UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINAS Y METALÚRGICA ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÌA METALÚRGICA



ESTUDIO CINÉTICO DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN CON EDTA DE MINERALES OXIDADOS DE COBRE DE LA ZONA DE TAYPITUNGA – CANAS – CUSCO

Tesis presentada por:

LAZARO MAMANI, Jhoan Anthony

NAVARRO PACHA, Franklin

Para Optar Al Título Profesional De Ingeniero Metalúrgico

Asesor:

MSc. BUSTAMANTE JAÉN, Julio Danilo.

Co-asesor:

Dr. BUENO LAZO, Antonio Ramiro Jesús

CUSCO – PERÚ

DEDICATORIA

A mi padre, Francisco Navarro Ccanchi, caballero noble y parco, brújula de moral en mi horizonte. A mi madre, Dimas Pacha Deza, indulgente y cándida, ánima y vela de mi vida. A mis segundos padres, Isaías Collatupa Llanos y Francisca Pacha Deza, afables e incondicionales, escotilla y lombarda de este viaje. A mis hermanos, Franco, Brisca y Frans mis navegantes de amparo. Doy gracias a dios por ser mi familia.

> A Dios. Gracias por haberme permitido llegar a esta instancia, por acompañarme, por ser el camino del bien y fortalecer mi espíritu día a día. Mi reconocimiento total a mis padres Marino Lazaro Cahuantico y Nilda Mamani Queslloya, a quienes agradezco eternamente, por creer siempre en mí, por el apoyo infinito que supieron brindarme, por los consejos que contribuyeron en el logro de mis aspiraciones. Como no agradecer a mis almas gemelas, por las palabras, el amor y apoyo incondicional Rocio y Liz, mis hermanas, por ser un modelo de superación y mostrarme que somos capaces de lograr lo que más anhelamos en esta vida, gracias totales, LOS AMO. Jhoan Anthony

AGRADECIMIENTO

Nuestra gratitud, a una de las mentes más brillantes contemporáneas, Dr. Jesús Antonio Ramiro Bueno Lazo, quien ayudó a moldear nuestra visión racional de nuestra investigación, aceptando nuestras ideas, confiando y dirigiendo con rigor este trabajo. Por estar presente en cada obstáculo, por facilitarnos todos los recursos tangibles e intangibles, y, por su valioso tiempo dispuesto durante todo el proceso de esta maravillosa travesía, gracias.

A MSc. Julio Danilo Bustamante Jaén, por encauzar e infundir en nosotros, la ingeniería de las reacciones químicas. Por el aliento y exhortación en cada coscorrón, por todo el apoyo que brinda a los estudiantes, y su singular cruzada que viene confrontando, para la mejora de la calidad educativa y de la escuela profesional, gracias.

El conjunto de conocimientos y los conceptos existentes, son la base para emanar una idea. Agradecemos a nuestra precursora, Dra. Darssy Argelida Carpio Ramos, lira y autora de la idea fundamental de la investigación, quien nos alcanzó la mano durante una sensación de abismo, facilitándonos su tesis doctoral y su instrucción en el desarrollo experimental.

Extendemos nuestro agradecimiento a Ing. Julio Lechuga Canal, por capacitarnos y prepararnos en el adecuado uso del laboratorio, atendernos a cada duda que surgió y cada sugerencia que pudo determinar la culminación del presente trabajo. También, nuestros agradecimientos a los ingenieros: Juan Carlos Gomez Elorrieta y Luis Enrique Tarazona Torres, por habernos deparado el uso de los laboratorios, facilitado el ingreso a la universidad en el estado de emergencia sanitaria por el coronavirus COVID-19. A Sc. D. Dandy Calla Choque, por el dechado y las recomendaciones en la cinética de reacciones al iniciar la investigación.

Al Decano de la Facultad de Ing. Geologica, Minas y Metalurgica, MSc. Guillermo Barrios Ruiz, quien, aligero la posma administrativa del trámite, alcanzando positivamente, darnos las facilidades de culminación; expresamos nuestra eterna deferencia, fervor y gratitud por todas las personas mencionadas.

