceptual .....	109
4.9.6. Eficiencia Global del Proceso.....	110
4.9.7. Ciclo de enriquecimiento del EDTA .....	111
Conclusiones.....	116
Recomendaciones .....	118
Bibliografía.....	119
Apéndices .....	130
ANEXO A .....	144

### Índice de tablas

Tabla 1: Constantes de estabilidad de los quelatos metálicos de EDTA .....	19
Tabla 2: Constantes de ácido y Pka de algunas sustancias .....	22
Tabla 3: Ecuaciones de primer, Pseudo- segundo orden, ecuación de Elovich y difusión intraparticular.....	33
Tabla 4: Ecuaciones de primer y Pseudo- segundo orden .....	36
Tabla 5: Valores Mínimos, Medios Y Máximos De La Variable Independiente: Niveles .....	39
Tabla 6: Matriz De Diseño A Escala Codificada.....	40
Tabla 7: Matriz de diseño a escala codificada y natural .....	41
Tabla 8: Condiciones experimentales de la lixiviación de cobre con EDTA	49
Tabla 9: Análisis cuantitativo (ley), por absorción atómica .....	54
Tabla 10: Curva de calibración .....	58
Tabla 11: Resultados de la lixiviación de minerales oxidados de Cu con EDTA en pH básico. ....	64
Tabla 12: Resultados de la sustitución catiónica con una relación de concentración de Fe:Cu 1:1 a 10°C .....	68
Tabla 13: Resultados de la sustitución catiónica con una relación de concentración de Fe:Cu 1:1 a 15°C .....	68
Tabla 14: Resultados de la sustitución catiónica con una relación de concentración de Fe:Cu 1:1 a 20°C .....	69
Tabla 15: Resultados de la sustitución catiónica con una relación de concentración de Fe:Cu 2:1 a 10°C .....	69
Tabla 16: Resultados de la sustitución catiónica con una relación de concentración de Fe:Cu 2:1 a 15°C .....	70
Tabla 17: Resultados de la sustitución catiónica con una relación de concentración de Fe:Cu 2:1 a 20°C .....	70
Tabla 18: Resultados de la sustitución catiónica con una relación de concentración de Fe:Cu 3:1 a 10°C .....	71
Tabla 19: Resultados de la sustitución catiónica con una relación de concentración de Fe:Cu 3:1 a 15°C .....	71
Tabla 20: Resultados de la sustitución catiónica con una relación de concentración de Fe:Cu 3:1 a 20°C .....	72
Tabla 21: Matriz de resultados y su respectiva codificación. ....	74
Tabla 22: Media y desviación estándar de la obtención de cobre en función de la relación Fe:Cu y la temperatura .....	75
Tabla 23: Estadísticas de la regresión.....	76
Tabla 24: Análisis de varianza.....	76
Tabla 25: Cinética de Pseudo-Primer Orden para el proceso de Intercambio Catiónico.....	86
Tabla 26: Cinética de Pseudo-Segundo Orden para el proceso de Intercambio Catiónico.....	86
Tabla 27: Cinética de Elovich para el proceso de Intercambio Catiónico...	87

Tabla 28: Cinética de Difusión Intraparticular para el proceso de Intercambio Catiónico.....	87
Tabla 29: Datos para el modelo cinético de pseudo segundo orden para relación de concentración Fe:Cu de 03:01 .....	88
Tabla 30: Comparación de porcentaje de extracción experimental vs teórico a una relación de concentración de Fe:Cu 3:1 a 20°C en el proceso de intercambio catiónico.....	91
Tabla 31: R2 para modelo cinético de Pseudo Segundo Orden.....	93
Tabla 32: Energía de activación para modelo cinético de Pseudo Segundo Orden .....	94
Tabla 33: Entalpía y entropía de activación para modelo cinético de Pseudo Segundo Orden .....	95
Tabla 34: Volumen gastado de NaOH (0.5 M) para precipitar Fe y Cu.....	99
Tabla 35: Balance final por procesos y sus eficiencias .....	115

## Índice de figuras

Figura 1: Estructura de Lewis del ion Etilendiaminotetraacetato(EDTA <sup>4-</sup> )	14
Figura 2: Distribución de especies del EDTA en función del pH .....	16
Figura 3: Comparación de constantes de estabilidad condicional de varios metal-EDTA complejos como una función del pH .....	18
Figura 4: Escala de pH.....	20
Figura 5: Diagrama Eh-pH para el cobre-agua-EDTA a 25°C a mayor concentración de EDTA. Actividad total del EDTA, {YTotal} =0.1M	
Actividad del cobre total disuelto {CuTotal} =10 <sup>-2</sup> .....	27
Figura 6: Diagrama de pourbaix para el cobre-agua.....	28
Figura 7: Diagrama de bloques del proceso de extracción de cobre.....	45
Figura 8: Barrido amplio espectrofotométrico para el cobre a diferentes concentraciones.....	56
Figura 9: Barrido específico espectrofotométrico para el cobre.....	57
Figura 10: Estándares para realizar la curva de calibración de CuSO <sub>4</sub> .....	59
Figura 11: Curva de calibración del CuSO <sub>4</sub> .....	60
Figura 12: Montaje experimental del proceso de lixiviación de cobre con EDTA .....	63
Figura 13: Gráfica del % de lixiviación de cobre VS tiempo .....	65
Figura 14: Montaje experimental del proceso de intercambio catiónico .....	73
Figura 15: Diagrama de Pareto .....	78
Figura 16: Efecto de la temperatura Vs % de extracción de Cu .....	80
Figura 17: Efecto de la concentración Vs % de extracción de Cu.....	81
Figura 18: Gráficas de residuos para R en el proceso de intercambio catiónico .....	83
Figura 19: Gráfica vs ajustes en el proceso de intercambio catiónico.....	83
Figura 20: Resultados de la extracción de cobre (intercambio catiónico) a diferentes concentraciones y temperatura VS tiempo.....	85
Figura 21: Modelo cinético de pseudo segundo orden relación 3:1 a 20 °C	90
Figura 22: Porcentaje de extracción de Cu experimental vs teórico para relación Fe:Cu 3:1 a 20 °C.....	92
Figura 23: Pretratamiento redox .....	97
Figura 24: Primera precipitación .....	97
Figura 25: Segunda precipitación .....	98
Figura 26: Diagrama de bloques del proceso de extracción de cobre y recuperación de EDTA, con balance de masa basado en datos experimentales. ....	102

### **Índice de apéndices**

Apéndice A: Regresión lineal de la curva de calibración para la lixiviación de cobre .....	131
Apéndice B: Modelo cinético de pseudo segundo orden para relación de concentración Fe:Cu de 01:01 .....	132
Apéndice C: Modelo cinético de pseudo segundo orden para relación de concentración Fe:Cu de 02:01 .....	136
Apéndice D: Modelo cinético de pseudo segundo orden para relación de concentración Fe:Cu de 03:01 .....	140

### Índice de anexos

Anexo A 1: Análisis difractómetro de rayos X Olympus Vanta portable XRF .....	144
Anexo A 2: CuSO <sub>4</sub> antes y después de ser sometido a la mufla .....	145
Anexo A 3: Uso de espectrofotómetros UV .....	146
Anexo A 4: Proceso de lixiviación .....	147
Anexo A 5: Proceso de Intercambio Catiónico .....	148
Anexo A 6: Precipitación de Hidróxidos .....	150

### Lista de acrónimos

ANOVA	: Análisis de Varianza
XRF	: Fluorescencia de Rayos X
$E_a$	: Energía de Activación
EDTA	: Ácido Etilendiaminotetraacético
$H_2SO_4$	: Ácido Sulfúrico
$k$	: Constante de velocidad de reacción
NaOH	: Hidróxido de Sodio
$NaHCO_3$	: Bicarbonato de Sodio
PLS	: Pregnant Leach Solution (Solución de Lixiviación Rica)
pH	: Potencial de Hidrógeno
$q_e$	: Capacidad de Equilibrio
$R^2$	: Coeficiente de Determinación
UV-Vis	: Espectrofotometría Ultravioleta-Visible



## Glosario de términos

1. **Minerales de cobre:** Conjunto de compuestos naturales que contienen cobre en su estructura química y que pueden explotarse para la obtención de este metal. Se dividen principalmente en minerales sulfurados (como calcopirita, bornita y calcosina) y minerales oxidados.
2. **Minerales oxidados de cobre:** Grupo de minerales secundarios formados por la oxidación de minerales sulfurados en la zona superficial de los yacimientos. Se caracterizan por su mayor solubilidad y facilidad de lixiviación en comparación con los sulfurados. Los más representativos son malaquita ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ), azurita ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ), crisocola ( $((\text{Cu},\text{Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ ), tenorita ( $\text{CuO}$ ), atacamita ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ) y brochantita ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ).
3. **Agente quelante:** Sustancia química capaz de formar complejos estables con iones metálicos mediante enlaces coordinados, favoreciendo su solubilización y extracción.
4. **Ecuación de Arrhenius:** Relación matemática que describe la dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura, permitiendo calcular la energía de activación.
5. **Intercambio catiónico:** Proceso químico en el cual un catión presente en una solución es reemplazado por otro catión de mayor afinidad hacia el agente quelante.
6. **Cinética de pseudo-segundo orden:** Modelo cinético que describe la velocidad de reacción considerando que la tasa depende del cuadrado de la concentración de los sitios activos disponibles.

7. **Complejo EDTA-Cu:** Compuesto formado por la unión del ion cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) con el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), altamente estable en soluciones acuosas.
8. **Constante de estabilidad:** Parámetro termodinámico que mide la fuerza de unión entre un ion metálico y un agente quelante en un complejo.
9. **Fluorescencia de rayos X (XRF):** Técnica analítica utilizada para identificar la composición elemental de una muestra mediante la emisión de radiación característica de cada elemento.
10. **EDTA (Etilendiaminotetraacético):** Agente quelante sintético ampliamente utilizado en química y biotecnología por su capacidad de formar complejos estables con metales.
11. **Energía de activación ( $E_a$ ):** Cantidad mínima de energía necesaria para que una reacción química ocurra; su signo y magnitud indican la naturaleza endotérmica o exotérmica del proceso.
12. **Ecuación de Eyring:** Modelo termodinámico que relaciona la velocidad de reacción con parámetros como entalpía y entropía de activación.
13. **Lixiviación:** Proceso hidrometalúrgico de extracción de metales a partir de minerales mediante disolución en un agente químico.
14. **pH:** Medida de la concentración de iones hidrógeno en una solución, que determina su carácter ácido o básico.
15. **Diagrama de Pourbaix:** Representación gráfica del potencial electroquímico (Eh) frente al pH, que permite predecir la estabilidad de especies metálicas en solución.
16. **Precipitación:** Método de separación de metales mediante la formación de hidróxidos insolubles al ajustar el pH con bases fuertes.

17.  **$q_e$  (Capacidad de equilibrio):** Cantidad máxima de metal extraído o adsorbido por unidad de masa de agente quelante en condiciones de equilibrio.
18.  **$R^2$  (Coeficiente de determinación):** Parámetro estadístico que mide el grado de ajuste de un modelo matemático a los datos experimentales; valores cercanos a 1 indican alta confiabilidad.
19. **Solubilidad:** Propiedad que describe la capacidad de una sustancia para disolverse en un solvente bajo condiciones específicas de temperatura y presión.
20. **UV-Vis (Espectrofotometría ultravioleta-visible):** Técnica analítica que mide la absorción de radiación electromagnética en el rango UV-visible, utilizada para cuantificar concentraciones de metales en solución.

## Resumen

El presente trabajo de investigación evalúa el proceso de extracción de cobre a partir de soluciones complejas de Edetato cúprico (EDTA-Cu), empleando intercambio catiónico como mecanismo principal. Para ello, se establecieron las mejores condiciones de operación mediante el análisis de la relación molar entre hierro y cobre (Fe:Cu) y la variación de temperatura. Se observó que una relación 3:1 y una temperatura constante de 20 °C permitieron alcanzar una eficiencia mayor de extracción del 78.3%, valor determinado por espectrofotometría UV-Vis a una longitud de onda de 735 nm.

La cinética del proceso se describió satisfactoriamente con un modelo de pseudo-segundo orden. El análisis termodinámico mediante los modelos de Arrhenius y Eyring reveló un mecanismo exotérmico, con una energía de activación de  $-61.91 \text{ kJ/mol}$  y un incremento en la entropía del sistema ( $\Delta S \approx 0.26 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ).

Posteriormente, se aplicó una precipitación alcalina secuencial para separar los hidróxidos de hierro y cobre. El licor resultante presentó un color azul intenso, indicativo de la presencia de complejos residuales de EDTA- Cu en solución. El balance de masa estimó que el 57% del EDTA inicial permaneció complejoado con el cobre remanente, por lo que no fue posible recuperarlo en forma libre para su reutilización.

La eficiencia global del proceso, desde el mineral hasta el hidróxido de cobre precipitado, fue del 30.25%. Al aplicar un segundo ciclo de intercambio catiónico sobre el licor madre, esta eficiencia aumentó al 51.1%, demostrando que etapas múltiples pueden mejorar la recuperación del metal, aunque persiste la limitante en la recuperación del agente quelante.

**Palabras clave:** EDTA, Extracción, Intercambio catiónico, Solubilidad.

### Abstract

The present research work evaluates the copper extraction process from complex solutions of cupric edetate (EDTA-Cu), employing cation exchange as the main mechanism. To this end, the optimal operating conditions were established through analysis of the molar ratio between iron and copper (Fe:Cu) and temperature variation. It was observed that a 3:1 ratio and a constant temperature of 20 °C allowed achieving a higher extraction efficiency of 78.3%, a value determined by UV-Vis spectrophotometry at a wavelength of 735 nm.

The kinetics of the process were satisfactorily described by a pseudo-second-order model. Thermodynamic analysis using the Arrhenius and Eyring models revealed an exothermic mechanism, with an activation energy of  $-61.91$  kJ/mol and an increase in system entropy ( $\Delta S \approx 0.26$  J/mol·K).

Subsequently, sequential alkaline precipitation was applied to separate iron and copper hydroxides. The resulting liquor exhibited an intense blue color, indicative of the presence of residual EDTA-Cu complexes in solution. The mass balance estimated that 57% of the initial EDTA remained complexed with the residual copper, making it impossible to recover it in free form for reuse.

The overall efficiency of the process, from the mineral to the precipitated copper hydroxide, was 30.25%. By applying a second cation exchange cycle to the mother liquor, this efficiency increased to 51.1%, demonstrating that multiple stages can improve metal recovery, although the limitation in recovering the chelating agent persists.

**Keywords:** EDTA, Extraction, Cation exchange, Solubility.

## Capítulo I

### 1.1. Introducción

El Perú es el segundo mayor productor a nivel mundial de cobre, que tuvo un crecimiento del 3% a octubre del 2025, según el boletín estadístico minero del MINEM (Boletín estadístico minero, 2025), teniendo en cuenta que la lixiviación de cobre se realiza con  $H_2SO_4$  como agente lixivante, siendo el mismo poco amigable con el medio ambiente; por tal motivo se desea aplicar una solución de lixiviación que sea amigable con el medio ambiente. El presente trabajo de investigación se refiere a la “EXTRACCION DE COBRE A PARTIR DE UNA SOLUCION COMPLEJA DE EDETATO CUPRICO (EDTA-Cu)”, que tiene como característica principal extraer el cobre de una manera más amigable con el medio ambiente, haciendo uso del EDTA en el proceso de lixiviación, cuyos objetivos son lograr la extracción de cobre partiendo de una solución de Edetato cúprico en medio básico, así mismo determinar los valores óptimos de la concentración de EDTA y la temperatura en la extracción de cobre.

### 1.2. Planteamiento del problema

Uno de los problemas que enfrenta la industria minera y metalúrgica del Perú es la obtención de metales, por medio de procesos de extracción, bien conocidos como lixiviación para obtener cada vez más mayores porcentajes de rendimiento y que los procesos tengan un menor impacto ambiental. En torno a esta problemática y considerando que hay una alta dependencia de esta industria en el país y una cantidad importante de profesionales que se dedican a esta actividad, se plantea buscar un alternativa eficiente y sostenible para desarrollar la misma. De esta manera se puede señalar que en la

recopilación de información se revisó estudios y reseñas que detallen algunos de estos puntos, tal es el caso de algunas actividades académicas como lo señala uno de los analistas de mayor reputación en el mundo en la materia, que expresa que el cobre, es el bien de exportación más importante para el Perú, y estiman que va a entrar a un ciclo de precios altos por varios años, según Alberto Arispe, Gerente de Kallpa Securities, (2021) como resumen de su participación en el Congreso Internacional de Prospectores y Exploradores Mineros de Perú. Esto representa un referente importante para investigar temas íntimamente relacionados con la extracción de este metal, a fin de contribuir con la creación intelectual y la propuesta de posibles soluciones técnicas, factibles que se han probado en otros espacios y que han generado vías alternas a las ya conocidas.

La manera más extendida a nivel mundial de extracción de este mineral es el proceso de Lixiviación el cual es un proceso de carácter hidrometalúrgico, que consiste en la obtención de Cobre que se encuentra en minerales oxidados, los cuales son separados a través de la aplicación de una disolución de ácido sulfúrico y agua principalmente (Guiachetti Torres, 2011).

Los diferentes tipos de lixiviación que se utilizan para la extracción de metales oxidados encontrados en las diferentes minas son: in situ o por extracción por disolución, en pilas por percolación y por agitación. En este trabajo se hará referencia al primer tipo, extracción por disolución y la investigación de posibles vías alternas de uso de agentes lixiviantes distintos al ácido sulfúrico a los procesos convencionalmente establecidos. El ácido sulfúrico es el lixivante más utilizado en todas las operaciones de extracción sólido-líquido de cobre, por su alta eficiencia de lixiviación en menas acuíferas, siendo también altamente tóxico y que genera preocupaciones medioambientales, por esta razón la

industria del cobre se ve motivada a buscar soluciones para la lixiviación de cobre en minerales de baja ley con reactivos alternativos. Autores como Konishi H., Tomâsek J., Fuerstenau D., Bauer D. and Lindstrom R., Jia-Jun Ke, entre otros, citado por Carpio, (2019) vienen desarrollando a nivel de laboratorio otras tecnologías donde el agente lixivante es el ácido etilendiaminotetraacético disódico abreviado como EDTA, y sus sales, en vez de utilizar el convencional ácido sulfúrico, con la obtención del PLS (Pregnant Liquid Solution) en la que posteriormente se realiza una extracción líquido-líquido con el uso de solventes orgánicos, generalmente tipo oximas cetónicas y aldólicas, en la que se atrapa el cobre iónico, se enriquece la fase orgánica y por inmiscibilidad de los solventes, se extrae el cobre con una fase orgánica a la cual luego se le realiza una electrodeposición del cobre metálico.

Con la utilización de EDTA como lixivante, se reduciría el uso: de ácido sulfúrico, de compuestos orgánicos extractantes y solventes orgánicos como tetracloruro de carbono, cloroformo, hexano, benceno o cualquier otro, así entonces los costos se reducirán también, se minimizará el impacto ambiental por el uso de estos agentes químicos. Además, con esta propuesta se podrá reutilizar el EDTA en otro proceso de extracción, por tanto, es un aumento de sus beneficios en los procesos de extracción de cobre metálico.

Se encuentra en la literatura, trabajos acerca de los procesos de reducción de la contaminación, optimización y reducción de costos en el proceso de lixiviación. Estos se basan en el uso de agentes lixiviantes de naturaleza química y bioquímica que sean más amigables con el medio ambiente (Repetto, 2018); así como, el uso de compuestos propuestos como el EDTA sódico (Bustamante, 2016; Carpio, 2019).



Del trabajo de Di Palma et al, (2003) se basa el proceso de recuperación del EDTA en medio básico y del trabajo de Carpio (2019) se toman las referencias importantes para evaluar los factores que influyen en la cinética del proceso de lixiviación con EDTA en medio básico.

### **1.3. Formulación del problema**

#### ***1.3.1. Problema general***

- ¿Cuál es el porcentaje de extracción de cobre que puede obtenerse a partir de una solución compleja de EDTA-Cu en medio básico bajo condiciones controladas de temperatura y relación molar Fe:Cu?

#### ***1.3.2. Problemas específicos***

- ¿Qué relación molar Fe:Cu y qué temperatura permiten alcanzar el mayor porcentaje de extracción de cobre mediante intercambio catiónico?
- ¿Qué modelo cinético describe mejor la reacción de intercambio catiónico entre EDTA-Cu y  $\text{Fe}^{3+}$ , y cuáles son sus parámetros cinéticos y termodinámicos?
- ¿Cuál es la concentración molar de EDTA recuperado tras la precipitación?

### **1.4. Objetivos de la investigación**

#### ***1.4.1. Objetivo general***

- Determinar el mayor porcentaje de extracción de cobre a partir de una solución compleja de EDTA-Cu en medio básico, bajo condiciones controladas de temperatura y relación molar Fe:Cu.

#### **1.4.2. Objetivos específicos**

- Determinar los valores adecuados de relación de concentración Fe:Cu y temperatura que favorecen el intercambio catiónico en el proceso de extracción de cobre.
- Determinar y analizar la cinética de reacción del intercambio catiónico entre EDTA-Cu y  $\text{Fe}^{3+}$ , identificando el modelo cinético que mejor describe el proceso y calculando sus parámetros cinéticos ( $k$ ) y termodinámicos ( $E_a$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) mediante los modelos de Arrhenius y Eyring.
- Determinar el porcentaje de recuperación del EDTA disódico después del proceso de extracción de cobre, mediante precipitación selectiva de hidróxidos metálicos.

### **1.5. Hipótesis de la investigación**

#### **1.5.1. Hipótesis general**

- Se puede extraer cobre en porcentajes significativos a partir de una solución compleja de EDTA-Cu en medio básico, mediante un proceso de intercambio catiónico, bajo condiciones controladas de temperatura y relación molar.

#### **1.5.2. Hipótesis específica**

- La relación molar Fe:Cu y la temperatura influyen significativamente en el porcentaje de extracción de cobre, alcanzando valores superiores al 70%.
- La reacción de intercambio catiónico entre EDTA-Cu y  $\text{Fe}^{3+}$  se ajusta mejor a un modelo cinético de pseudo-segundo orden, con parámetros cuantificables de velocidad, energía de activación y entalpía de activación.

- El EDTA puede recuperarse del proceso de extracción de cobre mediante la precipitación selectiva de hidróxidos metálicos.

## **1.6. Justificación de la investigación**

### **1.6.1. Económica**

El presente trabajo de investigación busca aportar una alternativa eficiente y sostenible para la extracción de cobre mediante el uso de EDTA en medio básico. Este proceso permitirá reducir costos asociados a reactivos tradicionales y mejorar la recuperación del metal, generando un beneficio económico tanto para operaciones a pequeña escala como para proyectos industriales. Asimismo, la posibilidad de recuperar y reutilizar el EDTA disminuye el gasto en insumos químicos, lo que se traduce en una mayor rentabilidad y competitividad en el sector minero-metalúrgico.

### **1.6.2. Ambiental**

La propuesta metodológica contribuye a la reducción de impactos ambientales derivados de la minería, ya que el uso de EDTA como agente lixivante evita el uso excesivo de reactivos altamente contaminantes. Además, la recuperación del EDTA y la precipitación controlada del cobre permiten minimizar la generación de residuos peligrosos y disminuir la contaminación de suelos y aguas. De esta manera, el proceso se alinea con los principios de economía circular y gestión responsable de recursos, favoreciendo prácticas más limpias y sostenibles en la industria extractiva.

### ***1.6.3. Social***

El desarrollo de alternativas menos contaminantes para la obtención de cobre tiene un impacto positivo en las comunidades cercanas a las zonas mineras, al reducir riesgos de exposición a contaminantes y mejorar la calidad ambiental de su entorno. Asimismo, la implementación de procesos más sostenibles fortalece la aceptación social de la actividad minera, generando confianza y promoviendo relaciones más equilibradas entre empresas, comunidades y autoridades. A largo plazo, este tipo de investigaciones contribuye a la formación de profesionales comprometidos con la innovación responsable y con el bienestar colectivo.

## Capítulo II

### Marco Teórico

#### 2.1. Antecedentes de la investigación

Carpio, (2019), **Evaluación Cinética del proceso de lixiviación de minerales oxidados de cobre en presencia de Etilendiaminotetraacetato disódico en medio básico**. Se evaluó la cinética de lixiviación del mineral oxidado de cobre (II) del cerro Azoquini-Puno en presencia de solución de EDTA como agente lixivante con  $\text{NaHCO}_3$  e  $\text{NaOH}$  como reguladores de pH siendo la variable más importante la temperatura, donde se encuentra 2 etapas muy notorias, siendo la primera etapa muy rápida dándose en los primeros 10 min con una fracción  $\alpha \leq 0.63$ , la segunda etapa es la que gobierna el proceso por difusión a través de la capa del producto, se concluye que un 82.63% de cobre extraído en un tiempo de 120 min a una temperatura de  $75^\circ\text{C}$ , con una energía de activación  $E_a = 138.713 \text{ KJ/mol}$  es su mejor experiencia, mientras que a  $25^\circ\text{C}$  se obtuvo un 48.49% en el mismo tiempo; lo cual indica que el proceso cinético tiene lugar por reacción de superficie. Recomienda realizar una optimización del proceso, recuperar el cobre y reciclar el EDTA para próximos trabajos de lixiviación.

Bustamante, (2016), con su trabajo titulado **Lixiviación de Cobre con EDTA en minerales oxidados de Cobre de la compañía minera Tintaya Antapaccay**, realizó una investigación sobre el proceso de lixiviación de Cobre en medio básico utilizando EDTA con Bicarbonato de Sodio y pH ajustado con  $\text{NaOH}$ , a diferentes valores de concentración de EDTA, pH, tiempo de agitación de la muestra y diferentes temperaturas. Se concluye

que los resultados de concentración de EDTA 0,2 mol/L, pH de 12, tiempo de agitación de 180 min y temperaturas de 30°C son las condiciones más aceptables con una extracción del 74.24% de Cobre de las muestras de la compañía señalada.

Pociecha & Lestan, (2012), **Recycling of EDTA solution after soil washing of Pb, Zn, Cd and As contaminated soil.** Se usaron muestras de suelos contaminados con plomo, zinc, cadmio y arsénico luego se hizo un lavado con una solución de EDTA el cual fue reciclado posteriormente mediante un proceso de acidificación con HCl al 37% ajustando el pH entre los valores de 1 y 2, después de agitar la solución durante 2 horas precipitó el EDTA, luego se sometió a un secado a 60°C hasta un peso constante en donde se logra hacer un bucle cerrado para la reutilización del EDTA. Se concluyo que la acidificación de la solución de lavado de suelo usada solo produce una precipitación parcial de EDTA. El porcentaje de EDTA precipitado disminuyó de forma estadísticamente significativa con el pH de la solución de lavado tratada. A pH 1, se recuperó de la solución hasta el 50 % de la concentración inicial de EDTA.

Zeng, Sauve, Allen, & Hendershot, (2005), **Recycling EDTA solutions used to remediate metal-polluted soils.** Se recicló el EDTA que fue usado en la remediación de suelos contaminados con cadmio, cobre, plomo y zinc usando el sulfuro de sodio y el hidróxido de calcio para precipitar los metales, se concluyó que el zinc no es afectado por el sulfuro de sodio así que se requirió el uso de hidróxido de calcio, de esta se pudo reciclar el Ca-EDTA cuya principal ventaja es la preservación de la materia orgánica del suelo. Los sulfuros e hidróxidos metálicos precipitados contienen una alta concentración de metales y pueden tratarse convenientemente para su disposición final o recuperación de metales. Un

mayor número de ciclos de lavado resulta en una mayor eficiencia de extracción de metales de suelos contaminados y una mínima pérdida de EDTA, lo que indica el potencial del sulfuro para recuperar el EDTA y reducir el costo de esta técnica de remediación para suelos contaminados.

Di Palma et al., (2003), **Recovery of EDTA and metal precipitation from soil flushing solutions.** Realizaron pruebas en dos muestras de suelos contaminados artificialmente con cobre y plomo respectivamente, los cuales fueron extraídos con una solución acuosa de EDTA disódico. La recuperación del EDTA se logró en dos etapas primero se realizó un tratamiento de evaporación inicial que condujo a reducir el volumen de la solución seguidamente se usaron dos diferentes técnicas de extracción, una para el plomo y otra para el cobre. La técnica de extracción para el cobre se realizó mediante la acidificación de la solución usando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para bajar el pH hasta un rango  $< 3$ , luego se añadió iones de hierro como sulfato ferroso para que ocurriera la sustitución catiónica liberando así el Cobre de la solución compleja de EDTA-Cu, la solución fue agitada por un periodo de 2 horas para asegurar la completa reacción, posteriormente se agregó  $\text{Na}(\text{OH})$  el cual hizo precipitar el cobre bajo condiciones alcalinas el cobre precipitó en un pH igual a 12. Se concluyó que la recuperación de EDTA de la solución extraída se logró en dos etapas: una evaporación inicial para reducir el volumen en aproximadamente un 75 %, seguida de la acidificación de la solución residual de evaporación y la filtración, para recuperar más del 93 % del EDTA utilizado. Este EDTA fue apto para su reutilización en el proceso tras su transformación en sal de sodio mediante la adición de un agente alcalino.

## **2.2. Bases teóricas**

### **2.2.1. *Cobre***

El cobre es un metal rojizo con un brillo metálico. Después de la plata tiene la mejor conductividad eléctrica entre los metales. Gracias a su alta conductividad del calor, resistencia a la corrosión y buena formalidad, han hecho que el metal sea adecuado para una amplia variedad de aplicaciones (Enghag, 2004, p. 140).

Según Enghag (2004) el cobre se puede encontrar como metal nativo, como minerales de óxido tales como la malaquita, cuprita y azurita, y como minerales de sulfuro como la calcopirita y calcocita (p. 143).

Algunos de los minerales de óxido de cobre se pueden reducir directamente al metal calentándolo con coque, pero la mayor parte de la producción proviene de minerales de sulfuro que contienen hierro, y requieren un tratamiento más complicado (Greenwood & Earnshaw, 1997, p. 1174).

Los minerales de óxido generalmente se tratan mediante procesos hidrometalúrgicos. Después de la concentración se lixivian con ácido sulfúrico (Enghag, 2004, p. 157).

### **2.2.2. *Lixiviación de cobre***

La lixiviación de minerales oxidados de cobre es un proceso hidrometalúrgico ampliamente utilizado para la disolución de especies como malaquita, azurita, crisocola y cuprita, que presentan mayor solubilidad frente a agentes lixiviantes en comparación con



los minerales sulfurados. Este método consiste en la aplicación de soluciones acuosas, tradicionalmente de ácido sulfúrico, que permiten obtener soluciones ricas en cobre (PLS). La eficiencia del proceso depende de factores como la concentración del agente lixivante, el pH, la temperatura y el tiempo de contacto, siendo los minerales oxidados más favorables para este tipo de extracción debido a su reactividad química (Valenzuela García, 2022).

### **2.2.3. *Agente quelante***

Según Isch Zambrano (2016), los agentes quelantes son usualmente empleados en sistemas que presentan iones metálicos multivalentes, estos agentes secuestrantes tienen la propiedad de poder asociarse a los iones de los metales formando, complejos estables, también se les llama agentes quelantes. Algunas fuentes citan que el nombre viene del término griego chele o khele que significa garra o pinza (pp. 23-24).

Los agentes quelantes como acetilacetona, catecol y EDTA regulan la formación de complejos metálicos, controlando la estabilidad de los materiales sintetizados (Alatriste Magaña, 2019).

Según Oilfield Glossary (2019), es una sustancia química que se utiliza para unir iones metálicos y así formar una estructura de anillo. Los agentes quelantes estabilizan o evitan la precipitación de compuestos dañinos. A medida que el ácido reacciona y el pH aumenta, se pueden precipitar productos de reacción como una masa gelatinosa insoluble. Los agentes quelantes evitan la precipitación al mantener los iones en forma soluble hasta que el fluido de tratamiento pueda fluir de regreso.