RESUMEN

Se estudió la cinética de lixiviación de mineral oxidado de cobre que contiene malaquita, azurita y brocantita en una solución acuosa de EDTA en medio básico. Se determinaron los efectos de la concentración y temperatura. Los resultados determinan que las condiciones óptimas de lixiviación para el mineral con ley de cobre soluble 11.61% son la concentración de EDTA 0.1 molar, tiempo de lixiviación de 100 minutos, velocidad de agitación de 300 rpm, temperatura de reacción de 50°C, tamaño de partícula de malla -200 y pH 10, obteniendo la extracción máxima de cobre de 93.2 %, el modelo estadístico que representa el diseño compuesto central es: y = 73.69821 + 8.57041T + 15.34542C - 0.22964T² - 4.58324C² + 2.54163TC la conversión fraccional de la malaquita en los 2 primeros minutos oscilaron entre $0.315 \le x \le 0.642$ delimitando la primera etapa de la lixiviación, la segunda etapa, se llevó hasta los 100 minutos con una fracción de 0.471 $\le x \le 0.932$. El modelo experimental fue $y = 0.7786X^{0.23865}$ y el modelo ajustado para describir el proceso de lixiviación, la velocidad y orden de reacción es: $ln\left(\frac{1}{1-x}\right) = 0.6461t^{0.3}$, indicando que el fenómeno controlador fue la segunda etapa por reacción

Palabras Clave: Lixiviación de cobre, EDTA, cinética, malaquita.

ABSTRACT

The leaching kinetics of oxidized copper ore containing malachite, azurite and brocanthite in an aqueous solution of EDTA in a basic medium. I know determined the effects of concentration and temperature. The results determine than optimal leaching conditions for soluble copper grade ore 11.61% are the EDTA concentration 0.1 M, leaching time 100 minutes, stirring speed 300 rpm, reaction temperature 50°C, particle size -200 mesh and pH 10, obtaining the maximum copper extraction of 93.2%, the model statistic representing the central composite design is: $y = 73.69821 + 8.57041T + 15.34542C - 0.22964T^2 - 4.58324C^2 + 2.54163TC$ the fractional conversion of malachite into The first 2 minutes oscillated between $0.315 \le x \le 0.642$ delimiting the first stage of the Leaching, the second stage, took up to 100 minutes with a fraction of 0.471 $\le x \le 0.932$. The experimental model was $y = 0.7786X^{0.23865}$ and the model adjusted for describe the leaching process, the speed and order of reaction is: $Ea = 55.83588 \frac{kJ}{mol^3}$, indicating that the controlling phenomenon was the second stage by reaction of surface, having consistency with the activation energy

Key Words: Copper leaching, EDTA, kinetics, malachite.

INDICE DE CONTENIDOS

DEDICATORIA	
AGRADECIMIENTO	
RESUMEN	IV
ABSTRACT	V
INDICE DE CONTENIDOS	VI
INDICE DE TABLAS	XI
INDICE DE FIGURAS	XIII

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	. 9
1.1. Situación problemática	. 9
1.2. Formulación De Problema	10
1.2.1. Problema general	10
1.2.2. Problemas específicos	10
1.3. Objetivos	11
1.3.1. Objetivo general	11
1.3.2. Objetivos específicos	11
1.4. Justificación	11
1.4.1. Justificación económica	11
1.4.2. Justificación tecnológica	12
1.4.3. Justificación ambiental	12
1.5. Delimitaciones de la investigación	12
1.5.1. Delimitación espacial	12
1.5.2. Delimitación temporal	12

CAPÍTULO II

MARCO TEO	RICO	13
2.1. Antec	edentes de la investigación	13
2.1.1. Ant	ecedentes internacionales	13
2.1.2. Ant	ecedentes nacionales	14
2.2. Hipóte	esis	16
2.2.1. Hip	ótesis general	16
2.2.2. Hip	ótesis especifica	16
2.3. Variat	bles e indicadores	16
2.3.1. Var	iable Dependiente	16
2.3.2. Var	iables independientes	16
2.3.3. Var	iables intervinientes	16
2.4. Miner	ales oxidados	17
2.5. Cobre		18
2.6. Lixivi	ación	19
2.6.1. Mét	todos de lixiviación	19
2.6.2. Var	iables intervinientes en el proceso	20
2.6.2.1.	Tamaño de partícula	20
2.6.2.2.	pH	21
2.6.2.2	2.1. Influencia del pH en la solución	22
2.6.2.2	2.2. Disolución amortiguadora	22
2.6.2.2	2.3. Bicarbonato de sodio	23
2.6.2.3.	Temperatura	23
2.6.2.4.	Velocidad de agitación	24
2.6.2.5.	Concentración	24
2.7. EDTA	1	25
2.7.1. ED	TA como agente quelante	27
2.7.1.1.	Estructura de Lewis	29
2.7.1.2.	Termodinámica de la quelación	30

2.7.2. Equilibrio de un quelante
2.7.3. EDTA como agente lixiviante
2.7.4. Concentración de EDTA en la lixiviación
2.8. Solubilidad
2.8.1. Producto de solubilidad
2.8.2. Solubilidad de la Malaquita
2.9. Diagrama Pourbaix
2.10. Cinética de lixiviación
2.10.2. Reacciones reversibles e irreversibles
2.10.2.1. Reacciones heterogéneas 42
2.10.2.1.1. Sistema de dos fases en contacto – Reactor de tanque agitado 43
2.10.2.1.1. Etapas de una reacción 44
2.10.2.2. Reacciones reversibles e irreversibles
2.10.2.3. Energía de activación
2.10.3. Tipos de modelos cinéticos en la lixiviación
2.10.3.1. Shrinking Core Model (SCM) Modelo de núcleo decreciente, para formación
de capa producto con tamaño de partícula constante
2.10.3.1.1. Control de difusión de película
2.10.3.1.2. Control de difusión de capa producto 60
2.10.3.1.3. Control de reacción de superficie
2.10.3.2. Shrinking Core Model (SCM) Modelo de núcleo decreciente para partícula
reducida
2.10.3.2.1. Control de reacción de superficie 70
2.10.3.2.2. Control de difusión de película74
2.10.3.2.3. Control cinético mixto
2.10.3.3. Modelo cinético de Avrami

CAPÍTULO III

METOD	OLOGIA DE LA INVESTIGACION	81
3.1.	Tipo de investigación	81

3.2. Diseño de la investigación	81
3.3. Nivel de investigación	81
3.4. Método de la investigación	81
3.5. Población y muestra	
3.5.1. Población	
3.5.2. Muestra	82
3.6. Equipos e instrumentos	83
3.6.1. Equipos usados	83
3.6.2. Instrumentos de laboratorio	
3.7. Reactivos	86
3.7.1. Reactivos para el desarrollo experimental	86
3.8. Diagrama de flujo del procedimiento experimental	87
3.9. Procedimiento experimental	88
3.9.1. Preparación mecánica	88
3.9.1.1. Preparación de la muestra	88
3.9.2. Análisis mineralógico	89
3.9.2.1. Determinación de ley de Cu	89
3.9.2.2. Determinación de elementos acompañantes	89
3.9.2.3. Ensayo mineralógico por microscopía óptica y barrido de electro	ones 90
3.9.2.4. Análisis mineralógico por difracción de rayos x	
3.9.3. Preparación de soluciones	
3.9.3.1. Curva de calibración	
3.9.3.1.1. Preparación de solución de sulfato de cobre (II)	
3.9.3.1.2. Preparación de solución patrón	
3.9.3.1.3. Preparación de estándares	
3.9.3.2. Preparación de solución de EDTA	
3.9.3.2.1. Gramos de EDTA en la solución	
3.9.3.2.2. Solución EDTA	
3.9.3.3. Preparación de solución tampón	

3.9.4. Pru	ebas experimentales	
3.9.4.1.	Matriz de diseño	
3.9.4.2.	Pruebas perentorias	
3.9.5. Mo	delamiento cinético	
3.9.5.1.	Determinación del modelo	
3.9.5.2.	Modelo cinético	100