#### **2.2.4. Clases de agente quelante**

Los quelatos pueden ser naturales o artificiales. Entre los primeros tenemos las hemoglobinas que poseen en su grupo proteico, incluido el átomo de hierro, en la tetrametildivinildipropanoicoporfina. También en las clorofilas existen agentes quelantes porfirínicos: las feoporfirinas que fijan el magnesio. Un grupo especial de agentes quelantes artificiales o de síntesis son los denominados comercialmente complexotas. Son una serie de compuestos orgánicos poliaminocarboxílicos capaces de originar, principalmente, quelatos metálicos solubles con iones polivalentes alcalinotérreos. La denominación de complexona fue propuesta por Schwarzenbach, pero ya antes se conocían en Alemania con el nombre de trilonas y en Francia por celones. Los principales son: el trilón A o complexona I, que es la sal trisódica del ácido nitrilotriacético; el trilón B o complexona II, que es la sal tetrasódica del ácido etilendiaminotetracético o edta, y la complexona III, que es la sal disódica de este mismo ácido (Ruiz, 1959, pp. 8-9).

Así mismo, afirma que si se quiere eliminar un oligoelemento, le acompañarán los elementos normales con arreglo a la cantidad relativa y a la constante de estabilidad de cada uno; así por ejemplo, el EDTA no es específico para el plomo, pues capta otros iones que tienen una constante más alta, como el cobre, el níquel y especialmente el ión férrico (Ruiz, 1959, p. 9).

#### **2.2.5. Orden de quelación**

Cuando en un sistema hay más de un metal presente, se formará primero un quelato cuya constante de estabilidad sea más grande o, dicho de otra manera, el metal con dicha

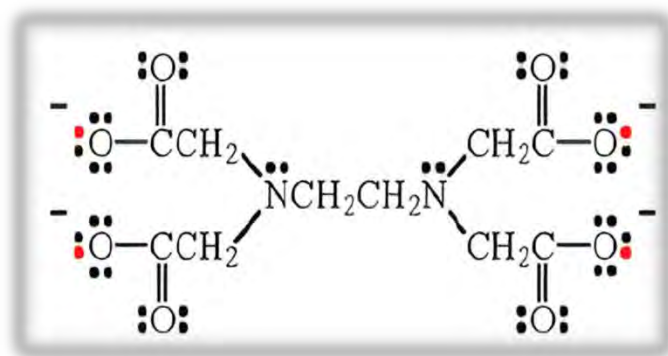
constante desplazará a los metales con una constante de estabilidad menor (Pérez Arbeláez, 1997).

### 2.2.6. Etilendiaminotetraacético (EDTA)

El EDTA fue patentado en Alemania en 1935 por F. Munz. La molécula es una diamina sustituida (Figura 1) que generalmente se comercializa como sus sales de sodio (Oviedo & Rodriguez , 2003).

**Figura 1:**

*Estructura de Lewis del ion Etilendiaminotetraacetato(EDTA<sup>4-</sup>)*



*Nota:* Obtenido de “Estructura de Lewis del ion Etilendiaminotetraacetato (EDTA<sup>4-</sup>)”, Carpio Ramos, 2019.

Según Segura et al. (1997), el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) es un ácido orgánico tetracarboxílico el cual es una sustancia utilizada como agente quelante, que es capaz de formar más de un enlace o grupo coordinado con un ion metálico, estos compuestos de coordinación quedan envueltos por la molécula del quelante que actúa

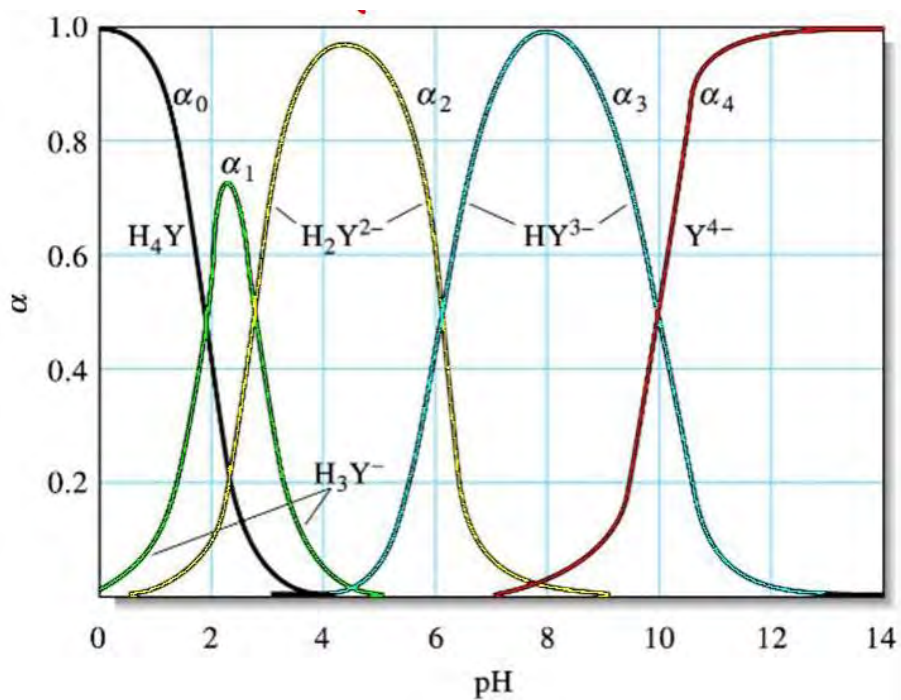
como una pinza. El resultado de la unión entre el quelante y el ion metálico se denominan quelatos.

El EDTA por la flexibilidad de su molécula y su disposición de átomos y grupos químicos actúa como agente quelante llegando a coordinarse octaédricamente con iones metálicos mediante el establecimiento de seis grupos coordinados, por lo cual es llamado un agente quelante hexadentado (Segura et al.,1997, p. 91).

La figura 2 muestra la distribución fraccional de las especies del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) en función del pH, representadas como  $\alpha_0$  ( $H_4Y$ ),  $\alpha_1$  ( $H_3Y^-$ ),  $\alpha_2$  ( $H_2Y^{2-}$ ),  $\alpha_3$  ( $HY^{3-}$ ) y  $\alpha_4$  ( $Y^{4-}$ ). Este comportamiento ácido-base es característico de sistemas polipróticos, donde la disociación ocurre de manera escalonada conforme aumenta el pH. El gráfico permite identificar el predominio de cada especie en distintos rangos de pH, siendo especialmente relevante para comprender la forma activa del EDTA en procesos de complejación metálica como la lixiviación de cobre.

**Figura 2:**

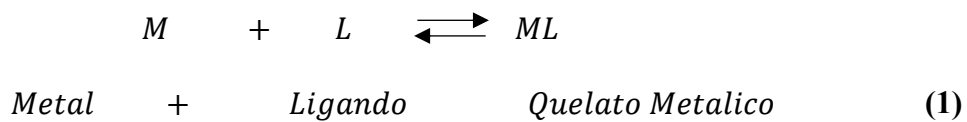
*Distribución de especies del EDTA en función del pH*



*Nota:* obtenido de “Composición de soluciones de EDTA en función al pH”. Carpio Ramos, 2019.

### 2.2.7. Constantes de estabilidad

La formación de un quelato es una reacción de equilibrio reversible:



De la misma manera, la remoción del quelato por precipitación o cualquier otro medio la desplazara a la derecha. La constante de estabilidad  $K$  cuantifica este equilibrio y se define como el cociente entre la concentración del complejo formado y el producto de las concentraciones de los reactivos en equilibrio, también es una expresión de la relación entre el ion metálico quelatado y el ion metálico libre (Pérez Arbeláez, 1997, p. 4).

Las ecuaciones usadas para determinar las constantes de estabilidad son las siguientes:

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (2)$$

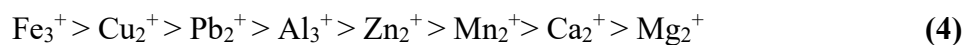
Dado que los valores de  $K$  para complejos metálicos con agentes quelantes como el EDTA suelen ser muy elevados, es frecuente expresarlos en forma logarítmica:

$$\log K = \log \left( \frac{[ML]}{[M][L]} \right) \quad (3)$$

Pérez Arbeláez, (1997) presenta una expresión aparentemente simplificada,  $\log K = \log \left( \frac{[ML]}{[M]} \right)$ , la cual sería válida únicamente bajo la condición de que la concentración de ligando libre  $[L]$  permanezca constante, como ocurre cuando se trabaja con un exceso significativo del agente quelante.

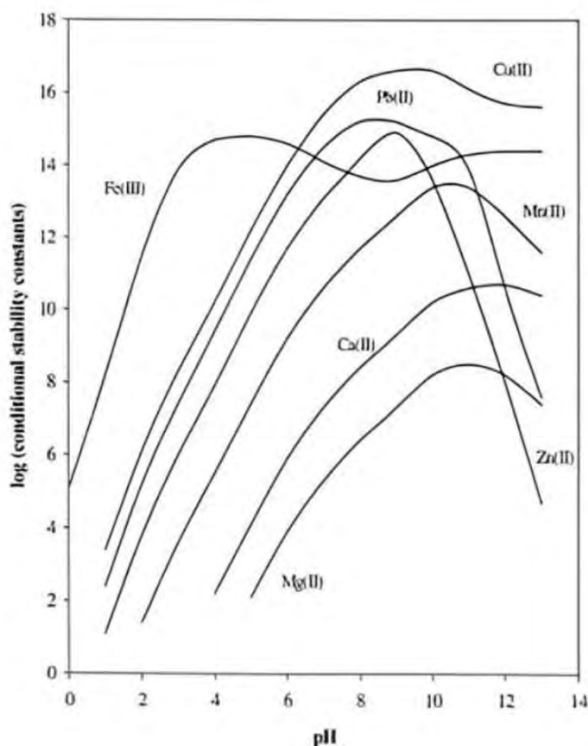
Kim & Ong (1999) mencionan que la estabilidad relativa de un complejo metal-EDTA en presencia de otros metales, se puede predecir en base a las constantes de estabilidad, el pH de la solución, la concentración de los metales y EDTA. En la Figura 3

se puede observar la comparación de constantes de estabilidad condicional de varios complejos metal-EDTA como una función del pH, en condiciones de pH bajo inferior a 3, la tendencia de los complejos metal-EDTA a formar, se puede suponer que sigue la siguiente secuencia:



**Figura 3:**

*Comparación de constantes de estabilidad condicional de varios metal-EDTA complejos como una función del pH*



*Nota:* Obtenido de “Recycling of lead-contaminated EDTA wastewater” Kim, C., & Ong, S.-K. (1999).. *Journal of Hazardous Materials*, B(69), 273-286.

La tabla 1 muestra las constantes de estabilidad de los quelatos metálicos de EDTA, en la cual se puede ver que el Fe es más estable que el Cu, logrando así la sustitución catiónica.

**Tabla 1:**

*Constantes de estabilidad de los quelatos metálicos de EDTA*

Ion metálico	Log K	Ion metálico	Log K
Na <sup>+</sup>	1.7	Cu <sup>2+</sup>	18.8
Mg <sup>2+</sup>	8.64	Zn <sup>2+</sup>	16.5
Ca <sup>2+</sup>	10.6	Al <sup>3+</sup>	16.1
Mn <sup>2+</sup>	14	Fe <sup>3+</sup>	25.1
Fe <sup>2+</sup>	14.3	Pb <sup>2+</sup>	18

*Nota:* Obtenido de "Evaluación Cinética del proceso de lixiviación de minerales oxidados de cobre en presencia de etilendiamintetracetato disódico en medio básico", Carpio Ramos, 2019.

### 2.2.8. *pH*

El término pH fue introducido en 1909, por el químico danés Sorensen quien lo definió como el logaritmo negativo de la concentración del ion hidrógeno.

$$pH = -\log[H^+] \quad (5)$$

Los valores de pH bajos corresponden a concentraciones altas de H<sup>+</sup> y los valores de pH altos corresponden a concentraciones bajas de H<sup>+</sup>. Los ácidos son donadores de protones y las bases son aceptadoras de protones (Murray et al., 2009, p. 9).

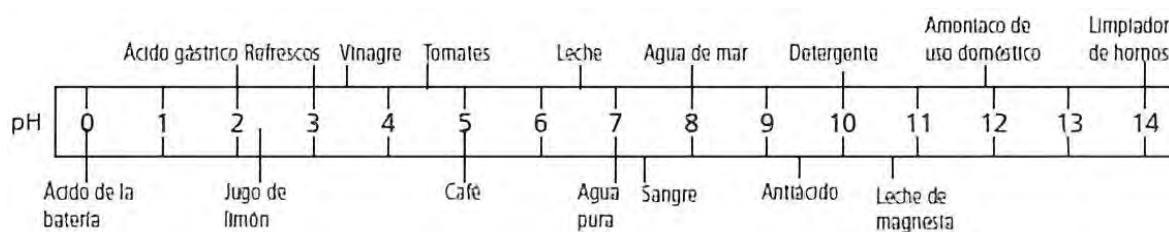


### 2.2.9. La escala de pH

Phillips et al. (2009) menciona que la escala del pH se divide en tres regiones. Las soluciones con un pH menor a 7 son ácidas y las soluciones con un pH mayor a 7 son básicas, si una solución tiene un pH exactamente igual a 7, se dice que la solución es neutra (p. 502). La figura 4 muestra algunos compuestos domésticos y sus rasgos aproximados de pH respectivamente.

**Figura 4:**

*Escala de pH*



*Nota:* Obtenido de “*Química. Conceptos y aplicaciones*”, Phillips et al. , 2009, (tercera ed.). (M. d. Ramirez Medeles, & R. Zugazagoitia Herranz, Trads.) Mc Graw Hill.

### 2.2.10. Constante de ácido y $PK_a$

Yurkanis Bruice (2008), menciona que cuando un ácido fuerte se disuelve en agua, la mayoría de sus moléculas se disocian, es decir se rompen y forman iones, por lo tanto, el equilibrio se desplaza a la derecha, caso contrario cuando un ácido más débil se disuelve en el agua, muy pocas de sus moléculas se disocian por lo que favorece el equilibrio a los reactivos, desplazándose así hacia la izquierda (p. 45).

El grado con el que se disocia un ácido  $[HA]$  se indica con la constante de equilibrio  $K_{eq}$ , por lo que el grado con el que se disocia un ácido  $[HA]$ , es la llamada constante de disociación del ácido ( $K_a$ ).

$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = K_{eq}[H_2O] \quad (6)$$

Donde:

$K_{eq}$  = Constante de equilibrio de la reacción global, incluyendo el agua como reactivo.

$[H_3O^+]$  = Concentración molar del ion hidronio, producto de la disociación del ácido.

$[A^-]$  = Concentración molar de la base conjugada del ácido.

$[HA]$  = Concentración molar del ácido no disociado.

$[H_2O]$  = Concentración del agua, que en soluciones diluidas se considera constante.

La constante de disociación del ácido es la constante de equilibrio multiplicada por la concentración molar del agua (55.5 M), cuanto mayor sea la constante de disociación, más fuerte será el ácido. Se suele indicar la fuerza de un ácido por su valor de  $pK_a$  y no por el valor de  $K_a$ . La tabla 2 muestra el valor de algunas constantes de ácido y sus respectivos  $Pka$ .

$$pK_a = -\log K_a \quad (7)$$

**Tabla 2:**

*Constantes de ácido y Pka de algunas sustancias*

Acido	Base conjugada	Ka	Pka
HCO <sup>3-</sup>	CO <sup>2-</sup>	4.8x10 <sup>-11</sup>	10.32
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	CH <sub>3</sub> CO <sup>2-</sup>	1.8x10 <sup>-5</sup>	4.74
HSO <sup>4-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.2x10 <sup>-2</sup>	1.92

*Nota:* Obtenido de Kotz et al, 2011; adaptado en “Evaluación Cinética del proceso de lixiviación de minerales oxidados de cobre en presencia de etilendiamintetracetato disódico en medio básico”, Carpio Ramos, 2019.

### **2.2.11. Soluciones buffer – amortiguadoras**

Las soluciones amortiguadoras o buffer son aquellas que se oponen a los cambios de pH, cuando se les adicionan ácidos o álcalis (hidróxidos), su acción se basa principalmente en la absorción de hidrogeniones (H<sup>+</sup>) ó iones hidroxilo (OH<sup>-</sup>) (Granados Moreno, 2014).

Consiste en una mezcla de un ácido débil y su base conjugada, o una base débil y su ácido conjugado a concentraciones o relaciones predeterminadas (Christian, 2010, p. 234). La ecuación de Henderson-Hasselbalch es útil para calcular el pH de una solución de un ácido débil que contiene su sal. Se puede escribir una forma general para un ácido débil HA que se ioniza a su sal, A<sup>-</sup> y H<sup>+</sup> (Christian, 2010, p. 234).

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (8)$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[base\ conjugada]}{[ácido]} \quad (9)$$

Conocida como la ecuación de Henderson- Hasselbalch, que proviene de la expresión de la constante de equilibrio, siendo válida sin que importe el origen de la base conjugada (Chang, 2002).

### **2.2.12. Solubilidad**

La solubilidad es la capacidad de una sustancia para disolverse en otra, la cual puede estar expresada en moles por litro, gramos por litro o en porcentaje de producto, el efecto de la temperatura solo afecta a los solutos sólidos y gaseosos, para los solutos líquidos nos existe alguna alteración, solo hasta que sean miscibles entre sí (Matthew Mendez et al, 2023).

La constante del producto de solubilidad se conoce como  $K_{ps}$ , que es producto de las concentraciones molares de los iones constituyentes, cada una elevada a la potencia de su coeficiente estequiométrico en la ecuación de equilibrio (Chang, 2002). El valor de  $K_{ps}$  indica la solubilidad de un compuesto iónico, esto quiere decir, que mientras menor sea su valor menos soluble es el compuesto.

### **2.2.13. Intercambio catiónico**

La determinación de cationes intercambiables (CE) y la capacidad de intercambio catiónico (CIC) se considera con la evaluación de sales solubles (SS) en extracto de saturación (Bower (C.A.) et al, 1952).

El intercambio catiónico es un proceso en el que un catión en solución es desplazado por otro con mayor afinidad por un ligando o sitio de coordinación. Aunque tradicionalmente se estudia en sistemas sólido-líquido (como resinas o arcillas), también puede ocurrir entre especies completamente disueltas, siempre que exista una diferencia significativa en la estabilidad de los complejos formados (Atuesta Rengifo, 1974).

En este estudio, el ion  $\text{Fe}^{3+}$  desplaza al  $\text{Cu}^{2+}$  del complejo Cu-EDTA, liberando  $\text{Cu}^{2+}$  libre en solución y formando Fe-EDTA. Este proceso depende del equilibrio de estabilidad de los complejos metálicos, el pH del medio y la relación molar entre los cationes. La dirección del equilibrio depende de las constantes de estabilidad de los complejos involucrados y de la concentración relativa de los cationes (Atuesta Rengifo, 1974).

#### ***2.2.14. Precipitación***

Por precipitación química se entiende al proceso mediante el cual se forma un sólido (precipitado) en una solución líquida como resultado de una reacción química. Este sólido, que es insoluble o poco soluble en el solvente, se separa de la fase líquida y se deposita en el fondo del recipiente o permanece suspendido como partículas finas (Instituto Europeo de Química, Física y Biología, 2023).

#### ***2.2.15. Precipitación de hidróxidos metálicos***

Se trata principalmente de la eliminación de metales pesados: cadmio, cobre, cromo, níquel, zinc, hierro, que se encuentran, especialmente, en los vertidos de talleres de

tratamiento de superficies. Estos metales tienen la propiedad común, siempre que se encuentren en estado de iones y no de complejos, de precipitar en forma de hidróxidos o incluso de hidrocarbonatos, en una zona de pH característica de cada uno de ellos. De forma general, puede decirse que, si el pH del medio en el que tiene lugar la reacción se fija entre 8,5 y 9,5 la solubilidad de estos metales permanece dentro de unos límites tolerables (Degrèmont, p. 8).

Es la técnica más utilizada en los procesos industriales ya que es relativamente sencilla de operar, económica y selectiva, aunque su mantenimiento si es costoso debido a la alta generación de lodos (Caviedes et al., 2015, p. 78).

#### ***2.2.16. Revisión de la metodología de precipitación alcalina***

La precipitación química de metales es un proceso ampliamente utilizado para separar iones metálicos disueltos en solución acuosa mediante la formación de compuestos insolubles. Este fenómeno ocurre cuando la solubilidad del producto de reacción se excede, generando una fase sólida que puede separarse por sedimentación o filtración (Lewis, 2017, pp. 107,108).

Comúnmente se utiliza un reactivo alcalino para poder aumentar el pH de la solución y así disminuir la solubilidad del metal y por ende inducir la precipitación. La precipitación alcalina es un proceso automático y controlado por una solución de pH básico. Al aumentar el valor del pH con una solución común alcalina como NaOH,  $\text{Ca(OH)}_2$ , el hidróxido metálico correspondiente se vuelve insoluble y se precipita en la solución (Padilla Stevenel, 2005, pp. 20-21).

### **2.2.17. Diagrama de Pourbaix**

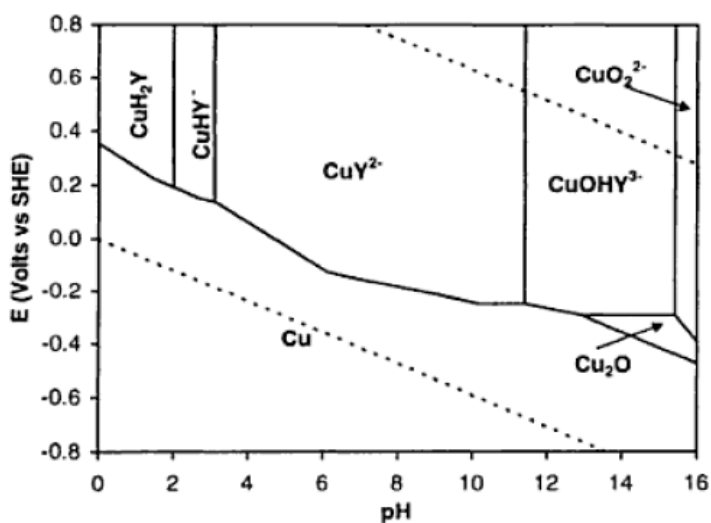
Los diagramas potencial-pH, también conocidos como diagramas de Pourbaix, son representaciones gráficas de la estabilidad de un metal y sus productos de corrosión en función del potencial y el pH (acidez o alcalinidad) de la solución acuosa. Tales diagramas se construyen a partir de cálculos termodinámicos basados en la ecuación de Nernst y los datos de solubilidad de diversos compuestos metálicos y muestran tres zonas bien definidas: una zona de inmunidad, donde el metal permanece en forma metálica; una zona de corrosión, donde el metal pasa a una forma iónica; y una zona pasiva donde el metal forma capas de productos con el Oxígeno y el Hidrógeno, que podrían inhibir el proceso corrosivo. Tales diagramas pueden ser utilizados para predecir la dirección espontánea de reacciones, estimar la estabilidad y la composición de los productos de corrosión y predecir los cambios ambientales que eviten o reduzcan la corrosión. Es importante destacar las limitaciones en el uso de estos diagramas, los cuales representan solo condiciones de equilibrio y por lo tanto no predicen la velocidad de una reacción (Hernández , 2012, p. 298).

Las figuras 5 y 6, permiten identificar las áreas de estabilidad termodinámica, donde se forman o disuelven las sustancias relacionadas al elemento de interés; en este caso los sistemas Cu-agua-EDTA, Cu-agua, respectivamente.

**Figura 5:**

*Diagrama Eh-pH para el cobre-agua-EDTA a 25°C a mayor concentración de EDTA.*

*Actividad total del EDTA,  $\{Y_{Total}\} = 0.1M$  Actividad del cobre total disuelto  $\{Cu_{Total}\} = 10^{-2}$*

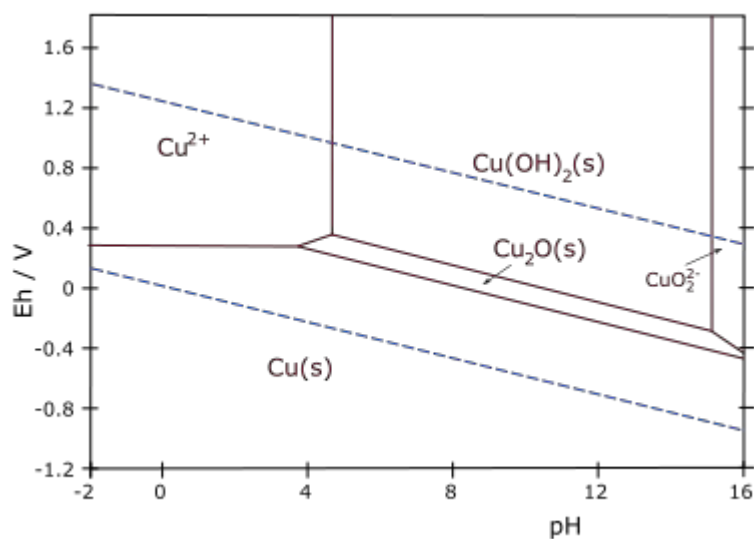


Nota: Obtenido de “Diagrama Eh-pH para el cobre-agua-EDTA a 25°C a mayor concentración de EDTA. Actividad total del EDTA,  $\{Y_{Total}\} = 0.1M$  Actividad del cobre total disuelto  $\{Cu_{Total}\} = 10^{-2}$ ” (Carpio Ramos, 2019)



**Figura 6:**

*Diagrama de pourbaix para el cobre-agua*



*Nota:* Extraído de “Diagrama de Pourbaix para el sistema cobre – oxígeno -hidrógeno”

(Hernandez, 2012) y (<https://qaqc2000.blogspot.com/2019/01/>)

### **2.2.18. Bicarbonato de Sodio ( $\text{NaHCO}_3$ )**

El bicarbonato de Sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ), también conocido como bicarbonato sódico, hidrogeno carbonato de sodio, carbonato de sodio monohidratado, carbonato disódico monohidratado, sal disódica monohidratada del ácido carbónico cuya fórmula química es  $\text{NaHCO}_3$  (Ramirez & Romero, 2011, p. 25).

Según Ramirez Landaverde & Romero Velasquez (2011) el bicarbonato de sodio es un compuesto sólido cristalino de color blanco muy soluble en agua, con un ligero sabor alcalino, estable al aire seco, pero se descompone al aire húmedo (p. 26). Se encuentra

como mineral en la naturaleza o se puede producir artificialmente debido a la capacidad del bicarbonato de sodio de aumentar el  $\text{CO}_2$ , con una masa molar de 84 g/mol, pH aproximado de 11.5, solubilidad en agua de 10.3g/100g, la alcalinidad del compuesto aumenta cuando la solución lleva tiempo preparada, se agita o se calienta. Lo descomponen los ácidos débiles que forman la sal del ácido y liberan anhídrido carbónico (Ramirez Landaverde & Romero Velasquez, 2011, pp. 26,27).

En el contexto de este trabajo de tesis, el bicarbonato de sodio se empleará como componente regulador dentro del sistema experimental, aprovechando su función como buffer para estabilizar el medio y controlar las variaciones de pH que puedan afectar la cinética y el equilibrio de las reacciones estudiadas. De esta manera, su inclusión asegura condiciones reproducibles y confiables, fundamentales para la interpretación rigurosa de los resultados.

#### **2.2.19. *Diseño factorial $3^k$***

El diseño factorial  $3^k$  es una extensión de los diseños factoriales completos, en los cuales cada factor se estudia en tres niveles distintos (generalmente bajo, medio y alto). Según Montgomery (2017), este tipo de diseño permite evaluar de manera simultánea los efectos principales y las interacciones entre factores, proporcionando una visión más completa del sistema experimental. A diferencia de los diseños  $2^k$ , que solo consideran dos niveles por factor, el  $3^k$  incorpora un nivel intermedio que resulta especialmente útil en procesos químicos e industriales donde las condiciones no son estrictamente binarias.

Montgomery (2017) enfatiza que los diseños factoriales  $3^k$  son fundamentales para la optimización de procesos, ya que permiten identificar no solo el efecto individual de cada variable, sino también las posibles sinergias o antagonismos entre ellas. Además, este enfoque facilita el desarrollo de modelos matemáticos más precisos, capaces de describir el comportamiento del sistema bajo diferentes combinaciones de factores. En el ámbito de la ingeniería química, su aplicación es clave para mejorar la eficiencia de procesos de extracción, síntesis y control de calidad, al ofrecer una metodología sistemática y estadísticamente robusta para la experimentación.

#### ***2.2.20. Cinética en los procesos de intercambio catiónico***

Smith, (1991) menciona que la cinética es el estudio de la velocidad y del mecanismo por medio de los cuales una especie química se transforma en otra, cuyo objetivo es obtener la ecuación de velocidad satisfactoria para lo cual es necesario conocer el mecanismo de la reacción. Según Donalson & Wren (2015), la velocidad de una reacción se define como la tasa de disminución con el tiempo de la concentración de reactivo debido a la reacción química.

#### ***2.2.21. Energía de activación***

La constante de velocidad de reacción específica ( $k$ ) no es verdaderamente constante, es más bien independiente de las concentraciones de las especies que intervienen en la reacción (Fogler, 2001, p. 97), mayormente depende de la temperatura, sin embargo, también puede depender de otras variables que son relevantes (Smith, 1991, p. 70).

La relación entre la velocidad de reacción específica (k) con respecto a la temperatura obedece a la ecuación de Arrhenius (Fogler, 2001).

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (10)$$

Donde:

A = factor pre exponencial o factor de frecuencia

E = energía de activación, J/mol o cal/mol

R = constante de los gases (8.314J/mol. K)

T = temperatura absoluta, K

Smith (1991) menciona que la ecuación de Arrhenius no proporciona base para discernir el valor E; así también indica que la energía de activación debe ser superior al calor de la reacción total, para un caso endotérmico y que la energía de activación de la reacción inversa es inferior a la de la reacción directa; en cambio para una reacción exotérmica es lo contrario. Dado que los valores de velocidad suelen aumentar con la variación de la temperatura, la energía de activación es positiva. Es así que de la ecuación de Arrhenius se puede obtener un valor numérico de E graficando los datos experimentales de k a diferentes temperaturas, su forma logarítmica sería:

$$\ln k = -\frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + \ln A \quad (11)$$

Por lo tanto, al realizar una gráfica de  $\ln k$  en función de  $1/T$ , produce una pendiente igual a  $-E/R$ , a esta grafica se le conoce como la curva de Arrhenius la cual debe tener una línea recta cuya pendiente es proporcional a la energía de activación, así como lo indican (Fogler, 2001; Smith, 1991).

### 2.2.22. Eyring

El modelo cinético propuesto por Henry Eyring en 1935, también conocido como teoría del estado de transición, permite describir la velocidad de reacción desde un enfoque termodinámico, a diferencia de la ecuación de Arrhenius, que es empírica, la ecuación de Eyring se basa en la formación de un complejo activado en equilibrio con los reactivos antes de formar los productos (Laidler, 1987). Este modelo establece que la constante de velocidad ( $k$ ) depende de la temperatura, la entalpía de activación y la entropía de activación, según la siguiente ecuación:

$$k = B e^{\Delta S/R} e^{\Delta H/RT} \quad (12)$$

Donde:

$k$  = constante de velocidad de reacción

$T$  = temperatura absoluta ( $K^\circ$ )

$B$  = es la constante de Boltzmann ( $1.3806 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ )

$h$  = constante de Planck ( $6.6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ )

$R$  = es la constante de los gases ( $8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ )

$\Delta H$  = entalpía de activación  $\text{J/mol}$

$\Delta S$  = entropía de activación  $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$

La representación gráfica de  $\ln(k/T)$  frente a  $(1/T)$  proporciona una línea recta cuya pendiente es  $-\Delta H^R$  y cuya ordenada al origen está relacionada con  $\Delta S^R$ . Este modelo permite interpretar cómo afecta la temperatura a la velocidad de reacción a través de parámetros termodinámicos (Atkins & De Paula, 2010, p. 848).

### 2.2.23. Tipos de modelos cinéticos en el intercambio catiónico

Se puede trabajar basándonos en modelos de cinética de adsorción ya que ambos comparten principios básicos relacionados con la interacción entre especies químicas y transferencia de masa. La tabla 3 muestra la ecuación de diferentes modelos cinéticos que se usará en el trabajo de investigación.

**Tabla 3:**

*Ecuaciones de primer, Pseudo- segundo orden, ecuación de Elovich y difusión intraparticular*

Modelo cinético	Ecuación	Parámetros
Pseudo-primer orden	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	$q_t$ es la capacidad de adsorción en equilibrio (mmol/g), $k_1$ es la constante de pseudo primer orden (min <sup>-1</sup> )
Pseudo-segundo orden	$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{(k_2 q_e^2)}\right) + (t/q_e)}$	$k_2$ es la constante de pseudo segundo orden (g/mmol.min), $q_e$ es la capacidad de adsorción en equilibrio (mmol/g)
Ecuación de Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	$\alpha$ es la constante de la ecuación de Elovich (mmol/gmin), $\beta$ es el exponente en la ecuación de Elovich (g/mmol)
Difusión Intraparticular	$q_t = k\sqrt{t}$	$k$ es la constante de difusión

*Nota.* Adaptado de *Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico*, por Tecno Lógicas, 2015.

[http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0123-77992015000100010](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0123-77992015000100010)

**2.2.22.1. Modelo de cinética de pseudo-primer orden.** La ecuación matemática de cinética de primer orden se basa en la suposición de que a cada ion metálico se le asigna un sitio de adsorción del material absorbente como lo menciona Tejada Tovar et al. (2012), en términos de velocidad de reacción es: (Barrantes Enriquez, 2017)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (13)$$

Integrando la ecuación y dando condiciones de entorno a  $t=0$ ,  $q_t=0$  y  $T=t$ ,  $q_t=q_t$  se tiene:

$$\int_0^{q_t} \frac{dq_t}{(q_e - q_t)} = k_1 \int_0^t dt \quad (14)$$

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (15)$$

$$v_1 = k_1 \cdot q_e \quad (16)$$

Donde:

$q_t$ : corresponde a la capacidad de adsorción en el tiempo  $t$  (mg/g)

$q_e$ : representa la capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g)

$t$ : tiempo (min)

$k_1$ : tasa constante del modelo de adsorción (1/min)

**2.2.22.2. Modelo de cinética de pseudo segundo orden.** Fue creado por Ho y McKay en 1990. El cual supone que el adsorbato se adsorbe en dos lugares activos de la biomasa, como señala “se ha utilizado para describir la adsorción de adsorbato que ese encuentra en solución acuosa” Valenzuela Chanatasig (2020), como se citó en Simonin, 2016). De la misma manera Barrantes Enriquez (2017) menciona que, desde este momento, un mayor número de estudios ha evidenciado una adecuada correspondencia entre los datos experimentales y este modelo, mostrando coeficientes de correlación más altos que de los otros modelos probados. Siendo esta la situación, la fórmula de la velocidad de la cinética de adsorción se presenta de la siguiente manera: (Valenzuela Chanatasig, 2020).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (17)$$

Integrando y utilizando las condiciones de contorno a  $t=0$ ,  $q_t=0$  y  $t=t$ ,  $q_t=q_t$  se obtiene:

$$\int_0^{q_t} (q_e - q_t)^{-2} dq_t = k_2 \int_0^t dt \quad (18)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (19)$$

$$v_2 = k_2 \cdot q_e^2 \quad (20)$$

Donde:

$q_e$ = representa la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g).

$q_t$ = corresponde a la capacidad de adsorción en el tiempo  $t$  (mg/g).

$t$ = tiempo (min).

$k_2$ = es la constante de velocidad para la adsorción de pseudo segundo orden (g/mg.h).

En la tabla 4 se muestra las ecuaciones de Pseudo-primer orden y Pseudo-segundo orden en su forma diferencial e integral



**Tabla 4:***Ecuaciones de primer y Pseudo- segundo orden*

Modelo cinético	Ecuación diferencial	Ecuación integral
Ecuación de Pseudo- primer orden	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_s - q_t)^2$ <p>donde q es la cantidad del contaminante adsorbida en el biosorbente en el tiempo t, k<sub>1</sub> es la tasa constante de legergren de biosorción de pseudo-primer orden; v<sub>1</sub> es la tasa inicial de biosorción (Legergren, 1898)</p>	$\log(q_s - q_t) = \log q_s - \frac{k_1}{2.303} t$ $v_1 = k_1 \cdot q_s$
Ecuación de Pseudo- segundo orden	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_s - q_t)$ <p>donde k<sub>2</sub> es la tasa constante de biosorción de pseudo-segundo orden; v<sub>2</sub> es la tasa inicial de biosorción (Ho y Mc Kay, 1999)</p>	$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot q_s^2} + \frac{t}{q_s}}$ $v_2 = k_2 \cdot q_s^2$

*Nota.* Adaptado de Cinética de adsorción del Mn<sup>2+</sup> de las aguas residuales de la mina lunar de oro mediante el uso de residuos orgánicos generados de las actividades acuícolas, por Universidad Nacional del Altiplano, 2017.

<https://www.repositorio.unap.edu.pe/handle/20.500.14082/11358>

### 2.2.22.3. Modelo difusión intra partícula. El mecanismo de difusión

intrapartícula en el interior de los poros de las partículas del adsorbente está basado en el transporte del soluto a través de lo que es la estructura interna de los poros y la difusión del mismo sólido, lo que se puede traducir a que la estructura se considere homogénea (Tejada Tovar et al, 2012). Además, menciona que la velocidad inicial es directamente proporcional a la concentración del soluto, siendo su ecuación la siguiente:

$$q_t = k \cdot \sqrt{t} \quad (21)$$

Donde:

$k$  = constante de velocidad de difusión intrapartícula ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$ )

$q_t$  = Cantidad del metal absorbido en el tiempo ( $\text{mg/g}$ )

$t$  = tiempo ( $\text{min}$ )

**2.2.22.4. Modelo de Elovich.** El modelo de Elovich se usa en procesos de quimioadsorción ya que cumple un amplio rango de adsorción lenta, se suele usar en sistemas cuales tiene una superficie de adsorción heterogénea (Chun Wai et al, 2000), es por ello que exhiben diferentes energías de activación (Tejada Tovar et al, 2012; Valenzuela Chanatasig, 2020). La ecuación es la siguiente:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (22)$$

Y su forma integrada es:

$$q_t = \frac{l}{\beta} \ln \alpha \beta + \frac{l}{\beta} \ln(t + t_0) \quad (23)$$

Donde:

$\alpha$  = velocidad inicial de adsorción ( $\text{mmol/g min}$ ).

$\beta$  = grado de cobertura de la superficie y  $E_a$  implicada en quimio sorción ( $\text{g/mmol}$ ).

$t$  = tiempo de reacción o adsorción transcurrido ( $\text{min}$ ).

$t_0$  = tiempo inicial ( $\text{min}$ ).

## Capítulo III

### Materiales y métodos

#### 3.1. Diseño Metodológico

##### 3.1.1. *Tipo de la investigación*

La presente investigación se clasifica como básica-tecnológica, dado que se desarrolló a nivel de laboratorio con el propósito de generar y ampliar conocimientos científicos sobre los procesos de lixiviación en medio básico utilizando EDTA. Las pruebas experimentales se llevaron a cabo en el laboratorio de hidrocarburos de la Facultad de Procesos de la Escuela Profesional de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco. El estudio se orienta principalmente a comprender los fundamentos teóricos y experimentales que explican la obtención de cobre bajo estas condiciones, aportando modelos y evidencias que enriquecen la base conceptual de la ingeniería química. Más que buscar una aplicación inmediata en la industria, el trabajo se centra en fortalecer los principios tecnológicos y metodológicos que servirán como referencia para futuras investigaciones y desarrollos aplicados.

##### 3.1.2. *Nivel de la investigación*

El nivel de la investigación es correlacional, porque se evaluará la relación entre las variables independientes y la variable dependiente.

### 3.1.3. *Diseño de la experimentación*

El diseño es de tipo factorial experimental, se utilizó un diseño factorial  $3^k$  con 2 factores y cada uno cuenta con 3 niveles, es decir este cuenta con dos factores A y B, los cuales tienen tres niveles cada uno, -1, 0,1, haciendo un total de 9 combinaciones posibles con una réplica completa de este experimento se realizó un total de 18 pruebas experimentales.

En la tabla 5 se muestran los valores de los niveles bajo, medio y alto son (-1, 0, +1) de manera codificada, tanto para A como para B, que son los factores en donde: A es la relación de concentración molar de Fe:Cu (1:1, 2:1 y 3:1), empleando como fuente de hierro el sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ); y B es temperatura de la solución compleja (10, 15 y 20 °C) respectivamente.

**Tabla 5:**

*Valores Mínimos, Medios Y Máximos De La Variable Independiente: Niveles*

<b>Factores</b>	<b>Bajo</b>	<b>Medio</b>	<b>Alto</b>
<b>A</b>	-1	0	+1
<b>B</b>	-1	0	+1

*Nota:* donde A: relación de concentración de Fe:Cu y B: temperatura de la solución compleja

La tabla 6 resume el diseño experimental de  $3^k$  de la investigación con 9 experimentos en escala codificada.

**Tabla 6:**

*Matriz De Diseño A Escala Codificada*

N°	Escala codificada		% obtención
	A	B	cobre
1	-1	-1	-
2	-1	0	-
3	-1	1	-
4	0	-1	-
5	0	0	-
6	0	1	-
7	1	-1	-
8	1	0	-
9	1	1	-

En la tabla 7 se muestra la matriz codificada y natural del diseño experimental de  $3^k$  de la investigación con 9 experimentos, sin repeticiones.

**Tabla 7:***Matriz de diseño a escala codificada y natural*

N°	Escala codificada		Escala natural		%
	A	B	Fe:Cu	T° (°C)	obtención cobre
1	-1	-1	01:01	10	-
2	-1	0	01:01	15	-
3	-1	1	01:01	20	-
4	0	-1	02:01	10	-
5	0	0	02:01	15	-
6	0	1	02:01	20	-
7	1	-1	03:01	10	-
8	1	0	03:01	15	-
9	1	1	03:01	20	-

Esto permitió evaluar la extracción del Cobre porque se logró obtener Cu a partir de una muestra de solución compleja de EDTA-Cu, manipulando las variables independientes y el efecto que tendrá sobre la variable dependiente.

Se determinó el porcentaje de recuperación de cobre resultado de la lixiviación, considerando como variables la variación de la concentración en la relación Fe:Cu y la temperatura en función del tiempo. Para el análisis de los datos obtenidos se empleó el software Minitab Statistical 19, lo que permitió evaluar de manera sistemática los efectos de dichos factores sobre el proceso.

#### **3.1.4. Método de la investigación**

El método de la investigación es cuantitativo debido, a que las variables de interés son cuantificadas; es decir, se midieron a través de los recursos tecnológicos disponibles para la investigación.

### **3.2. Variables de la investigación**

#### **3.2.1. Variables Independientes**

- Relación de concentración molar de Fe:Cu.
- Temperatura de la solución compleja.

#### **3.2.2. Variable Dependiente**

- Porcentaje de obtención de Cobre.

### **3.3. Materiales**

#### **3.3.1. Equipos e instrumentos**

- Espectrofotómetro UV-VIS GENESYS™ 10, THERMO.
- Espectrofotómetro UV-VIS EVOLUTION 300 THERMO.
- pH-metro Metrohm modelo 913 pH meter.
- Balanza analítica OHAUS PRseries.
- Agitador mecánico RSLab modelo RSLAB-3C.
- Reactor batch isotérmico (2 L) KGW ISOTHERM.
- Baño isotérmico AMETEK Brookfield - TC-102.
- Termómetro digital Boeco Germany.

- Analizador de fluorescencia de rayos X Olympus Vanta portable XRF.

### 3.3.2. *Reactivos*

- EDTA-Na<sub>2</sub> sólido al 99% grado reactivo.
- CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O.
- FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O.
- NaOH sólido en pelles al 80% grado reactivo.
- NaHCO<sub>3</sub> sólido al 99% grado reactivo.
- Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> al 0.1M grado analítico.
- C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub> (murexida) grado analítico.
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 1M, con una pureza del 98 % (p/p).
- HCl al 0.1N, con una pureza del 37 % p/p.
- Agua destilada.

### 3.3.3. *Materiales de vidrio y otros*

- Matraces aforados de 100 ml.
- Crisol.
- Bagueta.
- Embudos.
- Beacker (vasos de precipitado) de 150 ml, 250 ml y 500 ml.
- Fiolas de 25 ml, 100 ml y 250ml.
- Balones aforados de 200 ml y 500 ml.



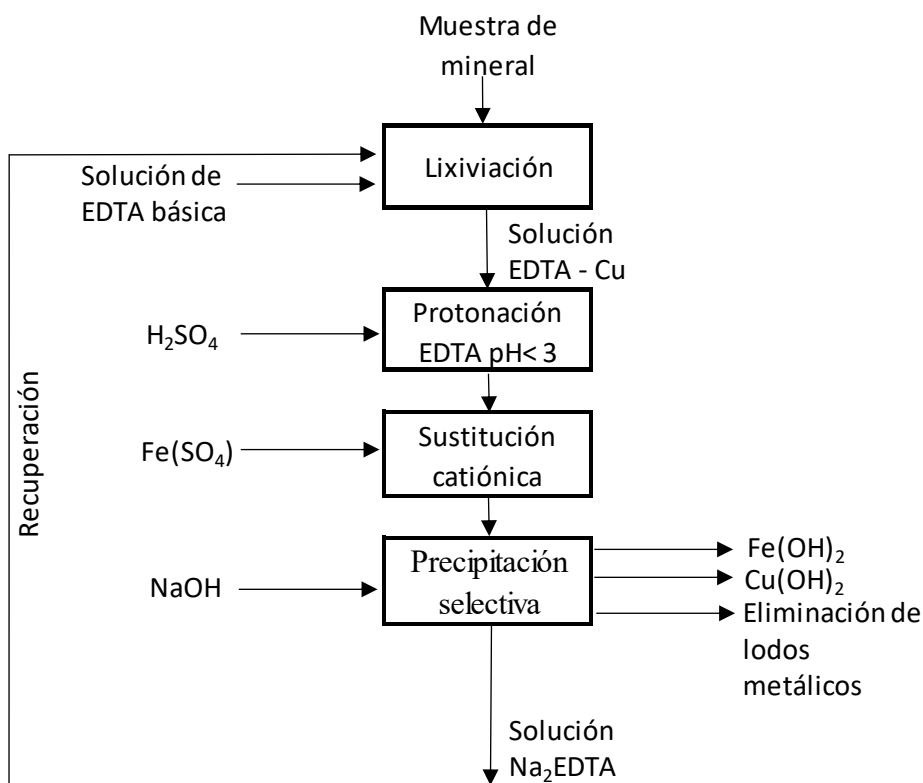
- Pipetas volumétricas de 1 ml, 2 ml y 5 ml.
- Probetas graduadas de 25 ml, 50 ml y 100 ml.
- Micro espátula.
- Luna de reloj.
- Magnetos de agitación.
- Termómetros de mercurio.
- Cubetas para espectrofotómetro.

### **3.4. Diagrama de Bloques del proceso de extracción de Cu y recuperación del EDTA**

La figura 7 muestra el diagrama de bloques del proceso de extracción de cobre iniciando con la muestra de mineral, la cual se lixivio con una solución de EDTA básica, resultando así la solución de EDTA-Cu, la cual fue sometida a protonación mediante ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), ajustando el pH por debajo de 3. Posteriormente, se realizó una sustitución catiónica utilizando sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ), seguida de una precipitación selectiva con hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ), lo que permitió eliminar los hidróxidos metálicos formados, como  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  y  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Finalmente, se obtuvo una solución de  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ , la cual fue recuperada y reutilizada en el proceso.

**Figura 7:**

*Diagrama de bloques del proceso de extracción de cobre.*



*Nota:* elaboración tomando como referencia el estudio de Di Palma et al. (2003).

### 3.5. Procedimiento

#### 3.5.1. Recolección de muestra

La muestra de mineral utilizada fue obtenida de la comunidad de Taypitunga, distrito de Layo, provincia de Canas, región del Cusco. Dichas muestras fueron proporcionadas por los compañeros de la Escuela Profesional de Ingeniería Metalurgia, quienes previamente realizaron la tesis titulada “ESTUDIO CINÉTICO DEL PROCESO

DE LIXIVIACIÓN CON EDTA DE MINERALES DE COBRE DE LA ZONA DE TAYPITUNGA–CANAS–CUSCO”. Este trabajo previo se desarrolló en el Laboratorio de Hidrocarburos de la Escuela Profesional de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería de Procesos, donde se trabajó con minerales oxidados de cobre que pasaron por las operaciones de chancado primario y secundario, molienda, pulverización y tamizado hasta obtener la granulometría de malla -200. En consecuencia, para el presente estudio, la muestra ya fue entregada en dicha condición granulométrica, tal como se describe en la tesis de Lazaro Mamani & Navarro Pacha (2021).

### ***3.5.2. Análisis mineralógico por fluorescencia de rayos X***

La caracterización química elemental del mineral de cabeza se realizó mediante un espectrómetro portátil de fluorescencia de rayos X (XRF, modelo Olympus Vanta), disponible en el laboratorio de Hidrocarburos de la Escuela Profesional de Ingeniería Química. Esta técnica proporcionó una determinación semicuantitativa de la composición elemental de la muestra sólida, identificando al cobre como el elemento de interés principal.

## **3.6. Preparación de soluciones y curva de calibración**

### ***3.6.1. Preparación de sulfato de cobre***

Así como la investigación de Carpio Ramos (2019); Lazaro Mamani & Navarro Pacha (2021), se preparó una solución de sulfato cúprico al 0.01 M en 100 ml, deshidratando previamente 30 g de sulfato de cobre pentahidratado que fue llevado a una mufla a 110 °C durante 24 horas, para así eliminar las moléculas de agua presente,

obteniéndose 21.3384 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , el cual se usó para la valoración de solución de EDTA, preparación de la solución madre y estándares para la curva patrón.

### **3.6.2. Preparación de solución tampón**

Según el diagrama de Pourbaix (figura 5) y por las constantes de estabilidad de complejo metálicos de EDTA en función al pH (figura 3), el pH de trabajo para la lixiviación fue entre 9.5 y 10 para lo cual se utilizó la ecuación de Hasselbach (ecuación 9), utilizando el  $K_a$  de  $4.8 \times 10^{-11}$  (tabla 2), ya que se debe usar el valor de  $pK_a$  más cercano al pH deseado, así como lo afirma Brown et al (2004), por lo que se usó la solución tampón  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ .

### **3.6.3. Preparación de estándares y curva de calibración**

Se preparó EDTA al 0.01 M como titulante para realizar la titulación, la cual se agregó en una bureta para determinar el gasto volumétrico, en un matraz de volumen de 100ml se preparó 50 ml de agua destilada, 2 ml de sulfato de cobre al 0.01 M, 0.75 ml de solución buffer a pH 10, ambos preparados previamente y una pizca de indicador murexida.

Para determinar el gasto volumétrico se observó el cambio de coloración del analito que en un inicio fue de color amarillo viró a lila por la adición del titulante, indicando así el final de la titulación. Así como lo demuestra Carpio Ramos (2019); Lazaro Mamani & Navarro Pacha (2021), la relación de EDTA:Cu es de 1:1, afirmando también que se obtuvo un gasto volumétrico de 2 ml de EDTA al 0.01 M con 2 ml de sulfato de cobre al

0.01M, pudiendo afirmar que 1 mol de EDTA reacciona con 1 mol de sulfato de cobre, siendo este resultado el valor de la concentración de la solución madre y la preparación de estándares para realizar la curva de calibración (Carpio Ramos, 2019).

Por lo cual se procedió preparando una solución madre al 0.01M de  $\text{CuSO}_4$  y de allí sacar alícuotas de 4, 8, 10, 12 y 16 ml aforarandolás en fioles de 25 ml, cada una con EDTA al 0.01M preparado previamente a pH 10 con  $\text{NaHCO}_3$  y NaOH; se realizó un barrido para poder determinar la longitud de onda de trabajo en el Espectrofotómetro UV-VIS GENESYS™ 10; seguidamente se procedió a leer en el espectrofotómetro la absorbancia de cada uno de los estándares para elaborar la curva de calibración, construyendo la curva de absorbancia vs concentración y así poder calcular la concentración en mol/L después de la lixiviación.

### **3.7. Lixiviación de cobre con EDTA en medio básico**

Como se mencionó la relación de Cu: EDTA fue de 1:1 corroborando lo que mencionó Carpio Ramos (2019), la lixiviación se realizó a las mejores condiciones obtenidas por Lazaro Mamani & Navarro Pacha (2021), las cuales fueron a 75 °C y concentración de EDTA de 0.1 M al igual que las pruebas de mejor significancia de Carpio Ramos (2019); para las cuales el volumen de lixiviación fue de 250 ml. Mencionar que la solución de EDTA a usar en la lixiviación se encuentra en pH básico debido al uso del buffer pH 10 de  $\text{NaHCO}_3$  y NaOH. La tabla 8 muestra las condiciones experimentales las condiciones de concentración, temperatura y tiempo empleadas en la metodología de lixiviación de cobre con EDTA.

**Tabla 8:***Condiciones experimentales de la lixiviación de cobre con EDTA*

EDTA (M)	Temperatura(°C)	Tiempo (min)
0.1	75	0
0.1	75	2
0.1	75	4
0.1	75	8
0.1	75	15
0.1	75	30
0.1	75	45
0.1	75	60
0.1	75	80
0.1	75	100
0.1	75	120

### 3.8. Sustitución catiónica

Para el proceso de sustitución o intercambio catiónico se adaptó la metodología propuesta por Di Palma et al. (2003); mediante la adición de sulfato de hierro para realizar la sustitución catiónica, llegar a la extracción de cobre y la recuperación del EDTA.

#### 3.8.1. Acondicionamiento de los lixiviados de cobre

Di Palma et al. (2003), menciona que la constante de estabilidad condicional de los complejos de EDTA-Cu a pH bajos (menores de 5) son menos estables que los complejos férricos, siguiendo la tendencia de formación de complejos de la figura 2: ( $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ ), por lo cual se bajó el pH de la solución EDTA-

Cu producto de la lixiviación con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 1M hasta llegar a pH menores de 3 para garantizar lo mencionado previamente. Además, que se trabajó a pH bajo para desestabilizar el complejo y sea más fácil que se realice el intercambio.

### **3.8.2. Preparación del sulfato de hierro**

Se prepararon tres soluciones de sulfato de hierro a diferentes concentraciones: la relación molar de Fe:Cu fue de 1:1, 2:1 y 3:1; la cual se determinó con la lectura de la concentración de cobre, después del proceso de lixiviación, esto para poder evaluar el porcentaje de obtención de cobre tras el intercambio catiónico.

### **3.8.3. Intercambio catiónico**

Ya que el Fe-EDTA es más estable a pH bajos, se usó Fe para realizar el intercambio catiónico para lo cual se procedió a analizar el lixiviado de cobre, leyendo su absorbancia para determinar la concentración a usar mediante la ecuación de la curva de calibración y preparar  $\text{FeSO}_4$  a diferentes relaciones de concentración molar de respecto a la concentración de Cu (1:1, 2:1 y 3:1); para así mezclar en las cantidades del lixiviado de Cu y el  $\text{FeSO}_4$  a 300 rpm de agitación constante a temperaturas de 10, 15 y 20°C para cada relación de Fe:Cu. Kim & Ong (1999), indica un tiempo de reacción de 2 horas es suficiente para realizar la sustitución férrica por lo cual se tomaron muestras de 2 ml cada cierto tiempo y aforándolas a 25 ml para su posterior lectura en el espectrofotómetro y así calcular la concentración en mol/l del Cu-EDTA que no reaccionó en la sustitución catiónica.

### **3.9. Precipitación**

#### **3.9.1. Preparación del NaOH al 0.5 M**

Fernandez Cristobal (2015) indica que es preferible usar CaO que NaOH debido a que el  $\text{Ca}^{2+}$  forma un quelato al mezclarse con EDTA, a diferencia del  $\text{Na}^+$  que forma un complejo con el EDTA; ya que al formar un quelato se fija de mejor manera el catión metálico al quelante debido a las uniones de coordinación, así también se pudo observar que la constante de estabilidad es más elevada para el  $\text{Ca}^{2+}$  que para el  $\text{Na}^+$ ; sin embargo, lo que se quiere en este estudio es poder recuperar el EDTA disódico para recircular en el proceso, para lo cual se necesitó que el EDTA obtenido al final del proceso sea un complejo, por lo cual se elige al NaOH como agente precipitante.

Se preparó una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 0.5 M mediante la dilución de 3.5 ml de una solución concentrada de NaOH al 40% (m/m), aforando posteriormente con agua destilada hasta un volumen final de 100 ml. La elección de esta molaridad respondió a la necesidad de mantener un control adecuado durante el proceso de precipitación selectiva.

#### **3.9.2. Precipitación de metales Cobre y Hierro**

Para lograr la precipitación selectiva de cobre a partir del sistema obtenido tras el intercambio catiónico entre el complejo EDTA–Cu y  $\text{FeSO}_4$ , se procedió de la siguiente manera: al extracto se le adicionó una solución de metabisulfito de sodio 0.1 M, manteniendo agitación constante durante 10 minutos a una temperatura de 25–30 °C, para reducir  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  para precipitar selectivamente.



Seguidamente, se adicionó hidróxido de sodio (NaOH) de manera controlada hasta alcanzar un pH de 4.5, punto en el cual se realizó la primera filtración. Luego, se continuó con la adición de NaOH hasta llegar a un pH de 6.5, manteniendo la temperatura en 60 °C, tras lo cual se efectuó una segunda filtración, obteniéndose precipitados de color azul característicos de las especies de cobre.

La incorporación de metabisulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) tuvo como finalidad actuar como agente reductor, favoreciendo la conversión de especies férricas ( $\text{Fe}^{3+}$ ) a ferrosas ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Este paso es importante porque el hierro en estado ferroso presenta mayor solubilidad y menor tendencia a coprecipitar con el cobre, lo que contribuye al control de la selectividad en la etapa de separación.

### **3.10. Evaluación de la Recuperación del EDTA**

Uno de los objetivos fue evaluar la posibilidad de recuperar el agente quelante EDTA desde el licor madre resultante de la precipitación del cobre, para determinar su potencial de reutilización en ciclos posteriores de lixiviación.

#### ***3.10.1. Titulación del EDTA***

Según Fernández Cristóbal (2015), antes de la reutilización del EDTA es necesario realizar una valoración de su disolución. Para ello, se aplicó nuevamente el método de titulación inicial utilizando murexida como indicador, con el fin de determinar el gasto volumétrico en comparación con la primera lixiviación, en la cual se estableció una relación EDTA:Cu de 1:1. Este procedimiento coincide con lo señalado por Carpio Ramos

(2019) y por Lázaro Mamani y Navarro Pacha (2021), quienes destacan la importancia de controlar la relación molar entre el agente quelante y el ion metálico para garantizar la eficiencia del proceso de extracción.

## Capítulo IV

### Resultados y Discusión

#### 4.1. Caracterización mineralógica mediante fluorescencia de rayos X portátil (XRF)

Con esta técnica se determinó que la concentración estimada es de 19.34 % en masa (193.4 g Cu/kg de mineral), valor que se estableció como la ley de cabeza inicial para el estudio. Con el fin de corroborar este resultado, se consideró la tesis previa realizada por los compañeros de la Escuela Profesional de Ingeniería Metalurgia, quienes facilitaron las muestras y reportaron una ley de cabeza de 13.62 % mediante absorción atómica, como se muestra en la tabla 9. La diferencia entre ambos valores se atribuye a las particularidades de cada técnica analítica: mientras la absorción atómica cuantifica el cobre soluble en la digestión química de la muestra, el XRF, permite identificar y cuantificar directamente las fases cristalinas presentes, proporcionando una estimación más representativa del contenido mineralógico real. En consecuencia, para el presente estudio se tomó como valor válido el obtenido por XRF (19.34 %), por reflejar con mayor precisión la composición mineralógica de la muestra. Estos resultados se muestran en el anexo A2.

**Tabla 9:**

*Análisis cuantitativo (ley), por absorción atómica*

Ley de Cabeza Cu %	Ley de Cu % soluble
13.62	11.60593

*Nota:* Valores obtenidos mediante espectrofotometría de absorción atómica, según lo reportado en la tesis de Lazaro Mamani & Navarro Pacha (2021), realizado en el

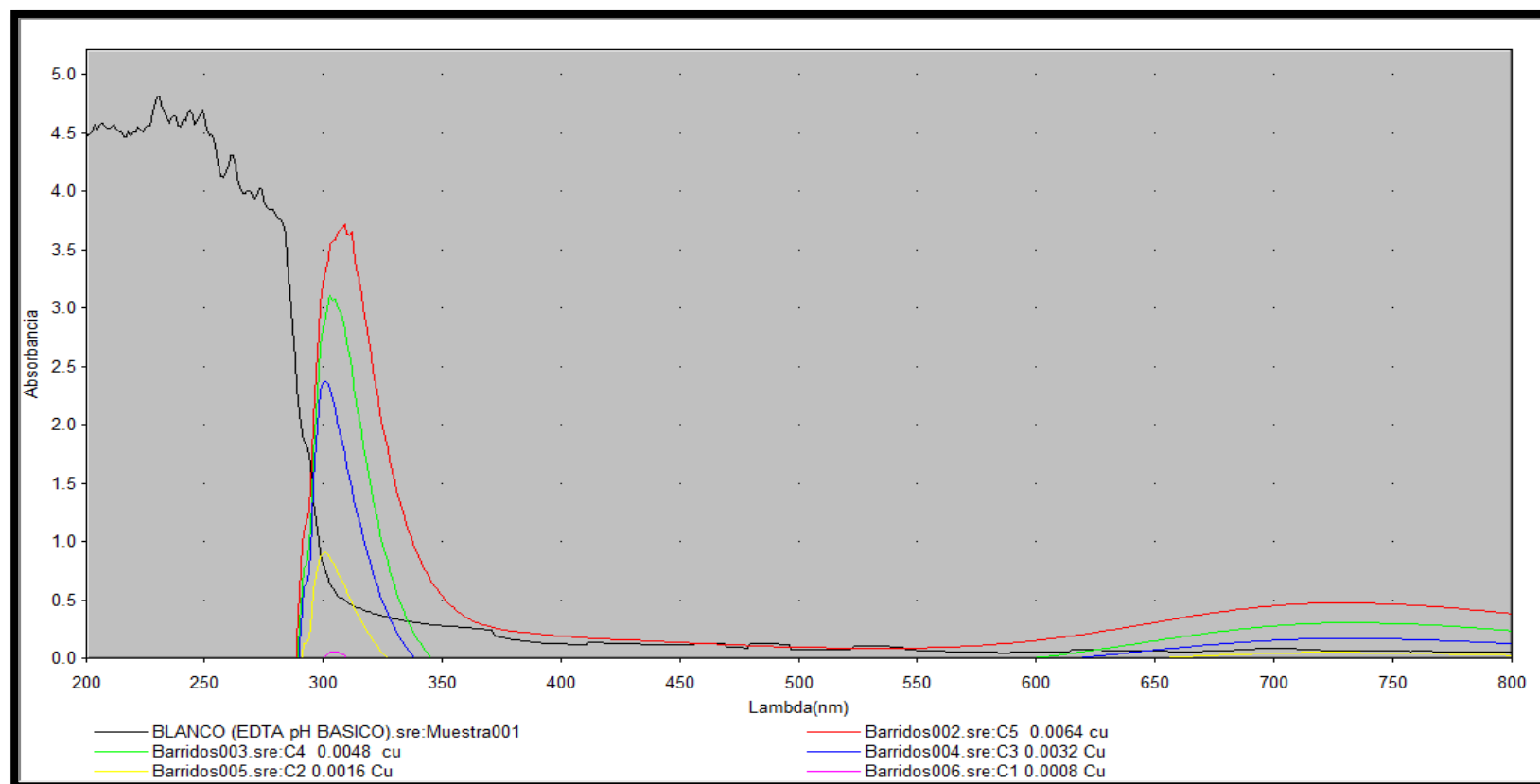
Departamento de Ingeniería de Minas de la Pontificia Universidad Católica del Perú  
(2021).

#### **4.2. Longitud de onda del Sulfato de Cobre**

Para determinar la longitud de trabajo de la curva de calibración del EDTA-Cu, en la Figura 8 se presenta un barrido amplio (200–800 nm) realizado con un espectrofotómetro UV-Vis de amplio rango, Espectrofotómetro UV-VIS EVOLUTION 300 THERMO del laboratorio de la Escuela Profesional de Química, donde se identificaron dos regiones de absorción: una en el UV (~310 nm) y otra en el visible (~730 nm). Dado que la absorbancia registrada a ~310 nm superó el valor de 1, esta longitud de onda no se consideró adecuada para el análisis cuantitativo, ya que valores de absorbancia superiores a 1 pueden alejarse del rango lineal de respuesta del instrumento y comprometer la validez de la ley de Beer-Lambert (Christian, 2010). Por ello, se optó por la región visible, donde la señal se encontraba dentro de límites medibles.