CAPÍTULO IV

DISCUSIÓN DE RESULTADOS 102
4.1. Composición mineralógica del mineral de cabeza102
4.1.1. Microscopia óptica102
4.1.2. Difracción de rayos x 106
4.1.3. Barrido de electrones
4.1.4. Ley de cabeza
4.1.5. Componentes acompañantes al Cu 115
4.2. Resultados de la lixiviación
4.2.1. Interacción de variables 118
4.3. Evaluación estadística
4.3.1. Análisis de varianza
4.3.2. Análisis matemático
4.3.3. Análisis residual
4.4. Reacción del proceso
4.5. Estudio cinético
4.5.1. Energía de activación147
CONCLUSIONES 150
RECOMENDACIONES 151
BIBLIOGRAFÍA 152

ANEXOS	162
--------	-----

INDICE DE TABLAS

Tabla 1 Producto de solubilidad de compuestos determinados
Tabla 2 Producto de solubilidad para iones metálicos determinados. 37
Tabla 3 Constante de ácido y PKa de algunas de las sustancias
Tabla 4 Preparación de solución EDTA
Tabla 5 Niveles de variables 97
Tabla 6 Matriz de diseño
Tabla 7 SCM Modelo de núcleo decreciente para formación de capa producto con tamaño de
partícula constante
Tabla 8 SCM Modelo de núcleo decreciente para partícula reducida y mixto
Tabla 9 Estudio mineralógico por difracción de rayos X para muestra MMO-101 y MMO-103
Tabla 10 Porcentaje en peso de la muestra MMO-101 111
Tabla 11 Porcentaje en peso de la muestra MMO-103 113
Tabla 12 Calculo de la ley de cobre soluble a partir del ensayo de DRX y MEB 113
Tabla 13 Análisis cuantitativo (ley), por absorción atómica 114
Tabla 14 Componentes acompañantes por análisis ICP-OES (digestión multiacida y agua regia)
Tabla 15 Análisis cuantitativo (Ley), por digestión total
Tabla 16 Resultado de la Lixiviación con EDTA de minerales oxidados

Tabla 17 Resultados a temperatura de 25°C y concentración de 0.05 M	
Tabla 18 Resultados a temperatura de 25°C y concentración de 0.1 M	
Tabla 19 Resultados a temperatura de 37.5°C y concentración de 0.11 M	
Tabla 20 Resultados a temperatura de 50°C y concentración de 0.1 M	
Tabla 21 Resultados a temperatura de 55.18°C y concentración de 0.075 M	
Tabla 22 Resultados a temperatura de 19.82°C y concentración de 0.075 M	
Tabla 23 Matriz de resultados y su respectiva codificación (reales - codificados)	
Tabla 24 Planteamiento de hipótesis	
Tabla 25 Estadística de la regresión	
Tabla 26 Análisis de Varianza	
Tabla 27 Coeficientes lineales	
Tabla 28 Modelo codificado al 95% de confianza	
Tabla 29 Efecto de variables	
Tabla 30 Resumen de Eigenvalores	
Tabla 31 Interacción de variables	
Tabla 32 Interacción de variables (replica)	
Tabla 33 Etapa I del proceso de lixiviación	
Tabla 34 Etapa II del proceso de lixiviación	
Tabla 35 Valores de energía libre de Gibbs	
Tabla 36 F103 mayor recuperación del cobre	
Tabla 37 Constante de velocidad respecto a la temperatura	

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 Sal Etilendiaminatetraacetato (EDTA) hexatropico
Figura 2 El EDTA formando un complejo con un ion metálico "M" 27
Figura 3 Proceso de formación del complejo EDTA – $Mn2$ +
Figura 4 Complejo formado del EDTA con el ion Co
Figura 5 Estructura de Lewis del ion EDTA polidentado
Figura 6 Distribución de estabilidad de las especies EDTA
Figura 7 Constante de estabilidad de complejos metálicos de EDTA en función del pH
Figura 8 Solubilidades del CuCO3 en medio ligeramente ácido, ácido y neutro
Figura 9 Efecto del pH sobre la solubilidad del CuCO3 y la quelación con EDTA para obtener
[Complejo (<i>Cu</i> 2 +)] (Carpio ,2013)
Figura 10. Diagrama de Pourbaix Cu-agua a 25ªC con presencia de EDTA, con una actividad de
EDTA y cobre disuelto de 1X10 ⁻² M y 1X10 ⁻⁶ M respectivamente
Figura 11 Diagrama de Pourbaix de Cu-agua a 25ªC con presencia de EDTA en mayor
concentración, con actividad total EDTA y Cobre total en forma disuelta de 0.1 M y $1x10^{-2}$ M
respectivamente
Figura 12 Sistema de contacto de dos fases en tanque agitado
Figura 13 Esquema de reactor de tanque agitado
Figura 14 Comportamiento de las partículas en la lixiviación, dejando un residuo sólido y otra
diluida completamente
Figura 15 Reacción de lixiviación con cinco etapas, con formación de una capa de residuo
poroso
Figura 16 reacción en tres etapas de disolución completa del mineral

Figura 17 Sistema exotérmico y endotérmico
Figura 18 Energía necesaria para la activación del estado inicial y final de una reacción 50
Figura 19 Modelo de núcleo decreciente
Figura 20 Proceso de la reacción de partícula del modelo decreciente
Figura 21 control de difusión en la película que rodea el exterior de la partícula 55
Figura 22 Etapa controlante a través de la película o film que la rodea, donde k es una línea recta
que pasa por el origen
Figura 23 Difusión de película en estado estacionario en una interface solida liquida
Figura 24 Control difusional a través de la capa producto o reaccionada, capa de ceniza 64
Figura 25 Etapa controlante a través de la capa producto, donde k es una línea recta que pasa por
el origen
Figura 26 Control de reacción de superficie
Figura 27 Etapa controlante de reacción de superficie, donde k es una línea recta que pasa por el
origen 69
Figura 28 Control químico para partícula reducida, con concentración del agente reactante en el
eje de las ordenadas y la posición radial en el eje de las abscisas
Figura 29 Formación de la película o film en toda la superficie de la partícula de mineral 74
Figura 30 Modelo cinético de Avrami de procesos de cambio de fase
Figura 31 Ubicación del yacimiento de minerales oxidados de Cu
Figura 32 Diagrama de flujo del procedimiento experimental
Figura 33 Diseño de la matriz central compuesto rotacional
Figura 34 Fotomicrografía de la muestra MMO-101 malla -10 pasante
Figura 35 Fotomicrografía de la muestra MMO-101 malla -10 pasante

Figura 36 Fotomicrografía de la muestra MMO-101 malla -10 pasante	104
Figura 37 Fotomicrografía de la muestra MMO-103 malla -200 pasante	104
Figura 38 Difractograma de la Muestra MMO-101 Mineral oxidado de cobre con los re	spectivos
minerales identificados	107
Figura 39 Difractograma de la Muestra MMO-103 Mineral oxidado de cobre con los	
respectivos minerales identificados	108
Figura 40 MEB para muestra MMO-101, con presencia de Brocantita	110
Figura 41 MEB para muestra MMO-101, con presencia de Malaquita/Azurita	110
Figura 42 MEB para muestra MMO-103, presencia de Brocantita	111
Figura 43 MEB para muestra MMO-103, presencia de Malaquita	112
Figura 44 MEB para muestra MMO-103, presencia de Azurita	112
Figura 45 Diagrama de Pareto de la extracción del cobre en %	118
Figura 46 Efecto de la temperatura respecto al % de extracción	124
Figura 47 Efecto de la concentracion respecto al % de extracción	125
Figura 48 Contorno de la superficie	127
Figura 49 Superficie de respuesta	127
Figura 50 Superficie de respuesta 2	128
Figura 51 Superficie de respuesta 3	128
Figura 52 Interacción de resultados con valores simulados al 95% de confianza	130
Figura 53 Análisis residual	130
Figura 54 Intersección de diagrama de Pourbaix con especia del EDTA	131
Figura 55 Resultado de disociación del EDTA a pH 10	132
Figura 56 Complejo de Cu ²⁺ con EDTA ⁴⁻	133