**Figura 8:**

*Barrido amplio espectrofotométrico para el cobre a diferentes concentraciones.*

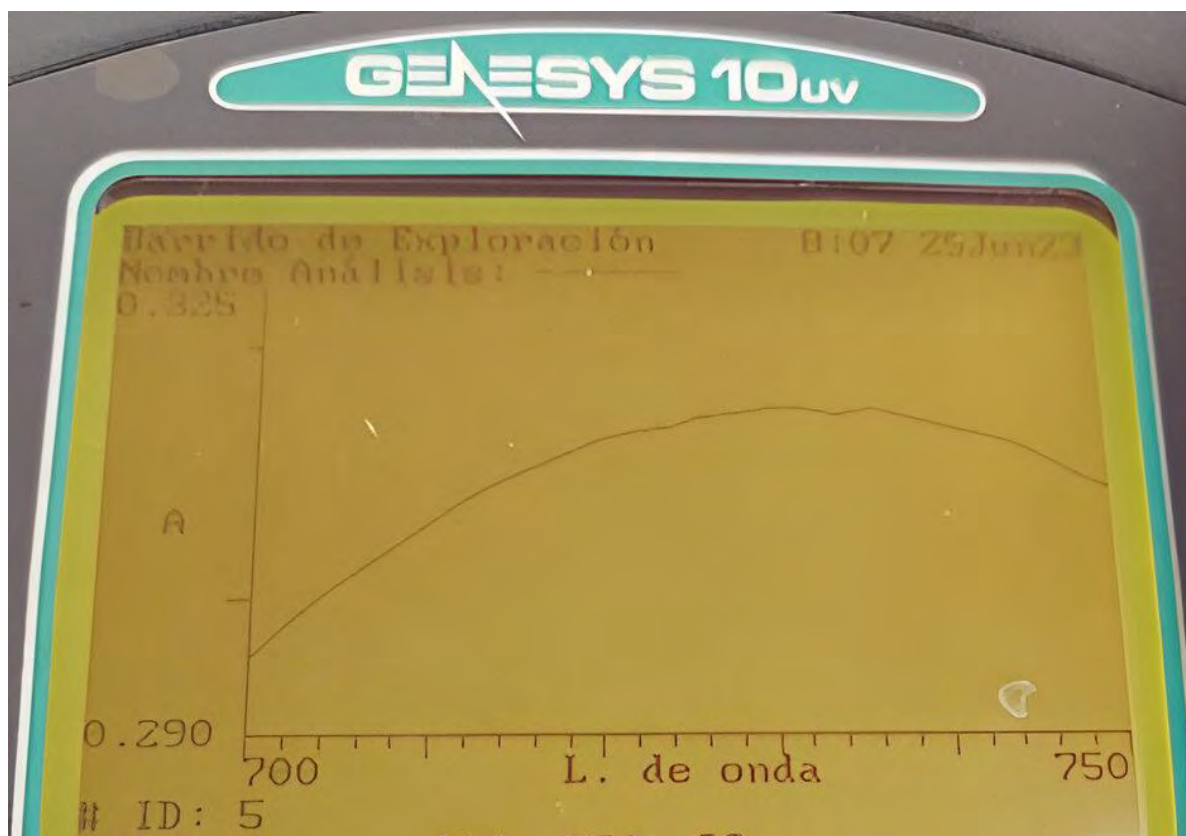


*Nota:* Barrido realizado con el Espectrofotómetro UV-VIS EVOLUTION 300 THERMO del laboratorio de la Escuela Profesional de Química.

Para precisar la longitud de onda de trabajo, se realizó un barrido específico (700–750 nm) con el Espectrofotómetro UV-VIS GENESYS™ 10, THERMO del laboratorio de la Escuela Profesional de Ingeniería Química determinándose la longitud de onda máxima en 735 nm (Figura 9). Esta longitud de onda fue empleada en todos los ensayos posteriores para garantizar la linealidad y reproducibilidad de las mediciones.

**Figura 9:**

*Barrido específico espectrofotométrico para el cobre.*



*Nota:* Barrido realizado con el Espectrofotómetro UV-VIS GENESYS™ 10, THERMO del laboratorio de la Escuela Profesional de Ingeniería Química.

### 4.3. Curva de calibración del cobre

Se preparó una solución madre con una concentración del 0.01M de  $\text{CuSO}_4$ . Donde las alícuotas indicadas en la Tabla 10 fueron diluidas con EDTA a partir de esta solución madre y analizadas mediante espectrofotometría UV-VIS, obteniéndose los valores de absorbancia correspondientes que permitieron establecer la relación lineal entre concentración y absorbancia. Estas diluciones se muestran en la figura 10.

**Tabla 10:**

*Curva de calibración*

Nº	Alícuotas (ml)	Molaridad (M)	Absorbancia (A)
C <sub>0</sub>		0	0
C <sub>1</sub>	4	0.0009	0.07
C <sub>2</sub>	8	0.0018	0.129
C <sub>3</sub>	10	0.0027	0.189
C <sub>4</sub>	12	0.0036	0.257
C <sub>5</sub>	16	0.0045	0.320

**Figura 10:**

*Estándares para realizar la curva de calibración de  $\text{CuSO}_4$*

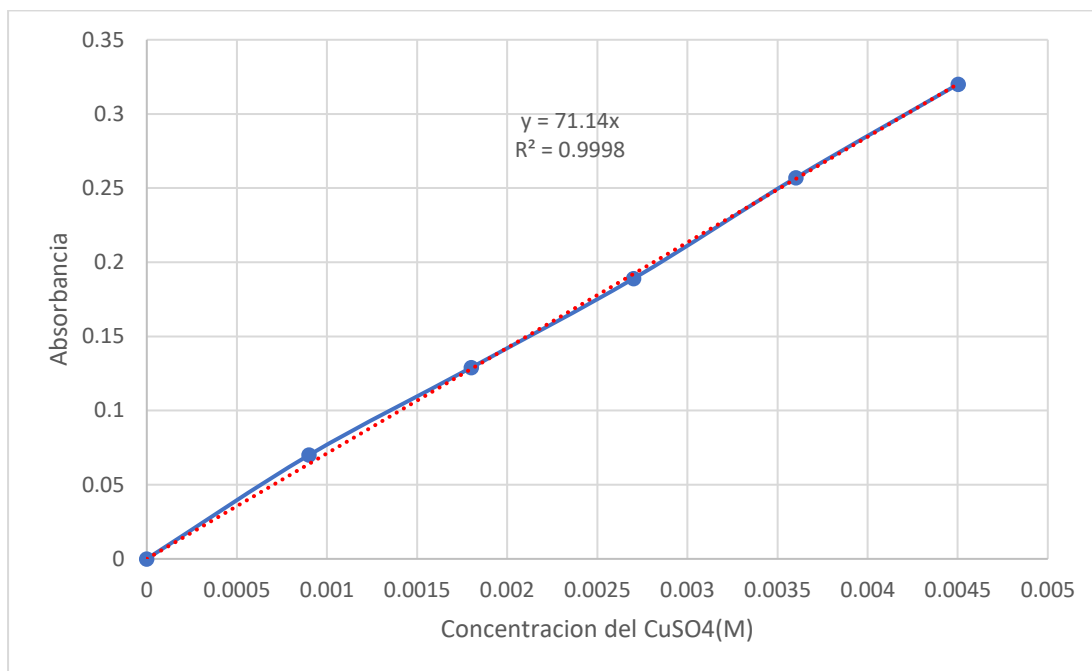


Se analizó mediante regresión lineal la relación entre la concentración y la absorbancia obteniéndose la siguiente ecuación:

$$A = 71.140169 M \quad (25)$$

El modelo presentó un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.99979249 y un coeficiente de correlación múltiple de 0.99989624, valores que indican un ajuste altamente confiable y linealidad significativa. Por lo tanto, se considera que la curva es representativa y válida tal como se aprecia en la Figura 11, en el anexo A se encuentra los resultados del análisis por regresión para Curva de calibración del  $\text{CuSO}_4$ .



**Figura 11:***Curva de calibración del CuSO<sub>4</sub>*

#### 4.4. Proceso de lixiviación del sulfato de cobre

La lixiviación se realizó a una temperatura de 75 °C, EDTA al 0.1 M y se tomó lectura de la absorbancia a diferentes tiempos, según tabla 7; la concentración de cobre en los lixiviados se determinó mediante espectrofotometría UV-Vis a 735 nm, utilizando una curva de calibración previamente establecida. Para cada tiempo de muestreo, se tomó una alícuota de 2 mL del lixiviado, la cual se aforó a 25 mL con agua destilada, resultando en un factor de dilución (FD) de:

$$FD = \frac{25 \text{ mL}}{2 \text{ mL}} = 12.5 \quad (26)$$

La absorbancia medida se interpoló en la ecuación de la recta de calibración:

$$A = 71.1402 \cdot C_{diluida} \quad (27)$$

Donde A es la absorbancia y  $C_{diluida}$  es la concentración molar de cobre en la solución diluida (mol/L). Despejando:

$$C_{diluida} = \frac{A}{71.1402} \quad (28)$$

La concentración real en el lixiviado ( $C_{lix}$ ) se calculó corrigiendo por el factor de dilución:

$$C_{lix} = C_{diluida} \cdot FD \quad (29)$$

Para expresar la concentración en unidades másicas (g/L), se multiplicó por la masa molar del cobre ( $M_{Cu}=63.55\text{g/mol}$ ):

$$C_{lix} \left( \frac{g}{L} \right) = C_{lix} \left( \frac{mol}{L} \right) \cdot 63.55 \quad (30)$$

Finalmente, el porcentaje de lixiviación de cobre se calculó comparando la masa de cobre en solución con la masa total de cobre presente inicialmente en el mineral.

Considerando:

Masa de mineral: 26.666 g

Ley de cabeza: 19.34% Cu (0.1934 g Cu/g mineral)

Masa total de Cu en la muestra:  $26.666 \cdot 0.1934 = 5.156g$

Volumen de lixiviación: 0.500 L

$$\%lixiviación = \frac{C_{lix}(\frac{g}{L}) \cdot 0.5L}{5.156} \cdot 100 \quad (31)$$

Los datos de la Tabla 11 se calcularon aplicando de manera uniforme las ecuaciones 28 a 31 a todas las muestras, según el siguiente procedimiento:

A modo de ejemplo, para la muestra tomada a los 2 min:

$$C_{diluida} = \frac{0.502}{71.1402} = 0.0071 \text{ mol/L}$$

$$C_{lix} = 0.01019 \cdot 12.5 = 0.0882 \frac{\text{mol}}{L}$$

$$C_{lix} \left( \frac{g}{L} \right) = 0.1274 \left( \frac{\text{mol}}{L} \right) \cdot 63.55 = 8.0951 \left( \frac{g}{L} \right)$$

$$\%lixiviación = \frac{8.0951(\frac{g}{L}) \cdot 0.5L}{5.156} \cdot 100 = 54.48\%$$

De igual manera, para la muestra tomada a los 120 min:

$$C_{diluida} = \frac{0.725}{71.1402} = 0.01019 \text{ mol/L}$$

$$C_{lix} = 0.01019 \cdot 12.5 = 0.1274 \frac{\text{mol}}{L}$$

$$C_{lix} \left( \frac{g}{L} \right) = 0.1274 \left( \frac{mol}{L} \right) \cdot 63.55 = 8.0951 \left( \frac{g}{L} \right)$$

$$\%lixiviación = \frac{8.0951 \left( \frac{g}{L} \right) \cdot 0.5L}{5.156} \cdot 100 = 78.68\%$$

Para llevar a cabo el proceso de lixiviación de cobre con EDTA básico, se ensambló un sistema experimental que permitió mantener condiciones controladas de temperatura, agitación y circulación de agua, como se muestra en la figura 12. El montaje incluyó un reactor de vidrio de 3 bocas, conectado a un baño isotérmico externo mediante un sistema de recirculación, y colocado sobre una fuente de agitación magnética con control de temperatura. Este armado garantizó la estabilidad de las condiciones de operación durante los ensayos de lixiviación, asegurando la reproducibilidad de los resultados obtenidos.

### Figura 12:

*Montaje experimental del proceso de lixiviación de cobre con EDTA*



**Tabla 11:**

*Resultados de la lixiviación de minerales oxidados de Cu con EDTA en pH básico.*

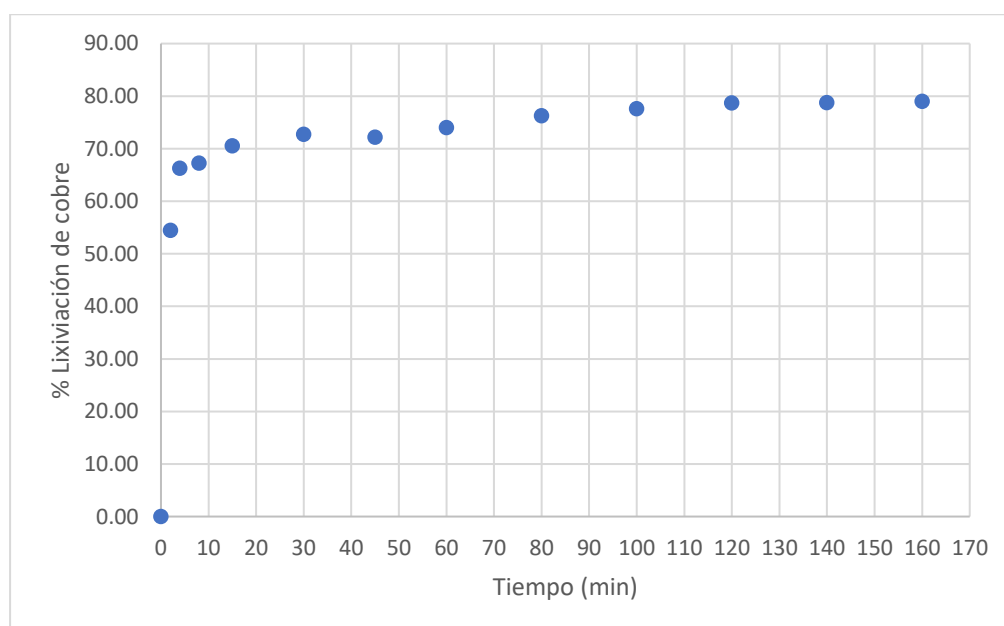
EDTA (M)	Temperatura (C°)	Tiempo (min)	Absorbancia leída	Molaridad (mol/l)	C*FD (mol/l)	Concentración g/l	% lixiviación de cobre
0	75	0	0	0	0	0	0.0000
0.1	75	2	0.502	0.0071	0.0882	5.6051	54.4777
0.1	75	4	0.611	0.0086	0.1074	6.8222	66.3066
0.1	75	8	0.62	0.0087	0.1089	6.9227	67.2832
0.1	75	15	0.65	0.0091	0.1142	7.2577	70.5389
0.1	75	30	0.67	0.0094	0.1177	7.4810	72.7093
0.1	75	45	0.665	0.0093	0.1168	7.4251	72.1667
0.1	75	60	0.682	0.0096	0.1198	7.6150	74.0116
0.1	75	80	0.703	0.0099	0.1235	7.8494	76.2905
0.1	75	100	0.715	0.0101	0.1256	7.9834	77.5928
0.1	75	120	0.725	0.0102	0.1274	8.0951	78.6780
0.1	75	140	0.726	0.0102	0.1276	8.1062	78.7865
0.1	75	160	0.728	0.0102	0.1279	8.1286	79.0036

*Nota:* Los tiempos experimentales se extendieron hasta 160 minutos para verificar la estabilización del sistema. Se observó que a partir de los 120 minutos la lixiviación de cobre se mantuvo prácticamente constante (variación < 0.3%).

La Figura 13 muestra la curva de lixiviación de cobre en función del tiempo. Se aprecian dos etapas claramente diferenciadas: una etapa rápida inicial (0-4 minutos) donde se lixivió aproximadamente el 66% del cobre total recuperable, y una etapa más lenta (4-120 minutos) donde la lixiviación aumentó gradualmente hasta alcanzar el 78.7%.

**Figura 13:**

*Gráfica del % de lixiviación de cobre VS tiempo*



#### 4.5. Pruebas experimentales del proceso de sustitución catiónica

Según el diseño factorial propuesto se tuvo en cuenta la relación de concentración de Fe:Cu (1:1, 2:1 y 3:1) y así como las temperaturas de (10, 15 y 20°C). En las tablas 12 a 20 se presentan los resultados del porcentaje de extracción de cobre mediante sustitución catiónica para cada combinación experimental establecida en la tabla 7.

La concentración total de EDTA disponible al inicio del proceso de sustitución catiónica corresponde a la concentración final de Cu-EDTA obtenida en la lixiviación a los 120 minutos (0.1274 mol/L). Dado que en la sustitución catiónica el Fe desplaza al Cu del complejo, se tiene:

$$C_{Fe-EDTA} = C_{Cu-EDTA,lix} - C_{Cu-EDTA,intercambio} \quad (33)$$

El porcentaje de Cu extraído mediante sustitución catiónica se calcula como:

$$\% \text{ de extraccion de Cu} = \frac{C_{Cu-EDTA \text{ inicial}} - C_{Cu-EDTA \text{ final}}}{C_{Cu-EDTA \text{ inicial}}} \cdot 100 \quad (34)$$

Para el cálculo de las concentraciones a partir de las absorbancias medidas, se emplearon las ecuaciones de la curva de calibración del Cu-EDTA (ecuaciones 28 y 29), ya que las lecturas de absorbancia corresponden a este complejo en solución.

Para el primer dato de la tabla proporcionada (Fe:Cu 1:1, t=5min, A= 0.177):

Concentración de Cu-EDTA medida a partir de la absorbancia:

$$C_{Cu-EDTA (medida)} = \frac{0.177}{71.1402} = 0.002488 \text{ mol/L}$$

Concentración corregida por el factor de dilución (FD = 12.5):

$$C_{Cu-EDTA (corregida)} = 0.002488 \cdot 12.5 = 0.031101 \text{ mol/L}$$

Para hallar la concentración de Fe-EDTA formada, se realiza la diferencia entre la concentración a los 120 min de la lixiviación y la concentración Cu-EDTA del intercambio catiónico a los 5 min:

$$C_{Fe-EDTA} = 0.1274 - 0.031101 = 0.96289 \text{ mol/L}$$

Porcentaje de extracción de Cu por sustitución:

$$\% \text{ de extraccion de Cu} = \frac{0.1274 - 0.031101}{0.1274} \cdot 100 = 75.59\%$$

Este mismo procedimiento se aplicó sistemáticamente para el procesamiento de los datos de todas las combinaciones experimentales (tablas 12 a 20), que se muestran a continuación, presentando así los resultados obtenidos del proceso de intercambio catiónico entre hierro y Cu-EDTA, bajo diferentes relaciones molares Fe:Cu (1:1, 2:1 y 3:1) y temperaturas (10, 15 y 20 °C). Para cada condición experimental se registraron los valores de absorbancia, concentración de Cu-EDTA, concentración de Fe-EDTA y porcentaje de extracción de cobre en función del tiempo.



**Tabla 12:**

*Resultados de la sustitución catiónica con una relación de concentración de Fe:Cu 1:1 a*

*10°C*

Fe:Cu	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Absorbancia	C <sub>Cu-EDTA</sub> (mol/l)	C*FD (mol/l)	C <sub>Fe-EDTA</sub> (mol/l)	% de extracción de Cu
<b>01:01</b>	<b>10</b>	5	<b>0.177</b>	0.002488	0.031101	0.096289	75.5862
		10	<b>0.176</b>	0.002474	0.030925	0.096464	75.7241
		20	<b>0.175</b>	0.002460	0.030749	0.096640	75.8621
		40	<b>0.175</b>	0.002460	0.030749	0.096640	75.8621
		60	<b>0.175</b>	0.002460	0.030749	0.096640	75.8621
		80	<b>0.174</b>	0.002446	0.030573	0.096816	76.0000
		100	<b>0.172</b>	0.002418	0.030222	0.097167	76.2759
		120	<b>0.169</b>	0.002376	0.029695	0.097694	76.6897

**Tabla 13:**

*Resultados de la sustitución catiónica con una relación de concentración de Fe:Cu 1:1 a*

*15°C*

Fe:Cu	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Absorbancia	C <sub>Cu-EDTA</sub> (mol/l)	C*FD (mol/l)	C <sub>Fe-EDTA</sub> (mol/l)	% de extracción de Cu
<b>01:01</b>	<b>15</b>	5	<b>0.177</b>	0.002488	0.031101	0.096289	75.5862
		10	<b>0.176</b>	0.002474	0.030925	0.096464	75.7241
		20	<b>0.175</b>	0.002460	0.030749	0.096640	75.8621
		40	<b>0.173</b>	0.002432	0.030398	0.096992	76.1379
		60	<b>0.172</b>	0.002418	0.030222	0.097167	76.2759
		80	<b>0.17</b>	0.002390	0.029871	0.097519	76.5517
		100	<b>0.169</b>	0.002376	0.029695	0.097694	76.6897
		120	<b>0.168</b>	0.002362	0.029519	0.097870	76.8276

**Tabla 14:**

*Resultados de la sustitución catiónica con una relación de concentración de Fe:Cu 1:1 a*

*20°C*

Fe:Cu	Temperatura (C°)	Tiempo (min)	Absorbancia	C <sub>Cu-EDTA</sub> (mol/l)	C*FD (mol/l)	C <sub>Fe-EDTA</sub> (mol/l)	% de extracción de Cu
<b>01:01</b>	<b>20</b>	5	<b>0.18</b>	0.002530	0.031628	0.095762	75.1724
		10	<b>0.179</b>	0.002516	0.031452	0.095937	75.3103
		20	<b>0.178</b>	0.002502	0.031276	0.096113	75.4483
		40	<b>0.172</b>	0.002418	0.030222	0.097167	76.2759
		60	<b>0.169</b>	0.002376	0.029695	0.097694	76.6897
		80	<b>0.164</b>	0.002305	0.028816	0.098573	77.3793
		100	<b>0.162</b>	0.002277	0.028465	0.098924	77.6552
		120	<b>0.161</b>	0.002263	0.028289	0.099100	77.7931

**Tabla 15:**

*Resultados de la sustitución catiónica con una relación de concentración de Fe:Cu 2:1 a*

*10°C*

Fe:Cu	Temperatura (C°)	Tiempo (min)	Absorbancia	C <sub>Cu-EDTA</sub> (mol/l)	C*FD MOL/L	C <sub>Fe-EDTA</sub> (mol/l)	% de extracción de Cu
<b>02:01</b>	<b>10</b>	5	<b>0.184</b>	0.002586	0.032331	0.095059	74.6207
		10	<b>0.183</b>	0.002572	0.032155	0.095235	74.7586
		20	<b>0.181</b>	0.002544	0.031803	0.095586	75.0345
		40	<b>0.178</b>	0.002502	0.031276	0.096113	75.4483
		60	<b>0.176</b>	0.002474	0.030925	0.096464	75.7241
		80	<b>0.172</b>	0.002418	0.030222	0.097167	76.2759
		100	<b>0.169</b>	0.002376	0.029695	0.097694	76.6897
		120	<b>0.166</b>	0.002333	0.029168	0.098222	77.1034

**Tabla 16:**

*Resultados de la sustitución catiónica con una relación de concentración de Fe:Cu 2:1 a*

*15°C*

Fe:Cu	Temperatura (C°)	Tiempo (min)	Absorbancia	C <sub>Cu-EDTA</sub> (mol/l)	C*FD MOL/L	C <sub>Fe-EDTA</sub> (mol/l)	% de extracción de Cu
<b>02:01</b>	<b>15</b>	5	<b>0.18</b>	0.002530	0.031628	0.095762	75.1724
		10	<b>0.179</b>	0.002516	0.031452	0.095937	75.3103
		20	<b>0.178</b>	0.002502	0.031276	0.096113	75.4483
		40	<b>0.173</b>	0.002432	0.030398	0.096992	76.1379
		60	<b>0.171</b>	0.002404	0.030046	0.097343	76.4138
		80	<b>0.168</b>	0.002362	0.029519	0.097870	76.8276
		100	<b>0.165</b>	0.002319	0.028992	0.098397	77.2414
		120	<b>0.164</b>	0.002305	0.028816	0.098573	77.3793

**Tabla 17:**

*Resultados de la sustitución catiónica con una relación de concentración de Fe:Cu 2:1 a*

*20°C*

Fe:Cu	Temperatura (C°)	Tiempo (min)	Absorbancia	C <sub>Cu-EDTA</sub> (mol/l)	C*FD MOL/L	C <sub>Fe-EDTA</sub> (mol/l)	% de extracción de Cu
<b>02:01</b>	<b>20</b>	5	<b>0.178</b>	0.002502	0.031276	0.096113	75.4483
		10	<b>0.177</b>	0.002488	0.031101	0.096289	75.5862
		20	<b>0.175</b>	0.002460	0.030749	0.096640	75.8621
		40	<b>0.17</b>	0.002390	0.029871	0.097519	76.5517
		60	<b>0.168</b>	0.002362	0.029519	0.097870	76.8276
		80	<b>0.165</b>	0.002319	0.028992	0.098397	77.2414
		100	<b>0.159</b>	0.002235	0.027938	0.099452	78.0690
		120	<b>0.158</b>	0.002221	0.027762	0.099627	78.2069

**Tabla 18:**

*Resultados de la sustitución catiónica con una relación de concentración de Fe:Cu 3:1 a*

*10°C*

Fe:Cu	Temperatura (C°)	Tiempo (min)	Absorbancia	C <sub>Cu-EDTA</sub> (mol/l)	C*FD (mol/l)	C <sub>Fe-EDTA</sub> (mol/l)	% de extracción de Cu
<b>03:01</b>	<b>10</b>	5	<b>0.173</b>	0.002432	0.030398	0.096992	76.1379
		10	<b>0.172</b>	0.002418	0.030222	0.097167	76.2759
		20	<b>0.171</b>	0.002404	0.030046	0.097343	76.4138
		40	<b>0.17</b>	0.002390	0.029871	0.097519	76.5517
		60	<b>0.17</b>	0.002390	0.029871	0.097519	76.5517
		80	<b>0.167</b>	0.002347	0.029343	0.098046	76.9655
		100	<b>0.165</b>	0.002319	0.028992	0.098397	77.2414
		120	<b>0.164</b>	0.002305	0.028816	0.098573	77.3793

**Tabla 19:**

*Resultados de la sustitución catiónica con una relación de concentración de Fe:Cu 3:1 a*

*15°C*

Fe:Cu	Temperatura (C°)	Tiempo (min)	Absorbancia	C <sub>Cu-EDTA</sub> (mol/l)	C*FD (mol/l)	C <sub>Fe-EDTA</sub> (mol/l)	% de extracción de Cu
<b>03:01</b>	<b>15</b>	5	<b>0.18</b>	0.002530	0.031628	0.095762	75.1724
		10	<b>0.179</b>	0.002516	0.031452	0.095937	75.3103
		20	<b>0.175</b>	0.002460	0.030749	0.096640	75.8621
		40	<b>0.171</b>	0.002404	0.030046	0.097343	76.4138
		60	<b>0.169</b>	0.002376	0.029695	0.097694	76.6897
		80	<b>0.167</b>	0.002347	0.029343	0.098046	76.9655
		100	<b>0.165</b>	0.002319	0.028992	0.098397	77.2414
		120	<b>0.163</b>	0.002291	0.028641	0.098749	77.5172

**Tabla 20:**

*Resultados de la sustitución catiónica con una relación de concentración de Fe:Cu 3:1 a 20°C*

Fe:Cu	Temperatura (C°)	Tiempo (min)	Absorbancia	C <sub>Cu-EDTA</sub> (mol/l)	C* <sub>FD</sub> (mol/l)	C <sub>Fe-EDTA</sub> (mol/l)	% de extracción de Cu
<b>03:01</b>	<b>20</b>	5	<b>0.181</b>	0.002544	0.031803	0.095586	75.0345
		10	<b>0.178</b>	0.002502	0.031276	0.096113	75.4483
		20	<b>0.175</b>	0.002460	0.030749	0.096640	75.8621
		40	<b>0.172</b>	0.002418	0.030222	0.097167	76.2759
		60	<b>0.171</b>	0.002404	0.030046	0.097343	76.4138
		80	<b>0.165</b>	0.002319	0.028992	0.098397	77.2414
		100	<b>0.162</b>	0.002277	0.028465	0.098924	77.6552
		120	<b>0.157</b>	0.002207	0.027586	0.099803	78.3448

Los resultados muestran que el porcentaje de extracción de cobre tiende a incrementarse con el tiempo, alcanzando valores máximos cercanos al equilibrio en torno a los 120 minutos. Se observó una mejora progresiva en la eficiencia de extracción al aumentar la temperatura y la relación molar Fe:Cu, lo que confirma la mayor estabilidad del complejo Fe-EDTA frente al Cu-EDTA en condiciones ácidas. Estos datos respaldan la viabilidad del proceso de sustitución catiónica como estrategia para recuperar cobre y regenerar el agente quelante EDTA para su reutilización en ciclos posteriores de lixiviación.

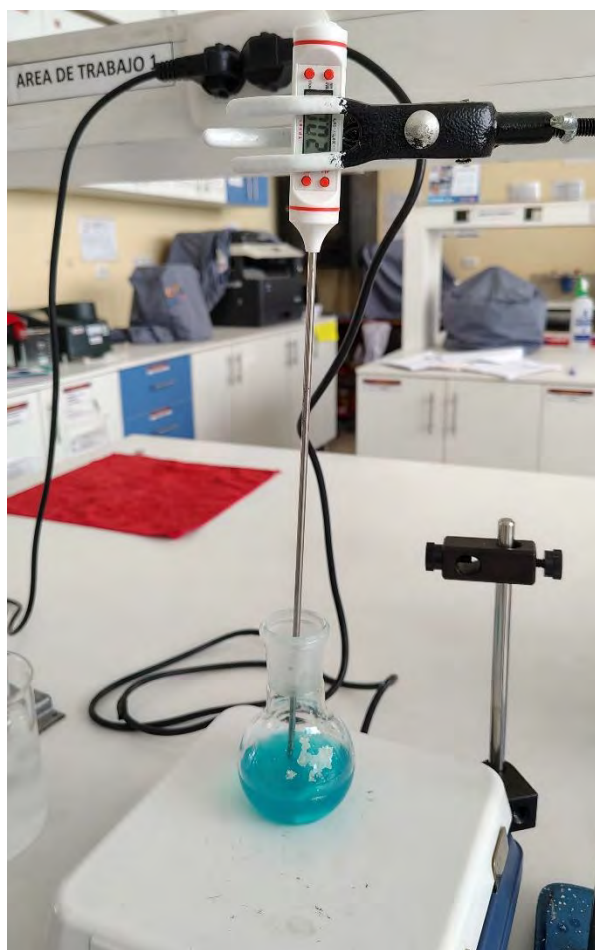
Los datos de extracción de cobre en función del tiempo, en el proceso de intercambio catiónico, obtenidos para las diferentes relaciones Fe:Cu y temperaturas, muestran un comportamiento característico de procesos de intercambio catiónico controlados por mecanismos de transferencia de masa y afinidad química. La dependencia

observada respecto al tiempo sugiere la posibilidad de describir el sistema mediante modelos cinéticos convencionales para procesos de intercambio catiónico. En la sección 4.6.5 se realizó un análisis cinético detallado, evaluando la aplicabilidad de modelos de Pseudo-primer orden, Pseudo-segundo orden, Elovich y difusión intrapartícula, con el fin de identificar el mecanismo controlante y cuantificar los parámetros cinéticos asociados.

El armado del proceso de intercambio catiónico se muestra la figura 14.

**Figura 14:**

*Montaje experimental del proceso de intercambio catiónico*



#### 4.6. Análisis estadístico del diseño factorial en el proceso de intercambio catiónico

El análisis estadístico que se utilizó fue el diseño factorial completo con tres niveles y dos factores, como se propone en la tabla 7 mostrando así en la tabla 21 ya con los resultados de los experimentos y sus respectivas réplicas, pudiendo observar que se logra la mejor extracción de cobre a las condiciones de 20°C y relación de Fe:Cu de 03:01, en el tiempo de 120 min.

**Tabla 21:**

*Matriz de resultados y su respectiva codificación.*

Nº	Escala codificada		Escala natural		% extracción de cobre	Replica
	A	B	Fe:Cu	T°		
1	-1	-1	01:01	10	76.6897	76.6897
2	-1	0	01:01	15	76.8276	77.1034
3	-1	1	01:01	20	77.7931	78.2069
4	0	-1	02:01	10	77.1034	76.8276
5	0	0	02:01	15	77.3793	77.7931
6	0	1	02:01	20	78.2069	78.2069
7	1	-1	03:01	10	77.3793	77.3793
8	1	0	03:01	15	77.5172	77.7931
9	1	1	03:01	20	78.3448	78.8966

En la Tabla 22 se presentan los valores promedio de porcentaje de obtención de cobre junto con su desviación estándar, calculados a partir de dos réplicas por cada condición experimental de relación molar de Fe:Cu y temperatura. Los resultados muestran una alta reproducibilidad, con desviaciones estándar generalmente menores a 0.4 %, lo que indica consistencia en los ensayos realizados. La variación más significativa se observó en la condición de relación molar de Fe:Cu 3:1 a 20 °C, donde la desviación fue ligeramente

mayor, aunque dentro de un rango aceptable para validar la confiabilidad del procedimiento.

**Tabla 22:**

*Media y desviación estándar de la obtención de cobre en función de la relación Fe:Cu y la temperatura*

Punto	Media (%)	Desviación estándar (%)
1	76.6897	0.000
2	76.9655	0.195
3	78.0000	0.293
4	76.9655	0.195
5	77.5862	0.293
6	78.2069	0.000
7	77.3793	0.000
8	77.6551	0.195
9	78.6207	0.390

#### **4.6.1. Análisis de varianza ANOVA**

Hipótesis:

H<sub>0</sub>: No existe relación entre variables independientes.

H<sub>1</sub>: Existe relación entre variables independiente.

Para determinar si las variables independientes son significativas se realizó el análisis de varianza, utilizando el software de Minitab 19.

El análisis de ANOVA se realizó a partir de los datos de la tabla 18, teniendo en cuenta que se trabajó con un nivel de confianza al 95% y un nivel de significancia del 0.05



se obtuvo la tabla 23 donde se muestra que el coeficiente de determinación  $R^2$  es de 95.88% y la tabla 24 muestra la interacción de las variables independientes, determinándose que el valor de p es mayor a 0.05 para la interacción de concentración\*temperatura, es decir no existe influencia en el intercambio catiónico, sin embargo, los efectos simples de concentración y temperatura si tienen influencia en la respuesta, ya que presentan un valor de p menor a 0.05; teniendo en cuenta estos criterios de evaluación se acepta la  $H_0$ .

**Tabla 23:**

*Estadísticas de la regresión*

S	R-cuad.	R-cuad.(ajustado)	R-cuad.(pred)
0.188870	95.88%	91.24%	79.14%

**Tabla 24:**

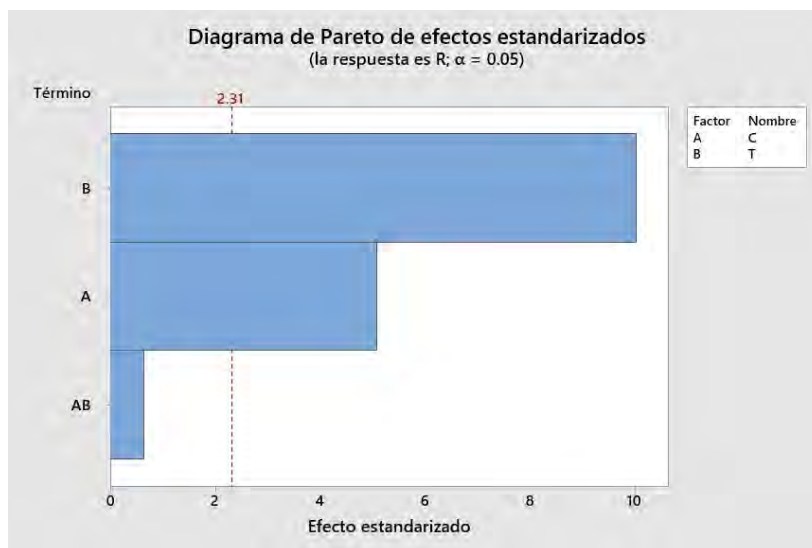
*Análisis de varianza*

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	9	6.6397	0.73775	20.68	0.000
Bloques	1	0.1522	0.15220	4.27	0.073
Lineal	4	6.3670	1.59176	44.62	0.000
C	2	1.3381	0.66904	18.76	0.001
T	2	5.0289	2.51447	70.49	0.000
Interacciones de 2 términos	4	0.1205	0.03012	0.84	0.535
C*T	4	0.1205	0.03012	0.84	0.535
Error	8	0.2854	0.03567		
Total	17	6.9251			

En la figura 15 se presenta el diagrama de Pareto correspondiente al análisis de varianza aplicado al proceso de extracción de cobre desde una solución compleja de EDTA–Cu. Este gráfico permite visualizar el peso relativo de cada factor experimental evaluado. Se observa que la temperatura (factor B) tiene el mayor efecto estandarizado sobre la variable de respuesta R, superando claramente el umbral de significancia estadística de 2.31. La relación molar de concentración de Fe:Cu (factor A) presenta un efecto menor, pero también supera dicho umbral, lo que indica que ambos factores tienen una influencia significativa sobre la respuesta. En cambio, la interacción AB no alcanza ese valor crítico, por lo que no se considera estadísticamente significativa. Este umbral de 2.31 corresponde al valor crítico de t para un nivel de significancia de  $\alpha = 0.05$  en una prueba bilateral, y se utiliza para determinar si los efectos estimados son suficientemente grandes como para atribuirles influencia real sobre la variable de respuesta, descartando que se deban al azar.

**Figura 15:**

Diagrama de Pareto



Este comportamiento también indica que el rendimiento del intercambio catiónico está fuertemente condicionado por la temperatura del sistema, lo cual coincide con estudios previos que destacan su influencia directa sobre la movilidad iónica y la velocidad de ruptura de complejos metálicos. Por ejemplo, Shibukawa et al. (2018) demostraron que el aumento de temperatura puede modificar significativamente la selectividad en procesos de intercambio iónico, debido a cambios en la hidratación local de los iones y en la energía de activación involucrada.

Asimismo, Chaabouni et al. (2015) observaron que el incremento de temperatura favorece la espontaneidad y el desorden molecular en sistemas de intercambio entre membranas y soluciones electrolíticas, lo que se traduce en una mayor eficiencia del proceso. Estos hallazgos respaldan la tendencia observada en este estudio, donde la

temperatura actúa como variable dominante, mientras que la interacción con la concentración no genera efectos sinérgicos significativos.

En conjunto, el diagrama de Pareto valida el enfoque experimental adoptado, confirmando que el control térmico del sistema es clave para mejorar la eficiencia del proceso de intercambio catiónico. La baja significancia de la interacción entre temperatura y concentración refuerza la necesidad de evaluar cada parámetro de forma independiente en futuras etapas de optimización.

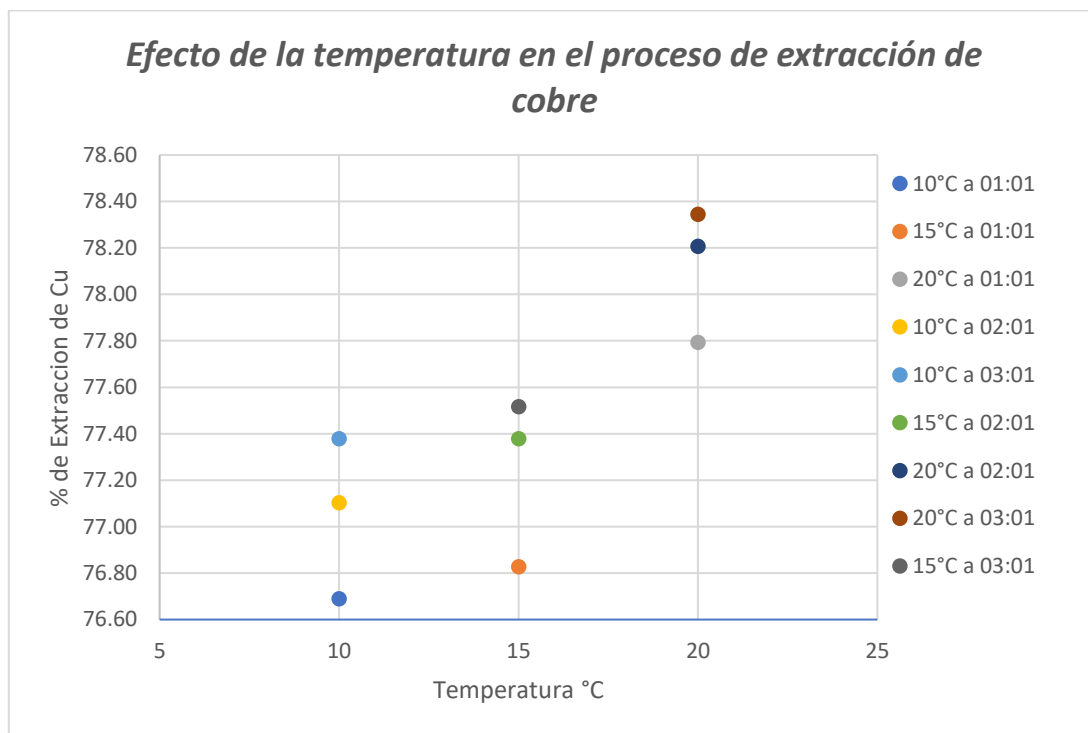
#### ***4.6.2. Efecto de la temperatura en el proceso de extracción de cobre***

En la figura 16 se puede observar cómo tiene efecto la temperatura en el proceso de extracción de Cu (Intercambio Catiónico), donde la mayor extracción de cobre es a la temperatura de 20°C para cada variación de concentración, lo que permite concluir que esta condición representa la temperatura con mejor resultado de operación en el sistema estudiado.

Este resultado es coherente con estudios previos que demuestran, que la temperatura influye directamente en la velocidad de intercambio catiónico, la difusión intrapartícula y la energía de activación del proceso. Por ejemplo, Swelam et al. (2015) reportaron que el aumento de temperatura mejora la capacidad de sorción de resinas catiónicas para  $\text{Cu}^{2+}$ , debido a una mayor movilidad iónica y una disminución en la viscosidad del medio.

**Figura 16:**

*Efecto de la temperatura Vs % de extracción de Cu*



En este estudio se observa que 20 °C es suficiente para alcanzar una eficiencia mayor, lo que sugiere que el sistema presenta una cinética favorable incluso en condiciones térmicas moderadas. Esto puede deberse a la naturaleza del complejo Cu–EDTA y a la afinidad del  $\text{Fe}^{3+}$  como agente desplazante, que permite una transferencia efectiva sin necesidad de temperaturas elevadas.

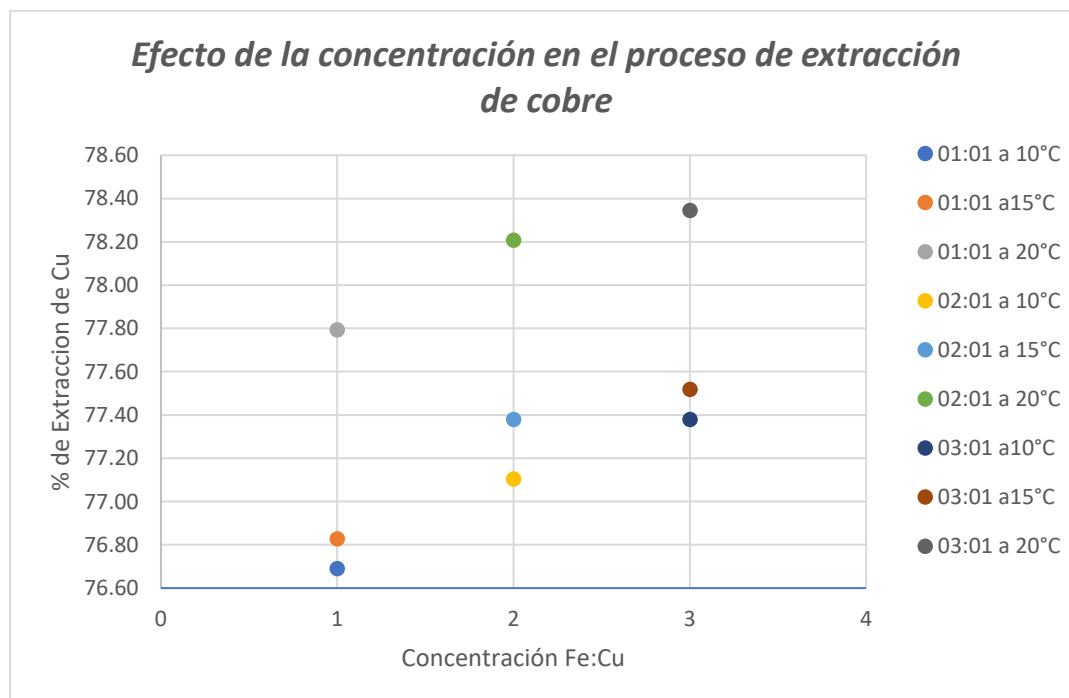
#### ***4.6.3. Efecto de la concentración en el proceso de extracción de cobre***

La Figura 17 muestra el comportamiento del proceso de extracción de cobre mediante intercambio catiónico, en función de la relación de concentración Fe:Cu. Se

observa que, si bien la concentración tiene un efecto moderado sobre la eficiencia del proceso, la relación 3:1 (Fe:Cu) genera el mayor porcentaje de extracción de  $\text{Cu}^{2+}$  en comparación con las relaciones 1:1 y 2:1. Este resultado sugiere que trabajar con un exceso de  $\text{Fe}^{3+}$  puede favorecer el desplazamiento del  $\text{Cu}^{2+}$  desde el complejo EDTA–Cu, debido a una mayor disponibilidad de cationes competidores en solución. Tal como lo sugiere Di Palma et al. (2003) que adoptó una relación molar Fe:Cu de 3:1, con el objetivo de asegurar un exceso de ion desplazante ( $\text{Fe}^{3+}$ ) que permita una transferencia completa del  $\text{Cu}^{2+}$  desde el complejo Cu–EDTA, incluso en presencia de EDTA no saturado.

**Figura 17:**

*Efecto de la concentración Vs % de extracción de Cu*

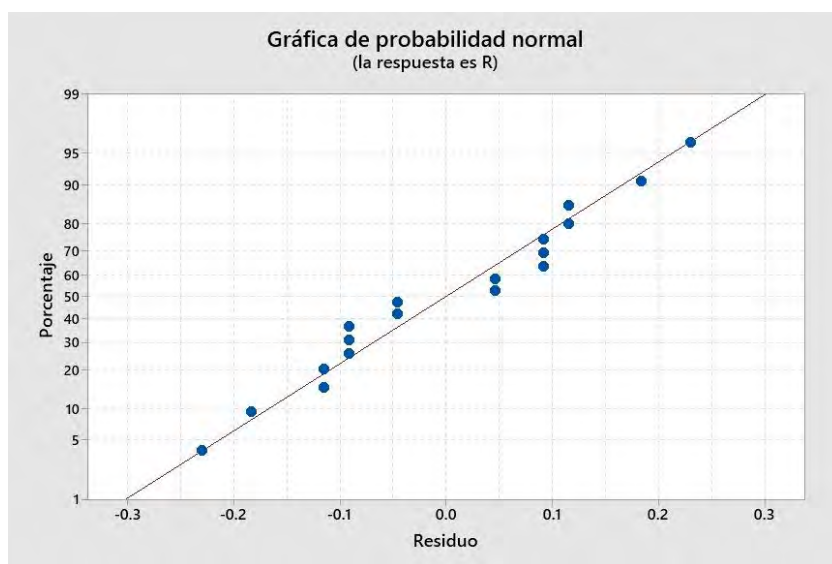


#### **4.6.4. *Análisis residual***

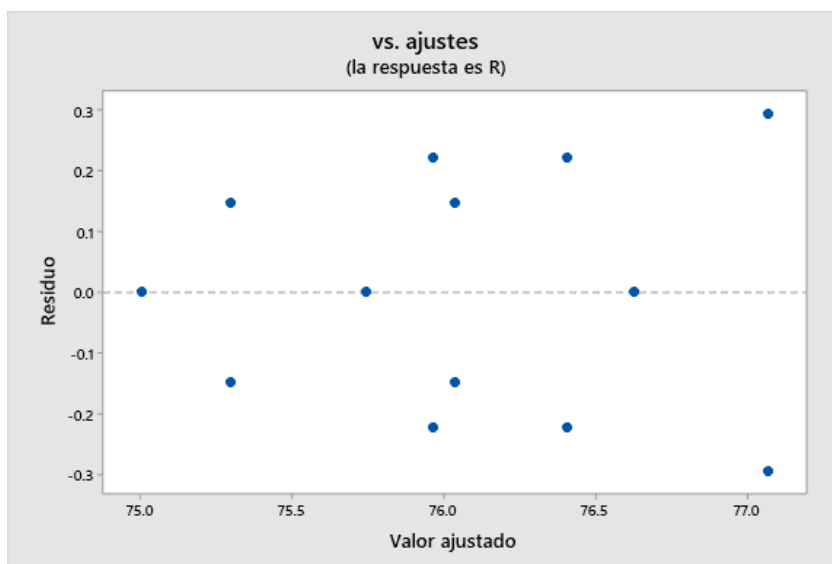
En la figura 18 se muestra la gráfica de probabilidad normal, donde los residuos se ajustan a una distribución normal, al observar que los puntos se aproximan a la línea roja de referencia, significa que los residuos de este proceso siguen la normalidad, según Montgomery (2017), la normalidad de los residuos es uno de los pilares para que los valores obtenidos por mínimos cuadrados sean válidos y eficientes; por otro lado la gráfica de residuos vs ajustes (figura 19), muestra una dispersión aleatoria de los residuos alrededor del eje horizontal, sin patrones evidentes ni agrupamientos, esta distribución confirma que los errores presentan varianza constante y se confirma que el modelo ajustado representa la dinámica de intercambio catiónico. De estas gráficas se puede concluir que el modelo es válido para los datos obtenidos, corroborando así la confiabilidad del modelo estadístico.

**Figura 18:**

*Gráficas de residuos para R en el proceso de intercambio catiónico*

**Figura 19:**

*Gráfica vs ajustes en el proceso de intercambio catiónico*





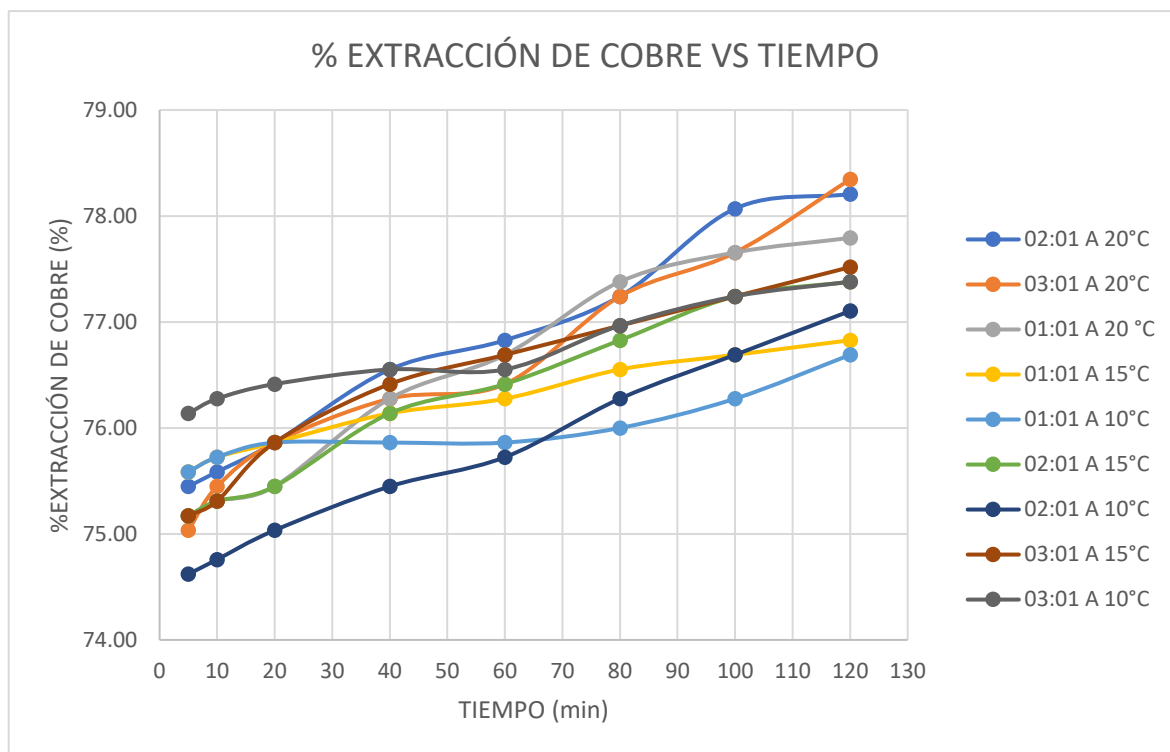
#### ***4.6.5. Cálculo de la cinética de reacción del proceso de intercambio catiónico***

Se tomaron los datos experimentales de intercambio catiónico para la cinética del proceso, usando los modelos propuestos para obtener gráficas. Se usó el modelo que al obtener la ecuación linealizada tenga un mejor ajuste en los datos experimentales siendo el  $R^2$  más próximo a la unidad.

En la figura 20 podemos observar los resultados de los experimentos a diferentes temperaturas y concentraciones en un tiempo de 2 horas en constante agitación, mostrando así que la relación de concentración con respecto de Fe:Cu es de 03:01 a temperatura de 20°C es la que tiene mayor % de extracción. Por lo tanto, para corroborar este resultado y realizar un estudio a profundidad se trabajó los resultados obtenidos a diferentes modelos cinéticos que son compatibles con el proceso de Intercambio Catiónico. Se tomó en cuenta para esta evaluación la segunda etapa ya que la primera es muy rápida y se ve el intercambio en los primeros minutos.

**Figura 20:**

*Resultados de la extracción de cobre (intercambio catiónico) a diferentes concentraciones y temperatura VS tiempo*



Para determinar el mecanismo cinético que controla el intercambio catiónico, se evaluaron los modelos descritos en el capítulo 2, sección 2.2.22: modelo cinético de Pseudo primer orden, Pseudo-segundo orden, Difusión intrapartícula y Elovich, con sus respectivas ecuaciones: 15, 19, 21 y 23.

Las Tablas 25, 26, 27 y 28 presentan los valores de la constante de velocidad específica (k) correspondientes a los modelos cinéticos evaluados: Pseudo-primer orden, Pseudo-segundo orden, Elovich y difusión intraparticular, utilizados para describir el proceso de intercambio catiónico de Fe:Cu.

**Tabla 25:***Cinética de Pseudo-Primer Orden para el proceso de Intercambio Catiónico*

Relación Fe:Cu	Temperatura (°C)	Pseudo-Primer orden	
		R <sup>2</sup>	k
01:01	10	0.8477	0.0001
01:01	15	0.9806	0.0001
01:01	20	0.9695	0.0003
02:01	10	0.9969	0.0003
02:01	15	0.9803	0.0003
02:01	20	0.9848	0.0003
03:01	10	0.9620	0.0001
03:01	15	0.9442	0.0003
03:01	20	0.9774	0.0003

**Tabla 26:***Cinética de Pseudo-Segundo Orden para el proceso de Intercambio Catiónico*

Relación Fe:Cu	Temperatura (°C)	Pseudo-segundo orden		
		R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub>	k
01:01	10	1	0.7655	5.3234
01:01	15	1	0.7686	5.2960
01:01	20	1	0.7798	2.2866
02:01	10	0.9999	0.7711	2.3403
02:01	15	1	0.7750	2.7500
02:01	20	0.9999	0.7832	2.0873
03:01	10	1	0.7739	4.5853
03:01	15	1	0.7757	3.0688
03:01	20	0.9999	0.7827	1.8684

**Tabla 27:**

*Cinética de Elovich para el proceso de Intercambio Catiónico*

Relación Fe:Cu	Temperatura (°C)	Elovich	
		R <sup>2</sup>	k
01:01	10	0.6532	7.54E+127
01:01	15	0.9359	8.3162E+80
01:01	20	0.9049	5.2202E+33
02:01	10	0.8724	5.6608E+40
02:01	15	0.9112	1.9684E+42
02:01	20	0.8835	4.8957E+34
03:01	10	0.8167	3.4753E+88
03:01	15	0.9712	3.7575E+40
03:01	20	0.8751	3.5225E+32

**Tabla 28:**

*Cinética de Difusión Intraparticular para el proceso de Intercambio Catiónico*

Relación Fe:Cu	Temperatura (°C)	Difusión Intraparticular	
		R <sup>2</sup>	k
01:01	10	0.7645	0.0009
01:01	15	0.9940	0.0014
01:01	20	0.9784	0.0033
02:01	10	0.9693	0.0003
02:01	15	0.9850	0.0027
02:01	20	0.9704	0.0033
03:01	10	0.9184	0.0014
03:01	15	0.9925	0.0027
03:01	20	0.9557	0.0034

De los modelos analizados se puede observar que en la mayoría de los casos hubo un ligero incremento del valor de k conforme aumentó la temperatura, esto indica que el proceso de intercambio es termodinámicamente favorecido, esto confirma que la temperatura tiene un impacto significativo según el análisis de ANOVA, también se puede

concluir que se obtuvo la mejor linealización con el modelo de Pseudo-Segundo Orden ya que describe con mayor precisión el mecanismo del intercambio catiónico entre  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , superando consistentemente valores de  $R^2$  superiores de 0.99, indicando ajustes robustos en especial para la relación de 03:01. El modelo de difusión intrapartícula muestra buena concordancia en ciertas condiciones, lo que sugiere un proceso controlado parcialmente por fenómenos de transporte interno. Por el contrario, el modelo de Pseudo-primer orden presenta menor robustez estadística ya que se mostraron con menor capacidad predictiva, sugiriendo así que el proceso no sigue una cinética de extracción simple, y el modelo Elovich evidencia inconsistencias significativas que limitan su aplicación en el sistema evaluado, tal como lo advierten Plazinski et al. (2013), que el modelo Elovich pierde validez en sistemas homogéneos o con cinética rápida.

A modo ilustrativo, se presenta el análisis detallado para la relación Fe:Cu de 3:1 a 293.15 K (20 °C) para el modelo cinético de Pseudo-segundo orden, que se usaron para construir la tabla 26. Los datos experimentales se muestran en la Tabla 29:

**Tabla 29:**

*Datos para el modelo cinético de pseudo segundo orden para relación de concentración Fe:Cu de 03:01*

Relación Fe:Cu	T (°K)	t (min)	qt (fracción obtención Cu)	t/qt
	293.15	5	0.75034483	6.66360294
		10	0.75448276	13.2541133
		20	0.75862069	26.3636364
		40	0.76275862	52.4412297
		60	0.76413793	78.5198556

Relación Fe:Cu	T (°K)	t (min)	qt (fracción obtención Cu)	t/qt
		80	0.77241379	103.571429
		100	0.77655172	128.774423
		120	0.78344828	153.169014

La figura 21 presenta la gráfica de  $t/q_t$  vs  $t$  para el modelo de pseudo-segundo orden, a partir de la cual se obtuvieron la pendiente y el intercepto mediante regresión lineal, determinándose así la ecuación correspondiente:

$$\frac{t}{q_t} = 1.2776 t + 0.8736 \text{ con } (R^2 = 0.9999) \quad (27)$$

De donde:

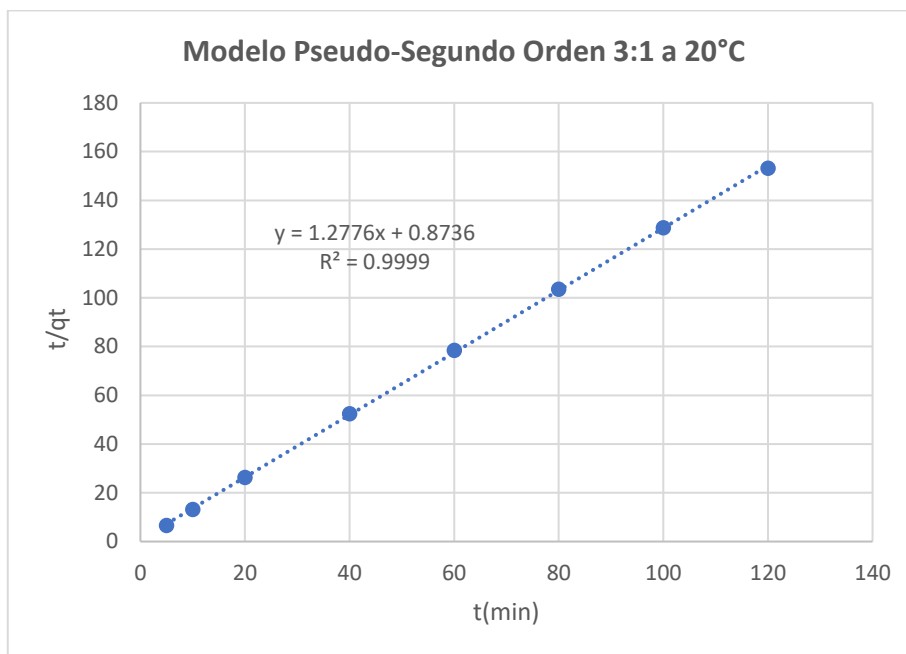
$$\frac{1}{q_e} = 1.2776 \rightarrow q_e = 0.7827 \quad (28)$$

$$\frac{1}{(k_2 q_e^2)} = 0.8736 \rightarrow k_2 = 1.87 \text{ min}^{-1} \quad (29)$$

El mismo procedimiento se aplicó a todas las relaciones Fe:Cu y a las diferentes temperaturas estudiadas, cuyos resultados se presentan en los apéndices B, C y D. De este modo se obtuvieron las gráficas correspondientes, a partir de las cuales se determinaron los valores de  $q_e$  y  $k$  para cada relación Fe:Cu y cada temperatura, de acuerdo con el modelo de pseudo-segundo orden. Todos estos resultados se resumen en la Tabla 26.

**Figura 21:**

*Modelo cinético de pseudo segundo orden relación 3:1 a 20 °C*



En función de los valores de  $R^2$  obtenidos y del comportamiento coherente de los parámetros cinéticos, se concluye que el modelo de pseudo-segundo orden representa de forma más precisa la dinámica del proceso de intercambio catiónico, lo cual coincide con lo reportado por Swelam et al. (2015), quienes observaron que la cinética de remoción de  $\text{Cu}^{2+}$  mediante resinas catiónicas se ajusta adecuadamente a estos modelos. Así también estos resultados coinciden con lo reportado por Ho & McKay (2002) y Plazinski et al. (2013), quienes destacan el predominio de modelos de pseudo segundo orden en la descripción de sistemas de sorción de  $\text{Cu}^{2+}$ .

Por lo tanto, se realizó el análisis del modelo cinético en la concentración de 03:01 en relación a Fe:Cu, variando las temperaturas de trabajo ya que observando el diagrama

de Pareto (figura 15), nos muestra que es más significativa la variación de temperaturas que la de concentración o ambos parámetros, así también lo corrobora la figura 20, por lo cual a modo de validación del modelo seleccionado, se compararon los valores experimentales de extracción de cobre con los valores teóricos calculados mediante el modelo de pseudo-segundo orden (ecuación 27).

La Tabla 30 presenta los resultados obtenidos para la relación Fe:Cu de 3:1 a 20 °C, condición que corresponde a la mejor extracción tanto experimental como teórica dentro de las condiciones previamente descritas.

**Tabla 30:**

*Comparación de porcentaje de extracción experimental vs teórico a una relación de concentración de Fe:Cu 3:1 a 20°C en el proceso de intercambio catiónico*

Fe:Cu	Temperatura (C°)	Tiempo (min)	% de extracción de Cu experimental	% de extracción de Cu teórico	Desviación (%)
<b>03:01</b>	<b>20</b>	5	75.0345	68.85534868	8.235059
		10	75.4483	73.26222014	2.897423
		20	75.8621	75.68418503	0.234483
		40	76.2759	76.9562273	0.891980
		60	76.4138	77.38979693	1.277261
		80	77.2414	77.60841896	0.475185
		100	77.6552	77.74018608	0.109476
		120	78.3448	77.82827968	0.659326

La Figura 22 muestra la comparación gráfica entre los valores experimentales y teóricos, el modelo presenta excelente correlación ( $R^2 > 0.999$ ) para  $t > 20$  min, validando



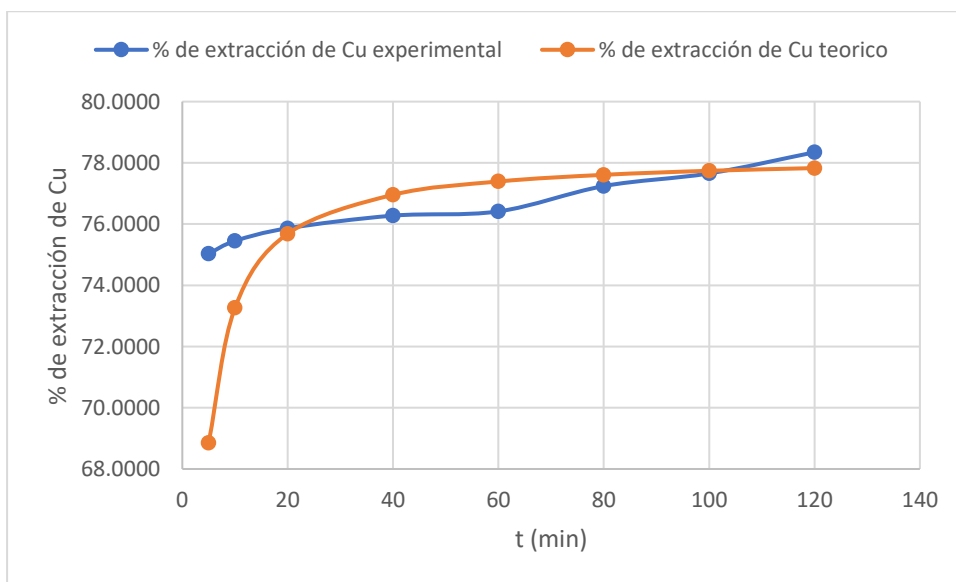
su aplicabilidad en la etapa controlante del proceso. Sin embargo, la subestimación en los primeros 10 minutos (desviación máxima 8.24% a 5 min) sugiere un mecanismo bifásico:

- Etapa rápida inicial (<10 min): Intercambio superficial rápido entre  $\text{Fe}^{3+}$  y Cu-EDTA, favorecido por alta concentración iónica y pH ácido ( $\text{pH} < 3$ ).
- Etapa lenta posterior: Controlada por quimio sorción, descrita adecuadamente por pseudo-segundo orden.

Este comportamiento es consistente con literatura en intercambio catiónico en medios ácidos, donde frecuentemente se observan etapas iniciales rápidas atribuidas a accesibilidad superficial, seguidas de procesos más lentos controlados por afinidad química (Ho Y. S., 2006).

### Figura 22:

*Porcentaje de extracción de Cu experimental vs teórico para relación Fe:Cu 3:1 a 20 °C.*



#### 4.6.6. Energía de activación

Posterior al análisis cinético se realizó un estudio para determinar la energía de activación mediante la ecuación de Arrhenius (ecuación 11), se ajustó a una ecuación lineal la relación entre  $\ln k$  y  $1/T$ , se seleccionó exclusivamente el modelo cinético de Pseudo segundo orden, dado que presentó los mejores ajustes estadísticos ( $R^2 \geq 0.99$ ) y describe adecuadamente la cinética de intercambio catiónico en el sistema  $\text{Fe}^{3+}\text{--Cu}^{2+}$ .

La tabla 31 muestra los coeficientes de determinación ( $R^2$ ) obtenidos al aplicar los modelos de Arrhenius y Eyring a los datos cinéticos ajustados por pseudo segundo orden. Se observa que en la relación  $\text{Fe}:\text{Cu} = 03:01$ , el modelo pseudo segundo orden logra un  $R^2$  superior a 0.995, evidenciando una mejor concordancia con la teoría de activación molecular y consolidando su aplicabilidad tanto cinética como termodinámica. Estos resultados validan el uso del modelo pseudo segundo orden como el más representativo, para describir el comportamiento del sistema  $\text{EDTA--Cu}$  frente al proceso de intercambio catiónico, especialmente en condiciones donde la estabilidad del complejo metálico es más sensible térmicamente.

**Tabla 31:**

*$R^2$  para modelo cinético de Pseudo Segundo Orden*

Relación Fe:Cu	$R^2$	
	Pseudo segundo orden Arrhenius	Eyring
01:01	0.7465	0.7613
02:01	0.1632	0.2504
03:01	0.995	0.9954

Las gráficas de Arrhenius y Eyring del modelo de Pseudo Segundo Orden, para cada relación de concentración se encuentran en el apéndice B, C y D.

A partir de los datos obtenidos de la pendiente de la gráfica de Arrhenius se calculó la energía de activación  $E_a$  obteniendo un valor de -61.9110 kJ/mol, para la relación molar de Fe:Cu de 3:1 lo que sugiere que se requiere una cantidad moderada de energía para activar el proceso de intercambio catiónico siendo el  $R^2$  mayor, lo cual describe con gran precisión la variación de K con la temperatura, así como lo muestra la tabla 32.

**Tabla 32:**

*Energía de activación para modelo cinético de Pseudo Segundo Orden*

Relación Fe:Cu	$E_a$ (KJ/mol)	$R^2$
01:01	24.7580	0.7459
02:01	8.3140	0.1633
03:01	-61.9110	0.995

Aunque la gráfica de Arrhenius mostró una pendiente obtenida en la gráfica de  $\ln(k)$  vs  $1/T$  fue positiva, este comportamiento refleja una disminución de la constante cinética con el incremento térmico, lo que indica una desviación del modelo clásico de Arrhenius. Este comportamiento contraviene la suposición clásica del modelo, pero no invalida la representación cinética, sino que sugiere un cambio en el mecanismo de control. Según Mustapha et al. (2019); Marin et al. (2020); Lemos et al. (2007), este fenómeno puede asociarse a efectos de saturación, reorganización superficial o estabilización térmica del complejo metálico, especialmente en sistemas donde interviene EDTA como agente complejante donde se observa una inversión térmica de la reactividad. Por lo tanto, se

concluye que el proceso presenta una dependencia inversa respecto a la temperatura en el rango evaluado, sin afectar la validez del modelo aplicado. Tal como reporta Plazinski et al. (2013), no todos los sistemas cinéticos responden linealmente al incremento térmico, especialmente en procesos dominados por interacciones químicas reversibles o difusionales.

Así mismo al realizar el ajuste lineal de la ecuación de Eyring (véase ecuación 13) aplicado al modelo cinético de Pseudo Segundo Orden permitió obtener los valores de entalpía de activación ( $\Delta H$ ) y entropía de activación ( $\Delta S$ ) para cada relación molar Fe:Cu. Estos resultados se presentan en la Tabla 33, donde se observa que  $\Delta H$  varía entre  $-10.11$  y  $-64.30$  kJ/mol, mientras que  $\Delta S$  toma valores positivos entre  $0.0750$  y  $0.2612$  J/mol·K.

**Tabla 33:**

*Entalpía y entropía de activación para modelo cinético de Pseudo Segundo Orden*

Relación Fe:Cu	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol K)	$R^2$
01:01	-60.3729	0.2451	0.7608
02:01	-10.1123	0.0750	0.2503
03:01	-64.3063	0.2612	0.9953

Aunque tradicionalmente se espera que la entalpía de activación sea positiva, en este estudio se obtuvieron valores negativos que son coherentes con un comportamiento exotérmico, asociado a procesos que no requieren aporte energético externo para alcanzar el estado de transición. Este fenómeno ha sido reportado por Marin et al. (2020), quienes documentan reacciones de sorción donde la formación de complejos estables, como EDTA-Cu<sup>2+</sup>, reduce la energía total del sistema en condiciones térmicas específicas.

El hecho de que los valores de  $\Delta S$  sean positivos en todos los casos indica que el estado activado es más desordenado que el estado inicial. Este incremento de entropía sugiere una mayor libertad molecular al alcanzarse el estado de transición, posiblemente debido a la disociación parcial del complejo EDTA- $\text{Cu}^{2+}$  o a la redistribución de especies durante el intercambio catiónico. Según lo planteado por Vieira (2007), los sistemas que involucran desestabilización de complejos metálicos en medio ácido tienden a aumentar la entropía al generar configuraciones más móviles y menos estructuradas.

Además, los valores de  $R^2$  obtenidos en la linealización de Eyring permiten evaluar la confiabilidad del ajuste termodinámico. Tal como se muestra en la Tabla 33, la relación Fe:Cu = 03:01 presentó un  $R^2$  de 0.9953, lo que indica una fuerte dependencia térmica y confirma que este sistema presenta una respuesta energética más definida. En contraste, la relación Fe:Cu = 02:01 mostró una entalpía baja y un  $R^2$  de 0.2503, lo que sugiere la influencia de factores adicionales como competencia de especies metálicas, distribución de ligantes o interferencia en los sitios activos.

#### 4.7. Precipitación selectiva

A partir de 25 mL de la mezcla post - intercambio catiónico (52 mL totales, conteniendo 0.1110 g de  $\text{Cu}^{2+}$  liberado), se implementó el siguiente protocolo de precipitación selectiva:

- Pretratamiento redox: Se agregaron 5 mL de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  0.1 M como agente reductor, observándose la formación de sedimentos blancos (posiblemente azufre elemental) y un color celeste turbio (figura 23).

**Figura 23:**

*Pretratamiento redox*



- Primera precipitación (pH 4.5): a los 30 ml de solución post tratamiento redox con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  se adicionó NaOH 1M hasta alcanzar pH 4.5, consumiendo 16 mL. Esto generó un precipitado blanco-verdoso (0.2541 g), atribuible principalmente a hidróxidos/óxidos férricos residuales. El filtrado (27.5 mL) presentaba un color azul claro (figura 24).

**Figura 24:**

*Primera precipitación*



- Segunda precipitación (pH 7.5): Al filtrado anterior se continuó agregando NaOH 1M (7.5 mL) hasta pH 7.5, obteniéndose un precipitado de color azul con tonalidades verdes (0.1850 g), característico del hidróxido de cobre (II). El licor madre final (23 mL) exhibía un color azul intenso, incluso al elevar el pH hasta 11, indicando la presencia de especies de cobre solubles (figura 25).

**Figura 25:**

*Segunda precipitación*



La separación por etapas permitió diferenciar visualmente los productos y realizar filtraciones sucesivas, confirmando la eficacia del procedimiento para la precipitación selectiva, la tabla 34 muestra la relación entre pH y la cantidad de reactivo necesario para la separación, así como las observaciones visuales.

**Tabla 34:**

*Volumen gastado de NaOH (0.5 M) para precipitar Fe y Cu*

pH	Volumen gastado (ml)	Metal precipitado	Observación del precipitado
4.5	16	FeOH	sólido blanquecino, solución azul más clara
7.5	7.5	CuOH	sólido azul con tonalidades verdes, solución azul intenso

#### 4.8. Recuperación de EDTA

El licor resultante de la filtración a pH 7.5 presentó un color azul intenso característico, y un pH de aproximadamente 7.5. Este color es una evidencia visual inequívoca de la presencia de especies de cobre (II) en solución. Considerando que el  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  sólido (precipitado azul) fue removido por filtración, y que el cobre iónico libre ( $\text{Cu}^{2+}$  acuoso) precipitaría mayoritariamente a este pH, el color azul persistente sólo puede explicarse por la presencia de complejos de cobre solubles y estables.

En el sistema químico estudiado, el agente con mayor capacidad para formar complejos solubles y estables con el cobre a pH neutro y alcalino es el EDTA. La constante de estabilidad condicional del complejo Cu-EDTA a pH 7.5 sigue siendo muy alta ( $\log K' > 10$ , ver Figura 2), lo que confirma que esta especie puede ser la responsable del color observado (Harris, 2010). Esta observación es coherente y consistente con los resultados del balance de masa (Sección 4.9.4), el cual indicó que aproximadamente 0.1052 g de



cobre (52% de la inicial) permanecieron en solución como Cu-EDTA después del intercambio catiónico.

#### ***4.8.1. Implicancias para la Recuperación Cuantitativa del EDTA***

La presencia confirmada de Cu-EDTA en el licor madre tiene consecuencias directas para la recuperación del agente quelante:

- EDTA no recuperado en forma libre: El EDTA asociado al cobre remanente no está disponible para complejar nuevos iones metálicos en un ciclo de lixiviación subsecuente. Representa una fracción del reactivo que no se recupera en su forma activa.
- Inviabilidad de la titulación directa: Como se anticipó en la metodología, la presencia del complejo impidió la cuantificación del EDTA libre por el método complexométrico estándar. Esto valida la decisión metodológica y subraya la necesidad de técnicas analíticas más específicas (separación por cromatografía) para este tipo de mezclas.
- Composición del licor recuperado: El licor a pH 7.5 contiene una mezcla de:
  - Complejo Cu-EDTA estable (responsable del color).
  - Posiblemente EDTA libre o protonado, en equilibrio con el complejo.
  - Sales de sodio y otros productos de las reacciones.

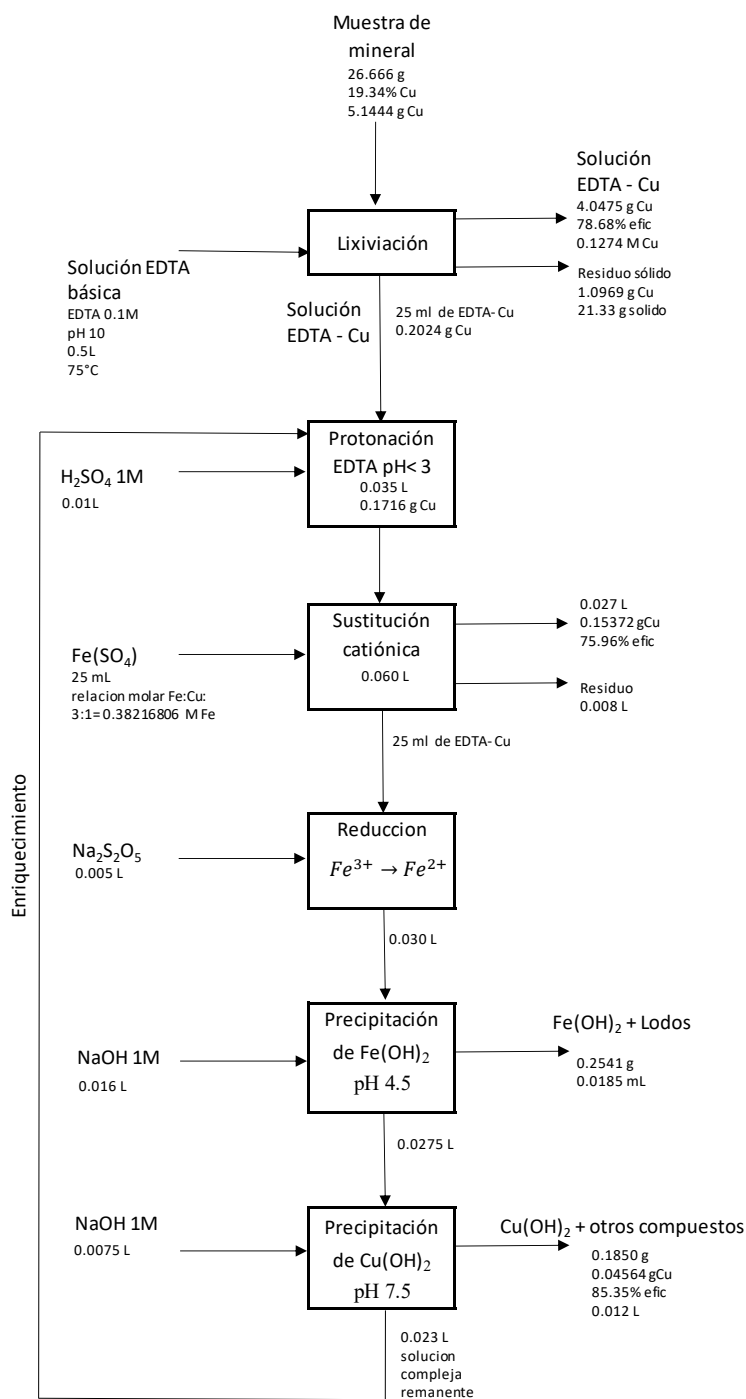
#### **4.9. Balance de masa del proceso completo**

A continuación, se presenta un balance integral de masa para las tres etapas principales del proceso: lixiviación, intercambio catiónico y precipitación. Para cada etapa se incluye una descripción del fundamento químico, las ecuaciones representativas, los cálculos de eficiencia basados en datos experimentales y una discusión de los resultados. Este balance permite evaluar la distribución del cobre a lo largo del proceso y analizar las posibles causas de las pérdidas observadas.

En la Figura 26 se presenta un diagrama de bloques del proceso completo, que resume el flujo de materiales, las masas de cobre en cada etapa y los volúmenes de solución involucrados, con base en los datos experimentales obtenidos a continuación.

**Figura 26:**

*Diagrama de bloques del proceso de extracción de cobre y recuperación de EDTA, con balance de masa basado en datos experimentales.*



#### 4.9.1. Datos iniciales y cálculos base

- Mineral de partida:  $m_{\text{mineral}} = 26.6 \text{ g}$
- Contenido de cobre (FRX):  $\%Cu = 19.34\%$
- Masa total de cobre en el mineral:

$$n_{Cu \text{ total}} = m_{\text{mineral}} \cdot \frac{\%Cu}{100} = 26.6g \cdot 0.1934 = 5.1444g$$

- Moles totales de cobre:

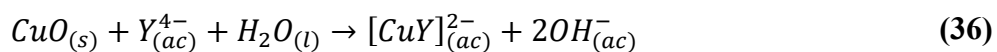
$$n_{Cu \text{ total}} = \frac{m_{Cu \text{ total}}}{M_{Cu}} = \frac{5.1444g}{63.55 \text{ g/mol}} = 0.0810mol$$

#### 4.9.2. Etapa 1: Lixiviación con EDTA

La lixiviación consiste en la extracción del cobre presente en el mineral oxidado mediante la formación de un complejo soluble con EDTA en medio básico. A pH 10, el EDTA está mayoritariamente en su forma completamente desprotonada  $Y^{4-}$  (figura 2), la reacción con  $Cu^{2+}$  sería:



El cobre proviene de un óxido:



El EDTA actúa como agente quelante hexadentado, formando un complejo octaédrico muy estable con el ion  $\text{Cu}^{2+}$ , lo que favorece su disolución.

Condiciones experimentales:

- Volumen de lixiviante:  $V_{lix} = 0.5 \text{ L}$
- Concentración de Cu en solución lixiviada, calculada a partir de la absorbancia leída en el espectrofotómetro:  $C_{lix} = 0.1274 \text{ mol/L}$

Cálculos:

- Moles de Cu lixiviados:

$$n_{Cu \text{ lix}} = C_{lix} \cdot V_{lix} = 0.1274 \text{ mol/L} \cdot 0.5 \text{ L} = 0.06369 \text{ mol}$$

- Masa de Cu lixiviada:

$$m_{Cu \text{ lix}} = n_{Cu \text{ lix}} \cdot M_{Cu} = 0.06369 \text{ mol} \cdot 63.55 \text{ g/mol} = 4.0475 \text{ g}$$

- Eficiencia de lixiviación:

$$\eta_{lix} = \frac{m_{Cu \text{ lix}}}{m_{Cu \text{ total}}} \cdot 100 = \frac{4.0475 \text{ g}}{5.1444 \text{ g}} \cdot 100 = 78.68\%$$

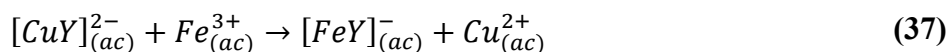
Se logró extraer el 78.68% del cobre presente en el mineral. Las pérdidas (~21.3%) se atribuyen principalmente a la presencia de fases mineralógicas refractarias no accesibles al EDTA en las condiciones experimentales, posiblemente sulfuros o silicatos, y a limitaciones de difusión en partículas de mayor tamaño. Este resultado es coherente con la

cinética observada, que mostró una etapa inicial rápida seguida de una etapa lenta controlada por difusión.

#### 4.9.3. *Etapa 2: Intercambio Catiónico*

En esta etapa, el  $\text{Fe}^{3+}$  desplaza al  $\text{Cu}^{2+}$  del complejo  $[\text{Cu-EDTA}]^{2-}$  debido a la mayor estabilidad del complejo  $[\text{Fe-EDTA}]^{3-}$  en medio ácido a pH inferiores a 3 (figura 3). Se agregó  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para bajar el pH. El EDTA en medio ácido se protona, pasando a  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  o  $\text{H}_3\text{Y}^-$  según el pH final. Si bajamos a  $\sim\text{pH}$  3–5, la especie predominante es  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  (figura 2). El complejo  $\text{CuY}^{2-}$  es estable, pero en medio ácido puede protonarse parcialmente. La acidificación no libera el cobre, solo protona el EDTA libre.

La reacción de intercambio es:



La constante de estabilidad condicional del complejo férrico es superior a la del cúprico en medio ácido, lo que impulsa el equilibrio hacia la liberación del  $\text{Cu}^{2+}$ .

Preparación de la alícuota:

- Volumen tomado:  $V_{alícuota} = 25 \text{ mL} = 0.025 \text{ L}$
- Fracción de la solución total:

$$f = \frac{V_{alícuota}}{V_{lix}} = \frac{0.025 \text{ L}}{0.5 \text{ L}} = 0.05 \text{ (5\%)}$$

- Masa de Cu en la alícuota:

$$m_{Cu \text{ alícuota}} = m_{Cu \text{ lix}} \cdot f = 4.0475g \cdot 0.05 = 0.20238g$$

- Moles de Cu en la alícuota:

$$n_{Cu \text{ alícuota}} = \frac{m_{Cu \text{ alícuota}}}{M_{Cu}} = \frac{0.20238g}{63.55 \text{ g/mol}} = 0.00318 \text{ mol}$$

Protonación con  $H_2SO_4$ :

- Volumen agregado:  $V_{H_2SO_4} = 10 \text{ mL}$
- Volumen total después:  $V_1 = 25\text{mL} + 10 \text{ mL} = 35 \text{ mL} = 0.035 \text{ L}$
- Concentración después de protonación, calculada a partir de la absorbancia leída en el espectrofotómetro:  $C_1 = 0.0771 \text{ mol/L}$
- Moles de Cu después de protonación:

$$n_1 = C_1 \cdot V_1 = 0.0771 \text{ mol/L} \cdot 0.035 \text{ L} = 0.00270 \text{ mol}$$

- Masa de Cu después de protonación:

$$m_1 = n_1 \cdot M_{Cu} = 0.00270 \text{ mol} \cdot 63.55 \text{ g/mol} = 0.1716g$$

Intercambio con  $FeSO_4$ :

- Volumen de  $FeSO_4$  agregado:  $V_{FeSO_4} = 25 \text{ mL}$
- Volumen total final:  $V_2 = 35\text{mL} + 25 \text{ mL} = 60 \text{ mL} = 0.060 \text{ L}$
- Volumen final real = vol total – vol perd =  $60 \text{ mL} - 8 \text{ mL} = 52 \text{ mL} = 0.052\text{L}$
- Concentración después del intercambio, calculada a partir de la absorbancia leída en el espectrofotómetro:  $C_2 = 0.0276 \text{ mol/L}$

- Moles de Cu después del intercambio:

$$n_2 = C_2 \cdot V_2 = 0.0276 \text{ mol/L} \cdot 0.052 \text{ L} = 0.00143 \text{ mol}$$

- Masa de Cu después del intercambio:

$$m_2 = n_2 \cdot M_{Cu} = 0.00143 \text{ mol} \cdot 63.55 \text{ g/mol} = 0.09116 \text{ g}$$

- Eficiencia del intercambio catiónico:

$$\eta_{intercambio} = \frac{m_2}{m_{Cu \text{ alícuota}}} \cdot 100 = \frac{0.09116 \text{ g}}{0.20238 \text{ g}} \cdot 100 = 45.04 \%$$

Cobre que si se extrajo en el intercambio catiónico ( $\text{Cu}^{2+}$  liberado)

$$n_{Cu} = n_{Cu \text{ inicial}} - n_{Cu \text{ no extraído}} = 0.00318 \text{ mol} - 0.00143 \text{ mol} = 0.00175 \text{ mol}$$

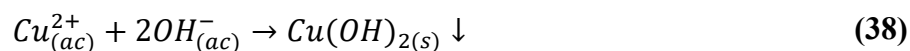
Masa de cobre liberado ( $\text{Cu}^{2+}$ ) en los 52 ml

$$m_{Cu \text{ liberado}} = 0.00175 \text{ mol} \cdot 63.55 \text{ g/mol} = 0.11122 \text{ g}$$

El modelo cinético de pseudo-segundo orden arrojó una eficiencia de intercambio catiónico del 45.04% para la relación Fe:Cu 3:1 a 20°C.

#### 4.9.4. *Etapas 2: Balance de Masa para la Precipitación de Hidróxidos*

El  $\text{Cu}^{2+}$  liberado en la etapa anterior se precipita como hidróxido mediante el ajuste alcalino del medio con NaOH. La reacción de precipitación es:





La precipitación se realizó en dos etapas (pH 4.5 y 7.5) para separar primero hidróxidos férricos y luego el hidróxido cúprico, aprovechando sus diferentes productos de solubilidad (Kps).

Se trabajó con 25 mL de la solución post - intercambio, que contenía la masa de Cu liberado calculada anteriormente.

Masa de cobre liberado en la alícuota de 25 ml post - intercambio

$$m_{Cu \text{ liberado } 25ml} = 0.11122 \text{ g} \cdot \frac{25ml}{52ml} = 0.05347 \text{ g}$$

Precipitación con NaOH

Datos del precipitado:

- Masa del precipitado:  $m_{sólido} = 0.1850 \text{ g}$
- Ley de cobre en el sólido (XFR): %Cu = 24.67%

Masa de cobre en el precipitado:

$$m_{precipitado} = m_{Cu \text{ precipitado}} \cdot \frac{\%Cu}{100} = 0.1850 \text{ g} \cdot 0.2467 = 0.04564 \text{ g}$$

$$n_{precipitado} = \frac{m_{Cu \text{ precipitado}}}{M_{Cu}} = 0.00143 \frac{mol}{63.55 \text{ g/mol}} = 0.000718 \text{ mol}$$

$$\eta_{precipitado} = \frac{m_{precipitado}}{m_{Cu \text{ liberado } 25ml}} \cdot 100 = \frac{0.04564 \text{ g}}{0.05347 \text{ g}} \cdot 100 = 85.35 \%$$

Se logró recuperar como  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  sólido el 85.35% del cobre iónico presente en la solución de alimentación. Las pérdidas (~14.65%) pueden deberse a:

- Formación de complejos solubles: A pH elevado, parte del  $\text{Cu}^{2+}$  puede formar especies complejas solubles como  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$  o permanecer como Cu-EDTA residual.
- Arrastre mecánico: Pérdidas de finos durante las etapas de filtración y lavado del precipitado.
- Precipitación incompleta: Limitaciones cinéticas o locales en la mezcla que impidieron alcanzar el equilibrio de solubilidad en todo el volumen.

#### 4.9.5. *Balance de Materia del EDTA y Conclusión Conceptual*

Aunque no se pudo cuantificar la concentración de EDTA libre, se puede inferir su destino a partir del balance del cobre. Según el gasto volumétrico para la preparación de estándares de la curva de calibración, la relación de EDTA:Cu es de 1:1; entonces, en el complejo remanente:

- Moles de Cu después del intercambio: 0.001434 mol
- Moles de EDTA complejoado (no recuperable):  $\approx 0.001434$  mol
- Moles totales de EDTA iniciales en 25 mL de lixiviado (0.1M): 0.0025 mol
- Fracción de EDTA perdida/ complejoado

$$\frac{0.001434}{0.0025} \cdot 100 \approx 57\%$$

Por lo tanto, se estima que menos de la mitad ( $\sim 43\%$ ) del EDTA inicial podría teóricamente estar disponible en forma libre o regenerable. El proceso logra separar físicamente el cobre y concentrar el EDTA en una corriente líquida, pero su reutilización directa y efectiva estaría limitada por esta significativa fracción complejada.

#### 4.9.6. *Eficiencia Global del Proceso*

La eficiencia global del proceso, desde el mineral hasta el  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  precipitado, se calcula como el producto de las eficiencias de cada etapa:

$$\eta_{global} = \eta_{lixiviado} \cdot \eta_{intercambio} \cdot \eta_{precipitado}$$

$$\eta_{global} = 0.7868 \cdot 0.4505 \cdot 0.8535 = 30.25\%$$

Esto quiere decir que, por cada 100 gramos de cobre presente en el mineral, el proceso logra recuperar aproximadamente 30 gramos como hidróxido de cobre. Las principales etapas de pérdida son:

- Lixiviación incompleta: Pérdida del  $\sim 21\%$  (eficiencia del 78.68%).
- Intercambio catiónico: Pérdida del  $\sim 55\%$  (eficiencia del 45.05%).
- Precipitación: Pérdida del  $\sim 15\%$  (eficiencia del 85.35%).

La precipitación fue la etapa más eficiente, mientras que el intercambio catiónico constituye el cuello de botella principal del proceso. Para mejorar el rendimiento global, se recomienda priorizar la optimización del intercambio catiónico (por ejemplo, evaluando

relaciones Fe:Cu superiores a 3:1, ajustando el pH con mayor precisión, o utilizando agentes desplazantes alternativos con mayor afinidad).

#### **4.9.7. Ciclo de enriquecimiento del EDTA**

Dado que el licor resultante de la segunda precipitación (pH 7.5) presento un color azul intenso, indicativo de la presencia de complejos residuales de Cu-EDTA, se planteó un ciclo de enriquecimiento con el objetivo de recuperar el cobre remanente y mejorar la eficiencia global del proceso.

El procedimiento se llevó a cabo de la siguiente manera:

- Acidificación del licor madre:

Se tomaron 23 mL del licor madre post-precipitación (pH 7.5) y se agregaron 5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M bajo agitación constante, hasta alcanzar un  $\text{pH} \approx 3.0$ . Este ajuste ácido favorece la desestabilización de los complejos Cu-EDTA residuales y prepara el medio para el intercambio catiónico.

- Segundo intercambio catiónico:

Se preparó una solución de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  en una relación molar Fe:Cu de 3:1, tomando como base la concentración estimada de cobre remanente en el licor ( $\sim 0.015$  M según balance de masa previo). La solución de  $\text{FeSO}_4$  se añadió lentamente a la mezcla acidificada, manteniendo agitación constante a  $20^\circ\text{C}$  durante 2 horas.

- Precipitación selectiva en dos etapas:

Una vez completado el intercambio, se procedió a la precipitación alcalina en dos pasos, replicando la metodología descrita en la sección 3.8:

Primera etapa (pH 4.5): Adición de NaOH 0.5 M hasta pH 4.5 para precipitar hidróxidos/óxidos férricos.

Segunda etapa (pH 7.5): Continuación con NaOH 0.5 M hasta pH 7.5 para precipitar hidróxido de cobre (II).

- Filtración, secado y caracterización:

Los precipitados obtenidos en cada etapa se filtraron, secaron a 60 °C hasta peso constante, y se pesaron. El licor final se caracterizó visualmente y por medición de pH.

Cálculo de mejora tras el segundo intercambio:

Después del segundo intercambio la concentración baja a 0.01476M, significa que se extrajo más cobre del licor madre.

Moles de Cu-EDTA remanentes después del primer intercambio:

$$n_1 = C_{despues} \cdot V = 0.0276 \cdot 0.052 = 0.001435$$

Moles de Cu-EDTA después del segundo intercambio:

El volumen no cambia significativamente por lo cual:

$$n_2 = 0.01476 \cdot 0.052 = 0.000767 \text{ mol}$$

Moles de Cu extraídos en el segundo intercambio:

$$\Delta_n = 0.001435 - 0.000767 = 0.000668 \text{ mol}$$

Masa de Cu extraída en el segundo intercambio:

$$\Delta_m = 0.000668 \cdot 63.55 = 0.0425 \text{ g}$$

Nueva eficiencia de intercambio catiónico:

Masa total de Cu extraída en intercambio ( $1^\circ + 2^\circ$ ):

$$m_{\text{extraída total}} = 0.11122 + 0.0425 = 0.15372 \text{ g}$$

Eficiencia mejorada:

$$n_{\text{intercambio mejorado}} = \frac{0.15372}{0.20238} \cdot 100 = 75.96\%$$

Nueva eficiencia global:

Eficiencia de lixiviación:  $\eta_{lix} = 78.68\%$

Eficiencia de intercambio mejorada:  $\eta_{\text{intercambio}} = 75.96\%$

Eficiencia de precipitación mejorada:  $\eta_{\text{precip}} = 85.35\%$

$$\eta_{\text{global nueva}} = 0.7868 \cdot 0.7596 \cdot 0.8535 = 0.511 \text{ (51.1\%)}$$

El segundo intercambio catiónico aumenta la eficiencia del intercambio de 45.04% a 75.96%, y la eficiencia global del proceso de 30.25% a 51.1%, es decir, una mejora del 20.85 puntos porcentuales en la recuperación total de cobre desde el mineral hasta el hidróxido.

Esto demuestra que el ciclo de enriquecimiento para el proceso de intercambio catiónico puede ser una estrategia efectiva para mejorar el rendimiento del proceso.

La tabla 35 resume el balance de extracción de cobre a lo largo de las principales etapas del proceso: lixiviación, formación del complejo EDTA–Cu, protonación, intercambio catiónico y precipitación. Se presentan los valores de cantidad de cobre en moles y gramos, así como la eficiencia porcentual ( $\eta$ ) en las etapas donde fue posible calcularla. Los datos evidencian una alta eficiencia en la etapa de lixiviación (78.68 %) y en la precipitación final (85.35 %), y una eficiencia en la etapa del intercambio catiónico del (75.96 %).

**Tabla 35:***Balance final por procesos y sus eficiencias*

ETAPA	n MOLES Cu	m MASA Cu (g)	$\eta(\%)$
Lixiviación	0.06369	4.04754	78.68
EDTA-Cu alícuota de 25 mL	0.00318	0.20238	
Protonación con $H_2SO_4$	0.0027	0.17156	
Intercambio catiónico	0.000668	0.15372	75.96
Precipitación	0.000718	0.04564	85.35



## Conclusiones

- El presente estudio determinó que la extracción de cobre a partir de una solución compleja de EDTA-Cu, mediante intercambio catiónico con  $\text{Fe}^{3+}$ , alcanzó un porcentaje máximo de 78.3% bajo las condiciones óptimas de relación molar Fe:Cu 3:1 y temperatura de 20 °C. Este resultado cumple con el objetivo general al cuantificar el mayor rendimiento de extracción obtenido experimentalmente en la etapa central del proceso, validando la viabilidad técnica del intercambio catiónico como mecanismo de extracción del cobre desde complejos de EDTA.

No obstante, la eficiencia global del proceso integral considerando lixiviación, intercambio catiónico y precipitación fue del 30.25%, debido a limitaciones en la eficiencia del intercambio catiónico (45.05%). La aplicación de un segundo ciclo de intercambio mejoró la eficiencia global a 51.1%, demostrando que estrategias de etapas múltiples pueden optimizar significativamente la recuperación del metal, aunque persisten desafíos en la recuperación completa del agente quelante para su reutilización directa.

- En correspondencia con el primer objetivo específico, se determinó que una relación molar Fe:Cu de 3:1 y una temperatura de 20 °C representan las mejores condiciones para el intercambio catiónico, alcanzándose una mayor extracción del 76.77%.
- Acorde al segundo objetivo específico, se determinó que la cinética del intercambio catiónico se ajusta de mejor manera a un modelo de pseudo-segundo orden, con un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) mayor a 0.99 y una constante de velocidad (k) de

1.8684 para la relación de concentración molar de Fe:Cu de 3:1 y una temperatura de 20°C . Los parámetros termodinámicos obtenidos mediante los modelos de Arrhenius y Eyring teniendo así una energía de activación ( $E_a$ ) de -61.91 kJ/mol y una entalpía de activación ( $\Delta H$ ) de -64.31 kJ/mol, revelan un mecanismo exotérmico. Los valores positivos de la entropía de activación ( $\Delta S \approx 0.26 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ) indican que el estado de transición presenta un mayor desorden molecular, coherente con la desestabilización del complejo Cu-EDTA.

- En relación al tercer objetivo específico, se evaluó la recuperación del EDTA tras la precipitación selectiva de hidróxidos. El color azul y persistente del licor madre a pH 7.5 evidenció la presencia de complejos residuales de Cu-EDTA. Un balance de masa del cobre sugiere que el 57% del EDTA inicial permaneció complejoado y, por lo tanto, no está disponible para su reutilización directa, vinculando su recuperación a la eficiencia de la etapa de intercambio.

### Recomendaciones

- Optimizar la etapa de intercambio catiónico, principal cuello de botella identificado. Se sugiere:
  - Evaluar relaciones Fe:Cu superiores a 3:1.
  - Emplear agentes desplazantes alternativos con mayor afinidad por el EDTA en medio ácido.
  - Implementar un control más estricto del pH y el potencial redox (Eh) para favorecer el desplazamiento completo.
- Implementar técnicas analíticas complementarias para una cuantificación precisa del EDTA libre en mezclas complejas, como cromatografía líquida o métodos de separación previa, permitiendo una evaluación rigurosa de su potencial de recirculación.
- Realizar un estudio de escalado preliminar y un análisis técnico- económico que considere el costo del EDTA, los reactivos desplazantes, la energía consumida y la gestión de residuos, para determinar la viabilidad industrial de esta alternativa frente a los métodos convencionales de lixiviación ácida.

## Bibliografía

- Abril Díaz, N., Bárcena Ruiz, J. A., Fernández Reyes, E., Galván Cejudo, A., Jorrín Novo, J., Peinado Peinado, J., . . . Túnez Fiñana, I. (s.f.). Espectrofotetría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas. [*Practica de laboratorio*]. Universidad de Córdoba, Cordoba, España.  
[https://www.uco.es/dptos/bioquimica-biol-mol/pdfs/08\\_ESPECTROFOTOMETRIA.pdf](https://www.uco.es/dptos/bioquimica-biol-mol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETRIA.pdf)
- Alatríste Magaña, M. (2019). Influencia de los agentes quelantes (acetilacetona, isoeugenol, catecol y anhídrido itacónico) en el tamaño de poro de materiales mixtos sintetizados por el proceso sol-gel. [*Tesis de licenciatura*]. Universidad Nacional Autónoma de México, México.  
<https://tesiunamdocumentos.dgb.unam.mx/ptd2019/marzo/0786694/0786694.pdf>
- Atkins, P., & De Paula, J. (2010). *Physical Chemistry*. New York: W. H. Freeman and Company.
- Atuesta Rengifo, C. H. (1974). Comparación de cinco métodos para determinar la capacidad de intercambio catiónico en suelos alcalinos del Valle del Cauca. [*Tesis de grado*]. Universidad Nacional Palmira, Palmira, Colombia. Retrieved 2025, from [https://revistas.unal.edu.co/index.php/acta\\_agronomica/article/view/48448](https://revistas.unal.edu.co/index.php/acta_agronomica/article/view/48448)
- Barrantes Enriquez, F. D. (2017). Cinética de adsorción ndel Mn<sup>2+</sup> de las aguas residuales de la mina lunar de oro mediante el uso de residuos orgánicos generados de las

actividades acuícolas. *[Tesis de pregrado]*. Universidad Nacional del Altiplano, Puno. <https://www.repositorio.unap.edu.pe/handle/20.500.14082/11358>

Boletín estadístico minero. (2025). *La minería peruana marca nuevos récords en inversión, empleo y producción*. Boletín informativo.  
<https://cdn.www.gob.pe/uploads/document/file/9204570/7556131-bem-oct-2025.pdf?v=1766602636>

Bower (C.A.), Reitemeier (R.F.), & Fireman (M). (1952). Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils. *Soil Science*, 251-261.  
[https://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins\\_textes/divers16-03/01861.pdf](https://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/divers16-03/01861.pdf)

Brown, T. L., LeMay, H. E., Bursten, B. E., & Burdge, J. R. (2004). *Química. La ciencia central* (novena ed.). Mexico: PEARSON EDUCACIÓN.

Bustamante Botero, J. E., & Mauricio Carrascal, L. (2010). Estandarizacion de la tecnica espectrofotometrica (UV-VIS) para la cuantificacion de antraquinas presentes en productos a base de Aloe Vera. *[Tesis]*. Universidad Tecnologica de Pereira, Pereira.

Bustamante Cuadros, A. (2016). Lixiviacion de cobre con EDTA en minerales oxidados de cobre de la compañía tintaya Antapaccay. *(Tesis de grado)*. Universidad Nacional del Altiplano Puno, Puno.

Carpio Ramos, D. A. (2019). Evaluación Cinética del proceso de lixiviación de minerales oxidados de cobre en presencia de etilendiamintetracetato disódico en medio

básico. (*Tesis doctoral*). Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Arequipa. 1LIBRARY.

Caviedes Rubio, D. I., Muñoz Calderón, R. A., Perdomo Gualtero, A., Rodríguez Acosta, D., & Sandoval Rojas, I. J. (2015). Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. *Revista Ingeniería y Región*, 13(1), 73-90.  
<https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/5432290.pdf>

Chaabouni, A., Guesmi, F., Louati, I., Hannachi, C., & Hamrouni, B. (2015). Temperature effect on ion exchange equilibrium between CMX membrane and electrolytes solutions. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 535-541.  
<https://doi.org/10.2166/wrd.2015.008>

Chang, R. (2002). *Química* (Septima edicion ed.). (M. d. Ramirez Medeles, & R. Zugazagoltia Herranz, Trads.) Mexico: MCGRAW-HILL.

Christian, G. D. (2010). *Química Analítica* (sexta edicion ed.). Mexico: MCGRAW-HILL.  
<https://doi.org/10.1007 / s00216-014-7884-7>

Chun Wai, C., F. Porter, J., & Mckay, G. (22 de June de 2000). Elovich equation and modified second-order equation for sorption of cadmium ions onto bone char. *Journal of Chemical Technology an Biotechnology*, 75, 963-970.  
[https://doi.org/10.1002/1097-4660\(200011\)75:11<963::AID-JCTB302>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1097-4660(200011)75:11<963::AID-JCTB302>3.0.CO;2-Z)

Degrèmont. (s.f.). *Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Agua*. cursos

EDAR:

[http://cidta.usal.es/cursos/EDAR/modulos/Edar/unidades/LIBROS/logo/pdf/precipitacion\\_quimica.pdf](http://cidta.usal.es/cursos/EDAR/modulos/Edar/unidades/LIBROS/logo/pdf/precipitacion_quimica.pdf)

Di Palma, L., Ferrentelli, P., Merli, C., & Biancifiori, F. (2003). Recovery of EDTA and metal precipitation from soil flushing solutions. *Journal of Hazardous Materials, B*(103), 153-168. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00268-1](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00268-1)

Donalson, D., & Wren, S. (2015). Laboratory Kinetics. *[Article]*. University of Toronto, Canada. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382225-3.00475-8>

Enghag, P. (2004). *Encyclopedia of the elements*. Sweden: WILEY-VCH.

Fernandez Cristobal, A. (2015). Fitolixiviación asistida de metales por los Pelargoniums con ayuda del EDTA. *(Proyecto de fin de carrera)*. Universidad Zaragoza, Zaragoza.

Fogler, H. S. (2001). *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas* (3a.ed. ed.). (M. G. Trujano, Ed.) México: Pearson Educación de México.

Granados Moreno, J. E. (2014). *Soluciones Buffer - Amortiguadoras*. UNIVERSIDAD NACIONAL ABIERTA Y A DISTANCIA, ESCUELA DE CIENCIAS AGRICOLA, PECUARIAS Y DEL MEDIO AMBIENTE. Bogota - Colombia: UNIVERSIDAD NACIONAL ABIERTA Y A DISTANCIA.

- Greenwood, N. N., & Earnshaw, A. (1997). *Chemistry of the Elements* (Second Edition ed.). (t. propia, Trad.) Reino Unido (U.K.): Butterworth-Heinemann.
- Grupo Pochteca. (2015). *Pochteca*. Pochteca: <https://www.pochteca.com.mx/secuestrantes-o-agentes-quelantes/>
- Guiachetti Torres, D. A. (abril de 2011). Consumo de ácido sulfúrico y cinética de lixiviación de un mineral oxidado de cobre. (*Tesis de grado*). Universidad de Chile, Santiago, Chile. Repositorio academico de la universidad de chile.
- Hernández , J. (5 de octubre de 2012). DIAGRAMAS DE POURBAIX: HERRAMIENTA TERMODINÁMICA APLICADA A LOS PROBLEMAS DE CORROSIÓN. *Revista Digital de Investigación y Postgrado de la Universidad Nacional Experimental Politécnica “Antonio José de Sucre”*, 2(5), 297-306. Retrieved 15 de octubre de 2019.
- Hernandez, J. (2012). Diagramas de Pourbaix: herramienta termodinamica aplicada a a los problemas de corrosion. *Revista digital de investigacion y postgrado*, 2(4), 297-306.
- Ho, Y. S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, 681-689. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>
- Ho, Y. S., & McKay, G. (2002). Application of kinetic models to the sorption of copper(II) on to peat. *Adsorption Science & Technology*, 797–815. <https://doi.org/10.1260/026361702321104282>



Instituto Europeo de Química, Física y Biología. (4 de Noviembre de 2023). *IEQFB*

*Instituto Europeo de Química, Física y Biología*. <https://ieqfb.com/que-son-precipitaciones-quimicas/>

Isch Zambrano , T. A. (2016). Estudio de un sistema para el tratamiento de efluentes contaminados por compuestos surfactantes por un metodo fenton y fenton modificado con un agente quelante (EDTA). (*Tesis de grado*). Escuela politecnica nacional, Quito.

Kim, C., & Ong, S.-K. (1999). Recycling of lead-contaminated EDTA wastewater. *Journal of Hazardous Materials, B*(69), 273-286.

[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(99\)00115-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0304-3894(99)00115-6)

Laidler, K. J. (1987). *Chemical Kinetics*. Ottawa: Pearson.

Lazaro Mamani, J. A., & Navarro Pacha, F. (2021). ESTUDIO CINETICO DEL PROCESO DE LIXIVIACION CON EDTA DE MINERALES OXIDADOS DE COBRE DE LA ZONA DE TAYPITUNGA- CANAS- CUSCO. *TESIS*. UNIVERSIDAD NNACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO, CUSCO, CUSCO, PERU. Retrieved FEBRERO de 2024.

Lewis, A. (2017). *Precipitation of Heavy Metals*. In *Sustainable Heavy Metal Remediation*. South Africa: Springer. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-58622-9\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-58622-9_4)

Marin, N. M., Batrinescu, G., Stanculescu, I., Constantin, L., Cristea, N. I., Ionescu, A. I., & Traistaru, G. A. (2020). Experimental Model for Cu(II) and Fe(III) Sorption

from Synthetic Solutions Based on Maize Stalk. *Revista de Chimie*, 355-367.

<https://doi.org/10.37358/RC.20.6.8202>

Matthew Mendez, A., Penieres Carrillo, J. G., & Ortega Jimenez, F. (2023). Solubilidad. (*Monografía*). Facultad de Estudios Superiores Cuatitlan, UNAM.

Montgomery, D. C. (2017). *Design and analysis of experiments* (ninth edition ed.).

Arizona: Wiley.

Murray, R. K., Bender, D. A., Botham, K. M., Kennelly, P. J., Rodwell, V. W., & Weil, P.

A. (2009). *Harper. Bioquímica Ilustrada* (28 ed.). (B. Rivera Munoz , Trad.) McGraw Hill.

Mustapha, S., Shuaib, D. T., & Ndamitso, M. M. (2019). Adsorption isotherm, kinetic and thermodynamic studies for the removal of Pb(II), Cd(II), Zn(II) and Cu(II) ions from aqueous solutions using Albizia lebbbeck pods. *Applied Water Science*, 142.

<https://doi.org/10.1007/s13201-019-1021-x>

Oilfield Glossary . (2019). *Oilfield Glossary* . Oilfield Glossary :

[https://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/c/chelating\\_agent.aspx](https://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/c/chelating_agent.aspx)

Oviedo, C., & Rodriguez , J. (2003). The Chelating gent Under Environmental Scrutiny.

*Quimica Nova*, 26(6), 901-905. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000600020>

Padilla Stevenel, M. F. (2005). Remoción de Metales Pesados en Aguas Residuales

Industriales por la Técnica de Precipitación Alcalina. (*Tesis de licenciatura*).

Universidad de las Américas Puebla, Puebla - México.

[http://catarina.udlap.mx/u\\_dl\\_a/tales/documentos/leia/padilla\\_s\\_mf/capitulo2.pdf](http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/leia/padilla_s_mf/capitulo2.pdf)

Parra Vasquez, N. E. (2022). Evaluación de la eficiencia del óxido de calcio, para la remoción del hierro, en relaves de la mina Minsur por precipitación alcalina. [*Tesis de grado*]. Universidad Nacional del Altiplano, Puno, Peru.

<http://repositorio.unap.edu.pe/handle/20.500.14082/18777>

Pérez Arbeláez, E. (1997). *Todo sobre los quelatos* (Vol. 1). Colombia: Walko S.A. Todo sobre los quelatos:

[http://www.unipamplona.edu.co/unipamplona/portallG/home\\_4/mod\\_virtuales/modulo2/6.pdf](http://www.unipamplona.edu.co/unipamplona/portallG/home_4/mod_virtuales/modulo2/6.pdf)

Phillips, J. S., Strozak, V. S., Wistrom, C., & Zike, D. (2009). *Química. Conceptos y aplicaciones* (tercera ed.). (M. d. Ramirez Medeles, & R. Zugazagoitia Herranz, Trads.) Mc Graw Hill.

Plazinski, W., Dziuba, J., & Rudzinski, W. (2013). Modeling of sorption kinetics: the pseudo-second order equation and the sorbate intraparticle diffusivity. *Adsorption*. Springer, 1055–1064. <https://doi.org/10.1007/s10450-013-9529-0>

Pociecha, M., & Lestan, D. (2012). Recycling of EDTA solution after soil washing of Pb, Zn, Cd and As contaminated soil. *Chemosphere*(86), 843-846. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.11.004>

Ramirez Landaverde, E. M., & Romero Velasquez, G. I. (2011). Investigacion de la demanda comercial y calidad fisicoquimica del bicarbontao de sodio, dispensado en las farmacias del area metropolitana de San Salvador. (*Tesis de grado*). Universidad del Salvador, San Salvador.

Repetto Martínez, C. (2018). Evaluacion de tecnologias para lixiviación futura de sulfuros división Radomiro Tomic- Codelco. (*Tesis de grado*). Universidad de Concepción, Chile.

Ruiz, A. S. (1959). *El fenómeno de quelación en la bioquímica de los oligoelementos*. El fenómeno de quelación en la bioquímica de los oligoelementos:  
<https://www.ranf.com/wp-content/uploads/academicos/ina/1959.pdf>

Santos, M. S., Lemos, V. A., dos Santos, M. J., Vieira, D. R., & Novaes, C. G. (2007). Determination of copper in water samples by atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. *Microchim Acta*, 215-222. <https://doi.org/10.1007/s00604-006-0652-4>

Segura Egea , J. J., Jimenez Rubio-Manzanares, A., LLamas Cadaval, R., & Jimenez Planas, A. (1997). El ácido Etilendiaminotetraacético (EDTA) y su uso en endodoncia. *ENDODONCIA*, 15(2), 90-97.  
<https://personal.us.es/segurajj/documentos/CV-Art-Sin%20JCR/Endodoncia-Edta-1997.pdf>

- Shibukawa, M., Yanagisawa, M., Morinaga, R., Shimasaki, T., Saito, S., Wang, S.-t., & Feng, Y.-q. (2018). Synergistic effect of temperature and background counterions on ion-exchange equilibria. *RSC Advances*, 26849–26856.  
<https://doi.org/10.1039/c8ra03309a>
- Simonin, J. P. (2016). On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 300, 254-263. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079>
- Smith, J. M. (1991). *Ingeniería de la Cinética Química*. (A. Eroles Gomez, Trad.) Mexico: McGraw-Hill.
- Swelam, A., El-Nawawy, M., Salem, A., & Ayman, A. (2015). Copper(II) Removal using Three Cation Exchange Resins: Ion Exchange Equilibrium and Kinetics. *Middle East Journal of Applied Sciences*, 1017–1027.
- Tejada Tovar, C., Villabona Ortiz, Á., & Ruiz Rangel, V. (27 de noviembre de 2012). Biomasa residual para remoción de mercurio y cadmio: una revisión. (U. S. Cali, Ed.) *Ingenium*, 6(14), 11-21.  
<https://repositorio.usc.edu.co/server/api/core/bitstreams/fd04602a-596e-4199-8458-39dd3b02674b/content>
- Universidad abierta y a distancia de México (UnADM). (s.f.). Química Analítica. *[Programa de la asignatura]*. México.

Valenzuela Chanatasig, F. A. (2020). Evaluación del potencial de adsorción de la mazorca de maíz y fibra de coco para la eliminación de cafeína presente en medio acuoso. *[Proyecto previo a la obtención del título de Ingeniero Ambiental]*. Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.030>

Valenzuela García, J. L. (2022). *Hidrometalurgia*. Universidad de Sonora.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.47807/UNISON.205>

Yurkanis Bruice, P. (2008). *Química Organica. Quinta edición*. (V. Gonzales y Pozo, Trad.) Mexico: Person Educacion.

Zeng, Q. R., Sauve, S., Allen, H. E., & Hendershot, W. H. (2005). Recycling EDTA solutions used to remediate metal-polluted soils. *Enviromentl Pollution*(133), 225-21. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.06.006>

## Apéndices

## Apéndice A:

### Regresión lineal de la curva de calibración para la lixiviación de cobre

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coeficiente de correlación múltiple	0.99989624
Coeficiente de determinación R <sup>2</sup>	0.99979249
R <sup>2</sup> ajustado	0.79979249
Error típico	0.0030606
Observaciones	6

#### ANÁLISIS DE VARIANZA

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	1	0.22566416	0.22566416	24090.7007	1.0336E-08
Residuos	5	4.6836E-05	9.3673E-06		
Total	6	0.225711			

	<i>Coeficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Inferior 95%</i>	<i>Superior 95%</i>	<i>Inferior 95.0%</i>	<i>Superior 95.0%</i>
Intercepción	0	#N/D	#N/D	#N/D	#N/D	#N/D	#N/D	#N/D
Variable X 1	71.1402	0.4583	155.2118	0.0000	69.9620	72.3184	69.9620	72.3184



### Apéndice B:

#### Modelo cinético de pseudo segundo orden para relación de concentración Fe:Cu de 01:01

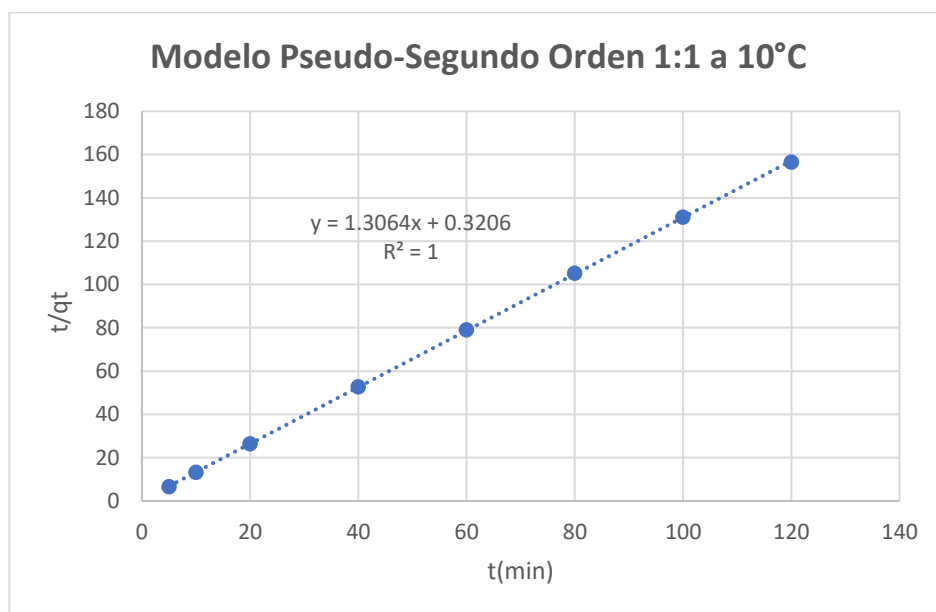
**Tabla B 1:**

*Datos para el modelo cinético de pseudo segundo orden para relación de concentración Fe:Cu de 01:01*

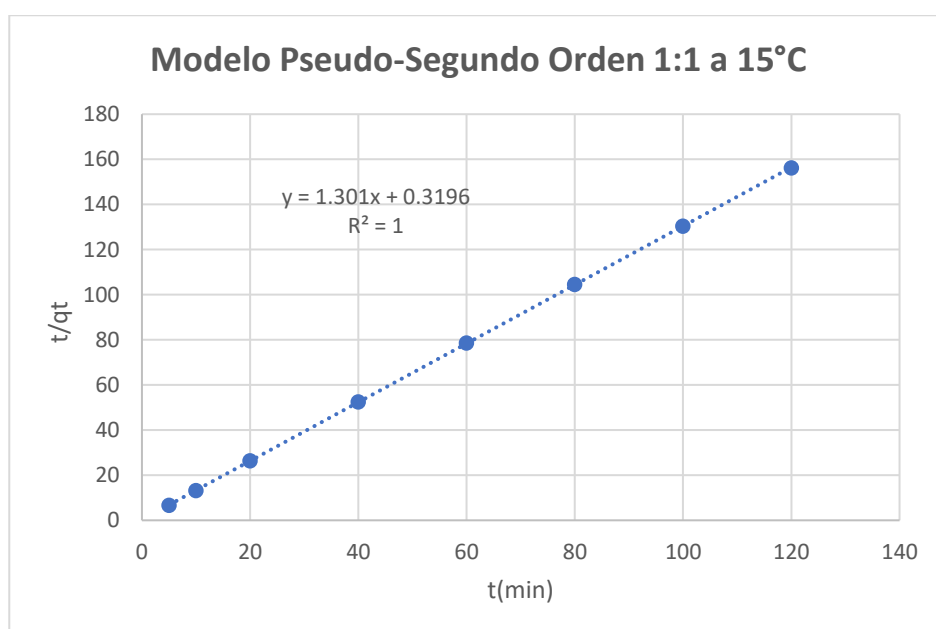
Relación Fe:Cu	T (°K)	t	qt (fraccion obtencion Cu)	t/qt
01:01	283.15	5	0.75586207	6.6149635
		10	0.75724138	13.2058288
		20	0.75862069	26.3636364
		40	0.75862069	52.7272727
		60	0.75862069	79.0909091
		80	0.76	105.263158
		100	0.76275862	131.103074
		120	0.76689655	156.47482
	288.15	5	0.75586207	6.6149635
		10	0.75724138	13.2058288
		20	0.75862069	26.3636364
		40	0.76137931	52.5362319
		60	0.76275862	78.6618445
		80	0.76551724	104.504505
		100	0.76689655	130.395683
		120	0.76827586	156.193896
	293.15	5	0.75172414	6.65137615
		10	0.75310345	13.2783883
		20	0.75448276	26.5082267
		40	0.76275862	52.4412297
		60	0.76689655	78.2374101
		80	0.7737931	103.386809
		100	0.77655172	128.774423
		120	0.77793103	154.255319

**Figura B 1:**

*Modelo cinético de pseudo segundo orden relación 1:1 a 10 °C*

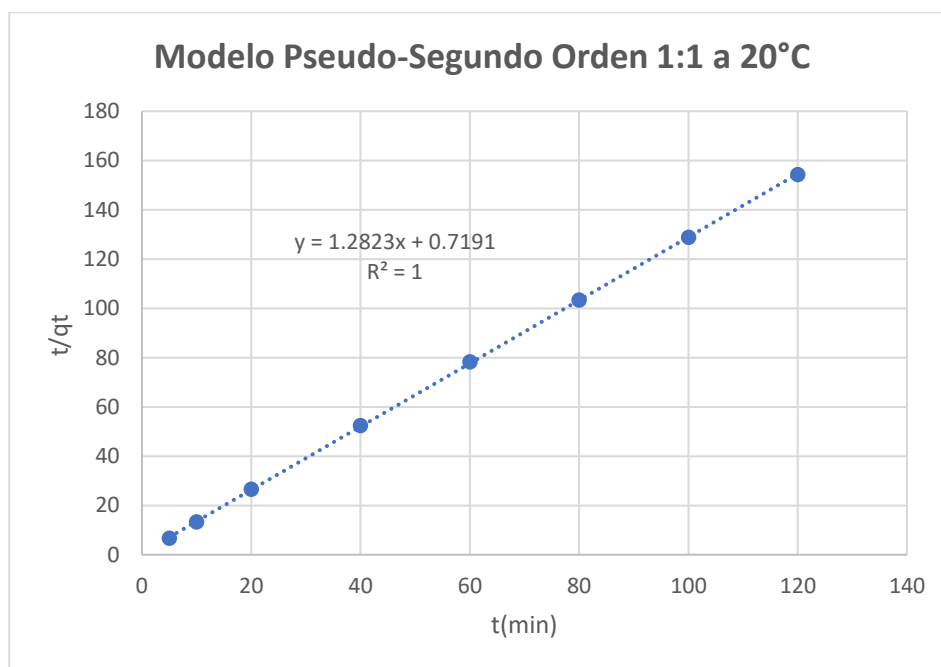
**Figura B 2:**

*Modelo cinético de pseudo segundo orden relación 1:1 a 15 °C*



**Figura B 3:**

*Modelo cinético de pseudo segundo orden relación 1:1 a 20 °C*

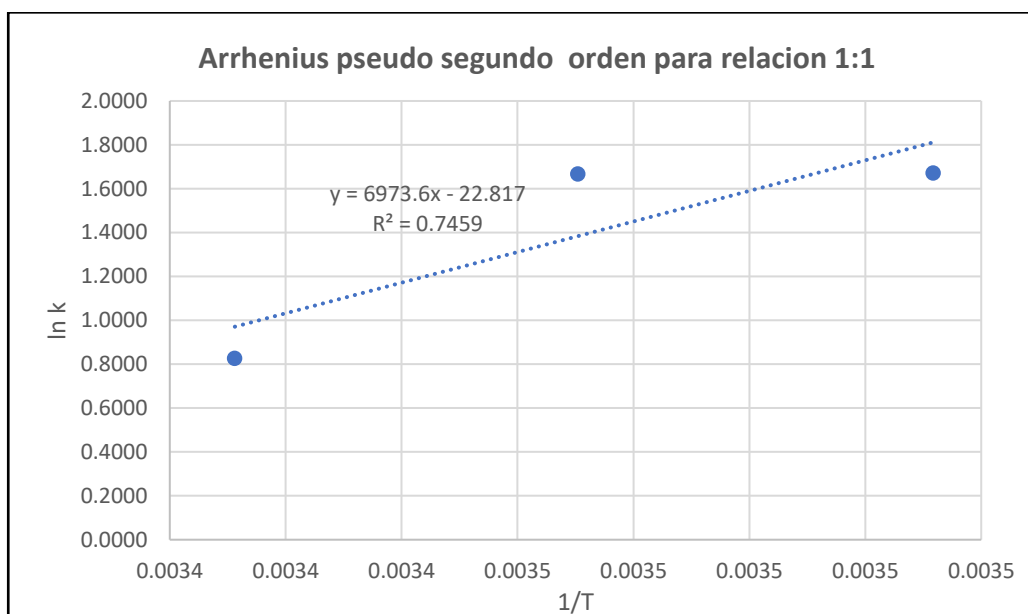
**Tabla B 2:**

*Datos para graficar Arrhenius y Eyring para la relación 1:1 modelo cinético pseudo segundo orden*

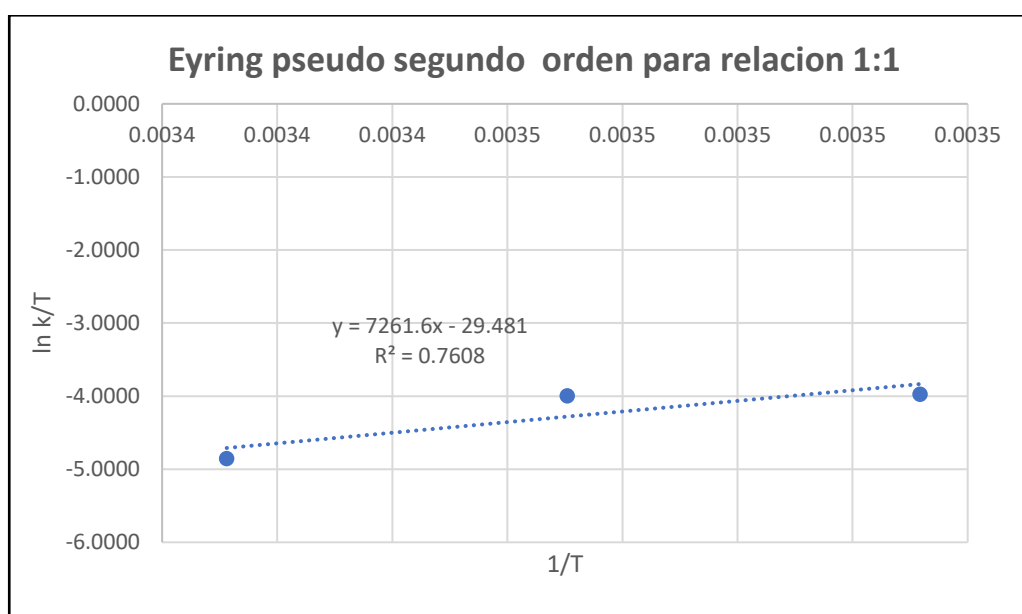
Relación Fe:Cu	T°K	m	b	qe	k	Arrhenius		Eyring	
						lnk	1/T	ln k/T	1/T
01:01	283.15	1.3064	0.3206	0.7655	5.3234	1.6721	0.0035	-3.9739	0.0035
	288.15	1.3010	0.3196	0.7686	5.2960	1.6670	0.0035	-3.9965	0.0035
	293.15	1.2823	0.7191	0.7798	2.2866	0.8271	0.0034	-4.8536	0.0034

**Figura B4:**

*Arrhenius para relación Fe:Cu de 1:1 modelo cinético pseudo segundo orden*

**Figura B 5:**

*Eyring para relación Fe:Cu de 1:1 modelo cinético pseudo segundo orden*



### Apéndice C:

#### Modelo cinético de pseudo segundo orden para relación de concentración Fe:Cu de 02:01

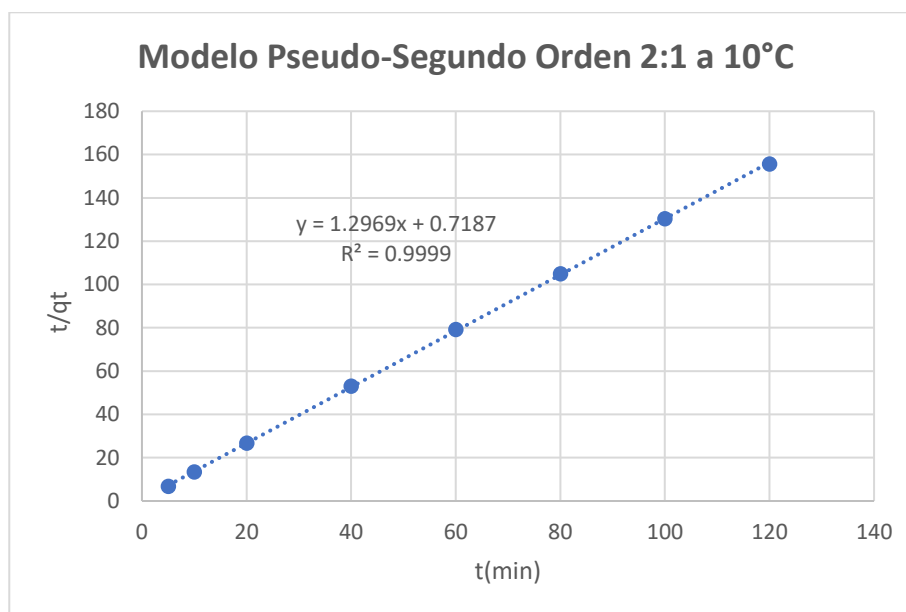
**Tabla C 1:**

*Datos para el modelo cinético de pseudo segundo orden para relación de concentración Fe:Cu de 02:01*

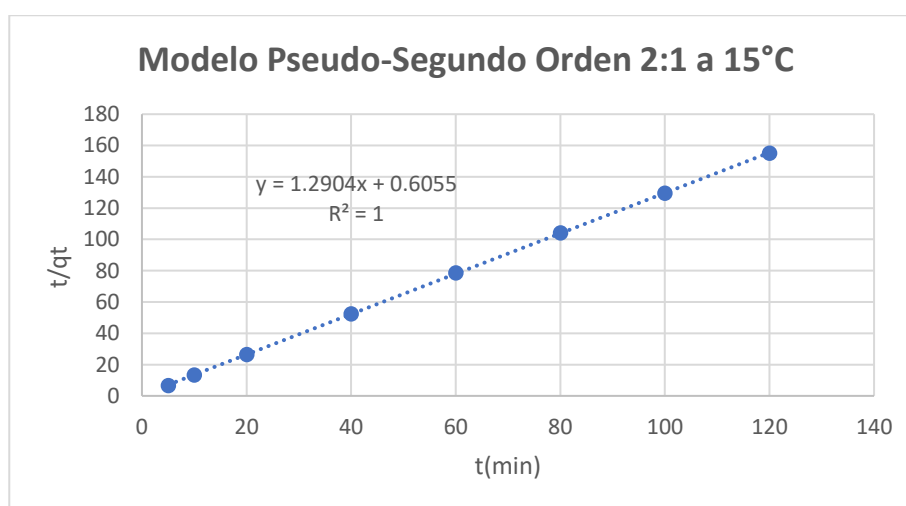
Relación Fe:Cu	T (°K)	t (min)	qt (fraccion obtencion Cu)	t/qt
02:01	283.15	5	0.7462069	6.70055453
		10	0.74758621	13.3763838
		20	0.75034483	26.6544118
		40	0.75448276	53.0164534
		60	0.75724138	79.2349727
		80	0.76275862	104.882459
		100	0.76689655	130.395683
		120	0.77103448	155.635063
	288.15	5	0.75172414	6.65137615
		10	0.75310345	13.2783883
		20	0.75448276	26.5082267
		40	0.76137931	52.5362319
		60	0.76413793	78.5198556
		80	0.76827586	104.129264
		100	0.77241379	129.464286
		120	0.7737931	155.080214
	293.15	5	0.75448276	6.62705667
		10	0.75586207	13.229927
		20	0.75862069	26.3636364
		40	0.76551724	52.2522523
		60	0.76827586	78.0969479
		80	0.77241379	103.571429
		100	0.78068966	128.091873
		120	0.78206897	153.439153

**Figura C 1:**

*Modelo cinético de pseudo segundo orden relación 2:1 a 10 °C*

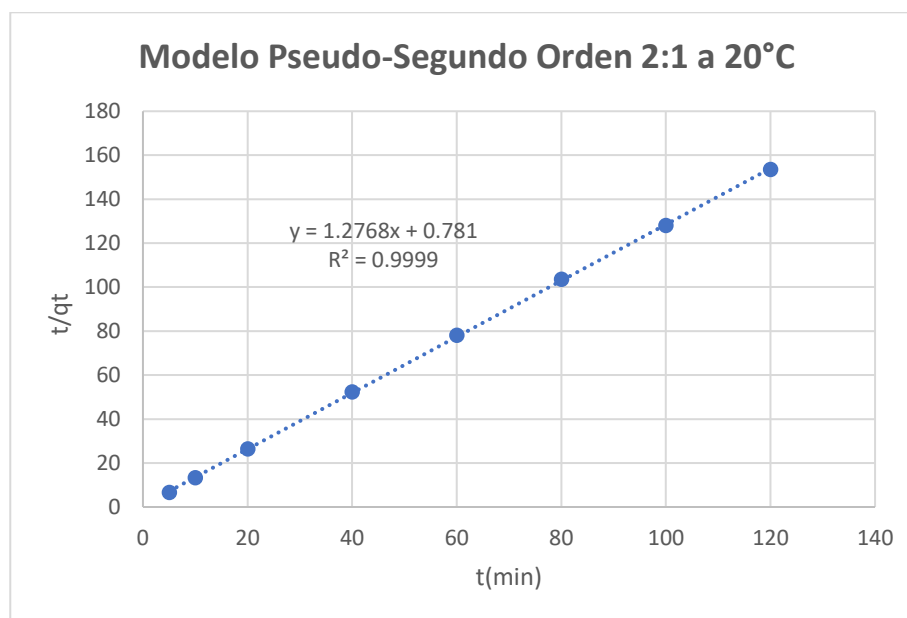
**Figura C 2:**

*Modelo cinético de pseudo segundo orden relación 2:1 a 15 °C*



**Figura C 3:**

*Modelo cinético de pseudo segundo orden relación 2:1 a 20 °C*

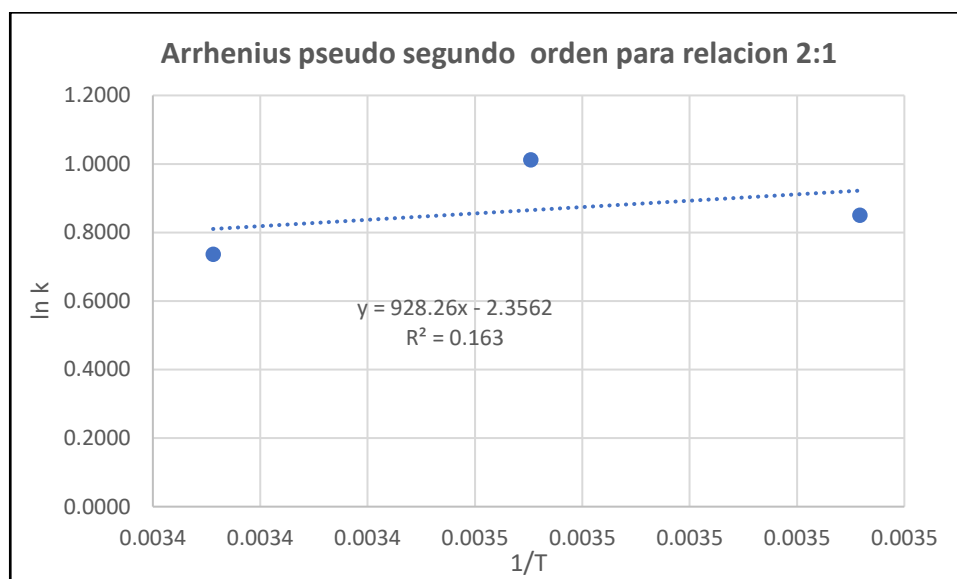
**Tabla C 2:**

*Datos para graficar Arrhenius y Eyring para la relación 2:1 modelo cinético pseudo segundo orden*

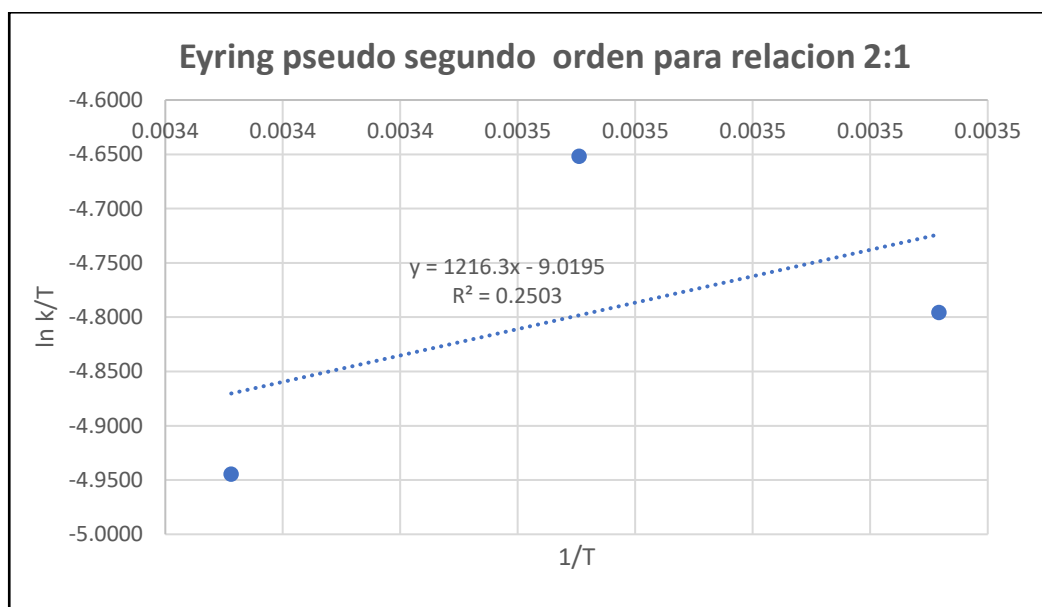
Relación Fe:Cu	T°K	m	b	qe	k	Arrhenius		Eyring	
						lnk	1/T	ln k/T	1/T
02:01	283.15	1.2969	0.7187	0.7711	2.3403	0.8503	0.0035	-4.7957	0.0035
	288.15	1.2904	0.6055	0.7750	2.7500	1.0116	0.0035	-4.6519	0.0035
	293.15	1.2768	0.7810	0.7832	2.0873	0.7359	0.0034	-4.9448	0.0034

**Figura C 4:**

*Arrhenius para relación Fe:Cu de 2:1 modelo cinético pseudo segundo orden*

**Figura C 5:**

*Eyring para relación Fe:Cu de 2:1 modelo cinético pseudo segundo orden*





### Apéndice D:

#### Modelo cinético de pseudo segundo orden para relación de concentración Fe:Cu de 03:01

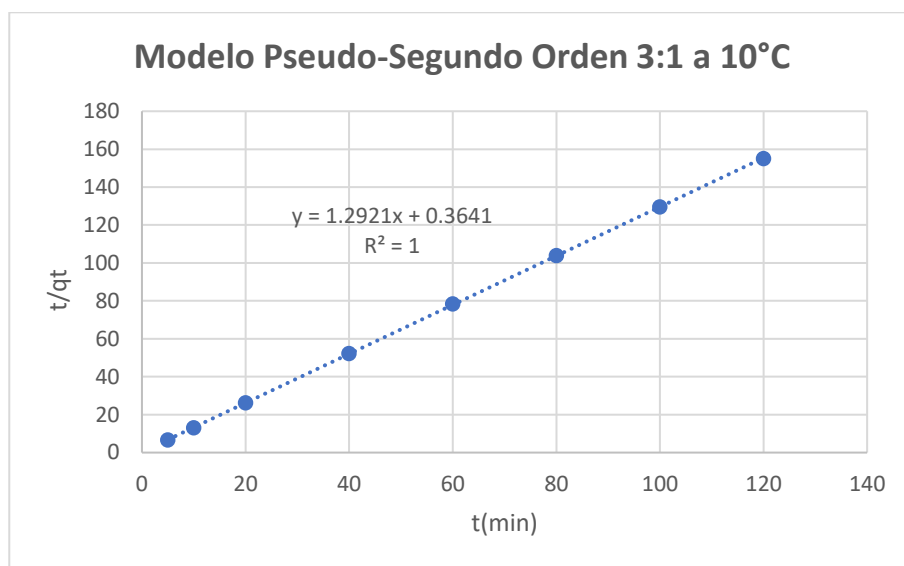
**Tabla D 1:**

*Datos para el modelo cinético de pseudo segundo orden para relación de concentración Fe:Cu de 03:01*

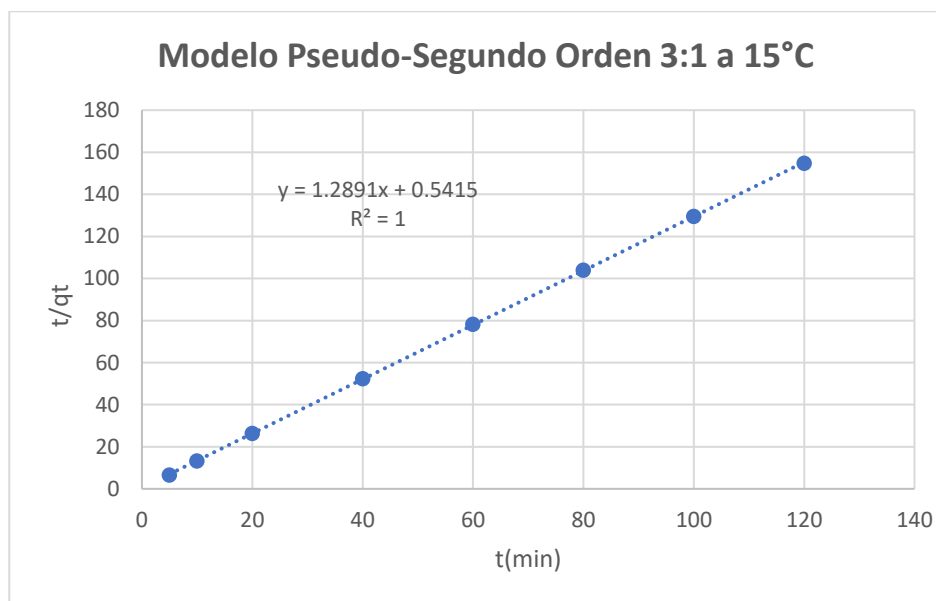
Relación Fe:Cu	T (°K)	t (min)	qt (fraccion obtencion Cu)	t/qt
03:01	283.15	5	0.76137931	6.56702899
		10	0.76275862	13.1103074
		20	0.76413793	26.1732852
		40	0.76551724	52.2522523
		60	0.76551724	78.3783784
		80	0.76965517	103.942652
		100	0.77241379	129.464286
		120	0.7737931	155.080214
	288.15	5	0.75172414	6.65137615
		10	0.75310345	13.2783883
		20	0.75862069	26.3636364
		40	0.76413793	52.3465704
		60	0.76689655	78.2374101
		80	0.76965517	103.942652
		100	0.77241379	129.464286
		120	0.77517241	154.80427
	293.15	5	0.75034483	6.66360294
		10	0.75448276	13.2541133
		20	0.75862069	26.3636364
		40	0.76275862	52.4412297
		60	0.76413793	78.5198556
		80	0.77241379	103.571429
		100	0.77655172	128.774423
		120	0.78344828	153.169014

**Figura D 1:**

*Modelo cinético de pseudo segundo orden relación 3:1 a 10 °C*

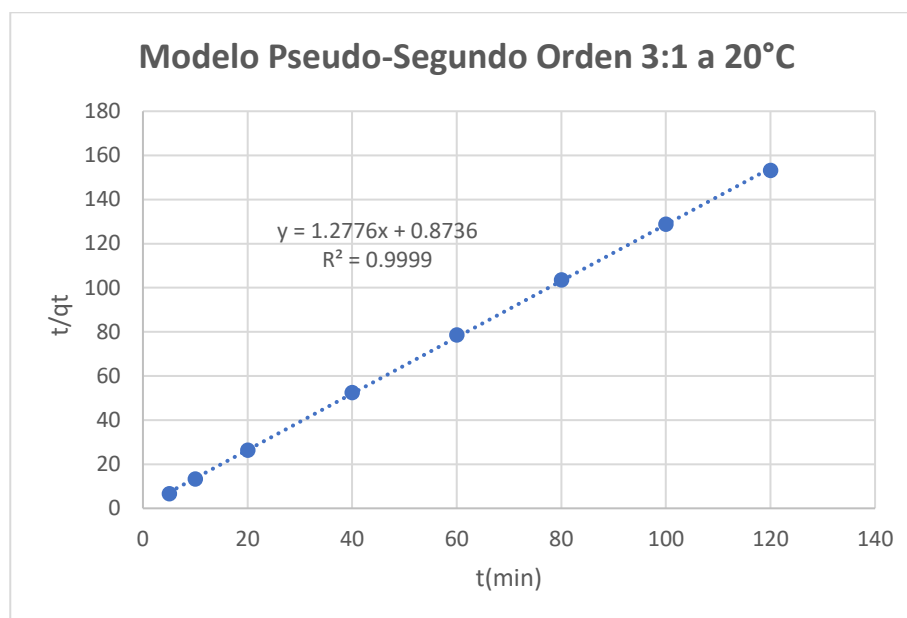
**Figura D 2:**

*Modelo cinético de pseudo segundo orden relación 3:1 a 15 °C*



**Figura D 3:**

*Modelo cinético de pseudo segundo orden relación 3:1 a 20 °C*

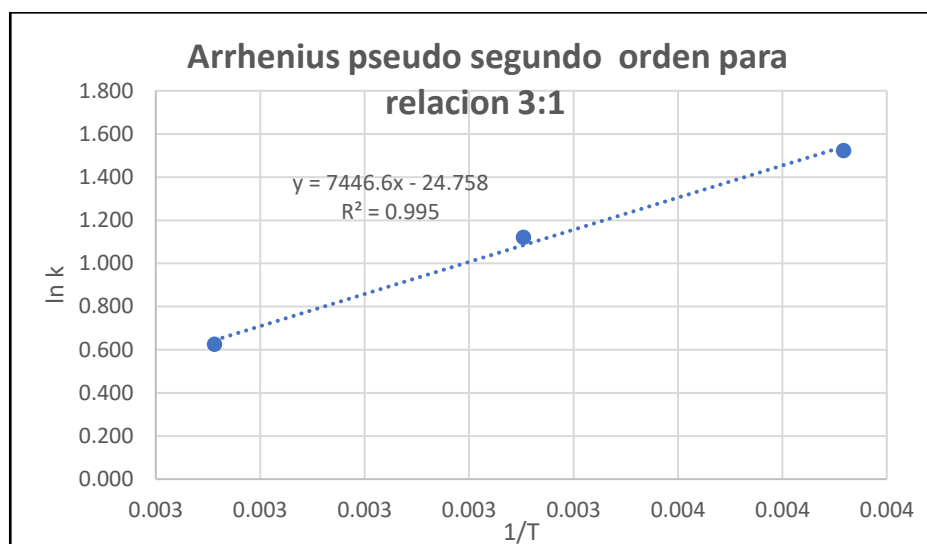
**Tabla D 2:**

*Datos para graficar Arrhenius y Eyring para la relación 3:1 modelo cinético pseudo segundo orden*

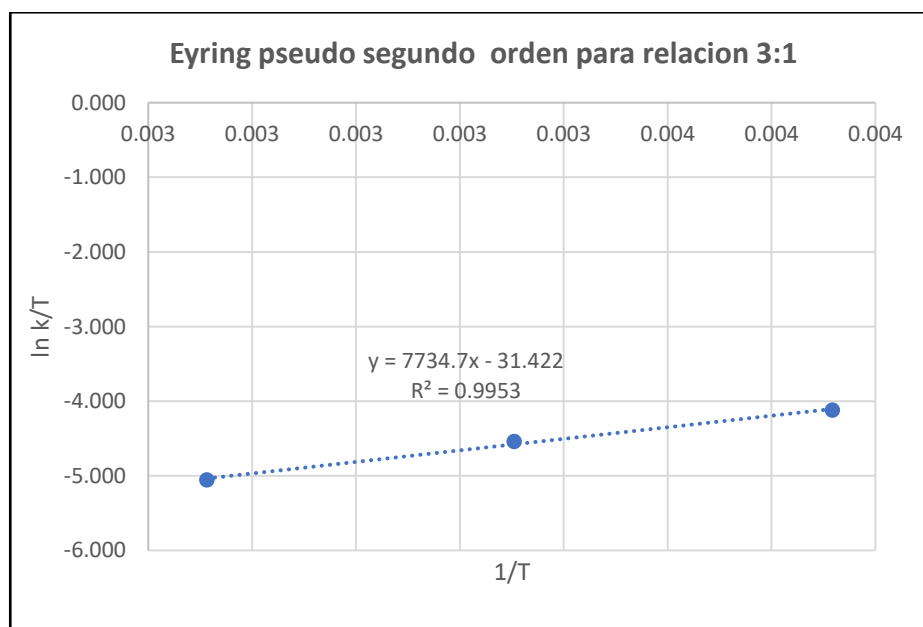
Relación Fe:Cu	T°K	m	b	qe	k	Arrhenius		Eyring	
						lnk	1/T	ln k/T	1/T
03:01	283.15	1.292	0.364	0.774	4.585	1.523	0.004	-4.123	0.004
	288.15	1.289	0.542	0.776	3.069	1.121	0.003	-4.542	0.003
	293.15	1.278	0.874	0.783	1.868	0.625	0.003	-5.056	0.003

**Figura D 4:**

*Arrhenius para relación Fe:Cu de 3:1 modelo cinético pseudo segundo orden*

**Figura D 5:**

*Eyring para relación Fe:Cu de 3:1 modelo cinético pseudo segundo orden*



## ANEXO A

### Anexo A 1:

*Análisis difractómetro de rayos X Olympus Vanta portable XRF*



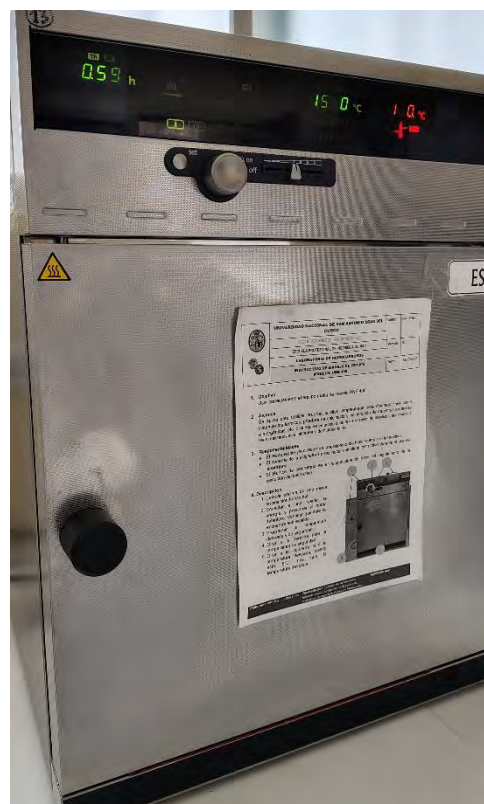
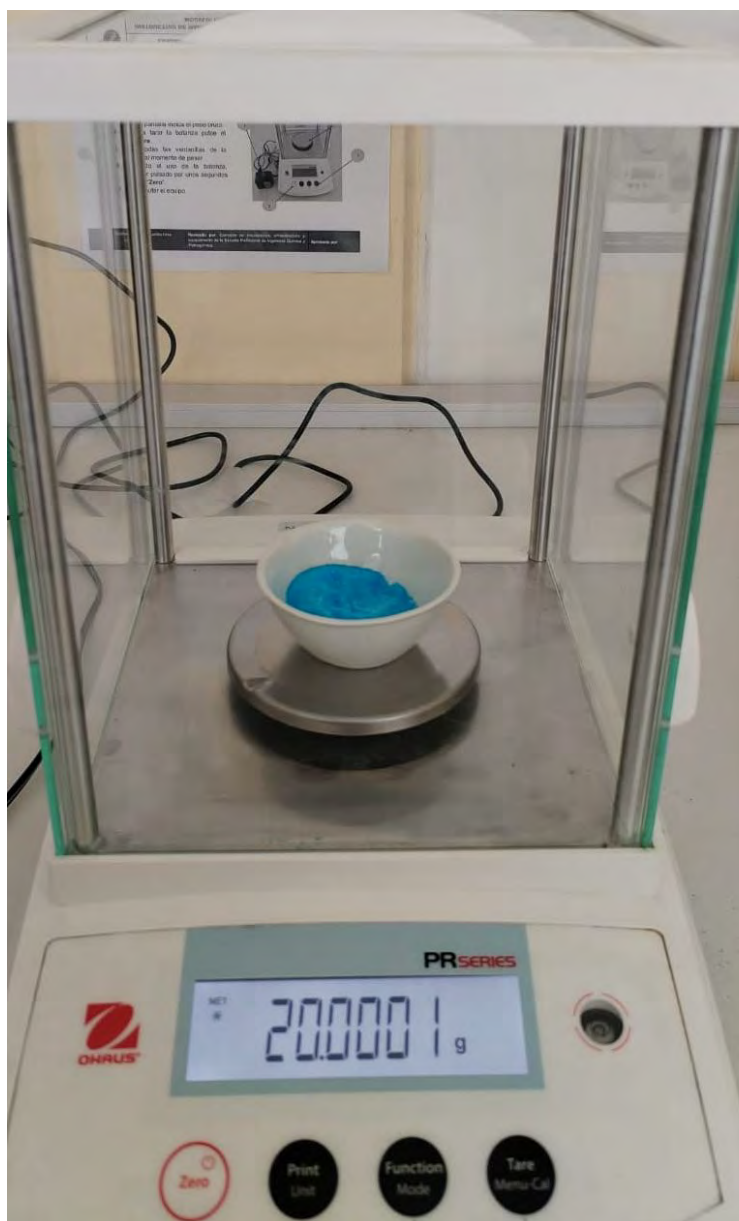
Jan 16-1		
K	8760	170
Ca	4400	100
Ti	7140	360
V	878	59
Mn	795	66
Fe	2.102%	0.033
Ni	51	29
Cu	19.34%	0.23
Zn	803	77
As	2.061%	0.028
Rb	36	6
Sr	7500	44

OLYMPUS

Listo

**Anexo A 2:**

*CuSO<sub>4</sub> antes y después de ser sometido a la mufla*

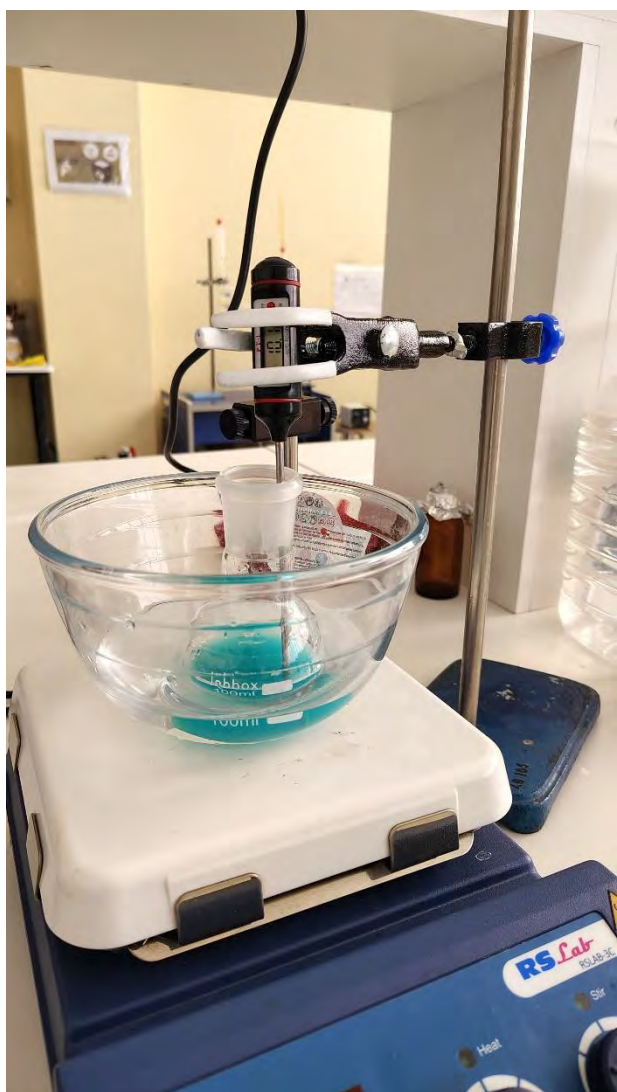




**Anexo A 3:***Uso de espectrofotómetros UV*

**Anexo A 4:***Proceso de lixiviación*



**Anexo A 5:***Proceso de Intercambio Catiónico*



**Anexo A 6:***Precipitación de Hidróxidos*