Figura 57 Recuperación del Cu respecto al tiempo	. 141
Figura 58 Fracción reaccionada experimental y simulada	. 143
Figura 59 Predicción del modelo de Avrami a 50 °C	. 144
Figura 60 Predicción del modelo de Avrami a 55.18 °C	. 145
Figura 61 Predicción del modelo de Avrami a 37.5 °C	. 145
Figura 62 Predicción del modelo de Avrami a 25 °C	. 146
Figura 63 Predicción del modelo de Avrami a 19.82 °C	. 147
Figura 64 Constante de velocidad respecto a la temperatura	. 148

INTRODUCCIÓN

Se efectuó el proceso de lixiviación en un reactor isotérmico con agitación constante, el fundamento de este tipo de reactor, es que es utilizado para minerales de fácil contacto entre el área superficial y el agente lixiviante, además por la solubilidad y el tipo de mineral a trabajar malaquita $(CuCO_3, Cu(OH)_2)$ y en menores proporciones como la_ -la azurita $(2CuCO_3, Cu(OH)_2)$ y brocantita $(CuSO_4, 3Cu(OH)_2)$. Petruk., (2000), menciona en estudios mineralógicos, que la presencia de malaquita y azurita, presentan gran solubilidad, requiriendo así tiempos de lixiviación cortos, esto por su composición de carbonatos CuCO₃ e hidróxidos $Cu(OH)_2$; incluso Liu et al., (2012), afirma una característica de estos minerales, es que pueden ser lixiviados y presentar alta solubilidad en medio acido o básico, a una temperatura ambiente estándar, ahora, por ser soluble en medio acido, se emplea el ácido sulfúrico, el problema de este agente lixiviante radica por su mala relación con el medio ambiente, provocando alteraciones, asimismo no solo los minerales mencionados consumirán este agente, incluso lo harán los minerales de ganga por la preponderancia de carbonatos, lo cual generara un consumo adicional del ácido sulfúrico, de igual forma el Fe y Al pueden disolverse provocando un aumento en el consumo del agente lixiviante; el consumo del ácido oscila entre 0.4 a 0.7 toneladas de ácido sulfúrico por tonelada de cobre recuperado; observando esta dificultad, muchos investigadores buscaron una alternativa rentable y afable con el medio ambiente, encontrando al EDTA (ácido etilendiaminotetraacetato) como una de las alternativas del ácido sulfúrico, por sus diferentes aplicaciones desde el punto de vista ambiental y en la metalurgia como agente lixiviante del cobre, autores como Maja Pochieta., (2008), remediaron suelos contaminados con cobre mediante la lixiviación con EDTA, mediante el tratamiento electroquímico de la solución de lavado, asimismo Karthika, Jananee, (2016) remedio suelos contaminados con EDTA; enfocándonos en la metalurgia extractiva, en el proceso de lixiviación autores como Jia Jun Ke et al., (1985), estudiaron la cinética de disolución de la schelita mediante una solución de lixiviación alcalina con EDTA, los más interesante es el estudio de Lindstrom, (1971), quien lixivio mineral oxidado de cobre con EDTA obteniendo buen porcentaje de extracción, empero, si se trabajaba con EDTA disodico la extracción es mejor, esto a temperaturas elevadas y a concentraciones molares de 1:1; asimismo Carpio, (2019) estudio la lixiviación de minerales oxidados en medio básico, obteniendo buen porcentaje de extracción con el reactivo lixiviante EDTA. Considerando estos antecedentes, se presenta el estudio cinético del proceso de lixiviación con EDTA de minerales oxidados de cobre de la zona de Taypitunga - Canas -Cusco, estudiando experimentalmente las variables influyentes en el proceso de lixiviación, como la concentración del EDTA y la temperatura del proceso, luego se estableció el modelo cinético representante del proceso de lixiviación. El estudio también se realizó, desde el punto de vista ambiental, con el propósito de minimizar las alteraciones del entorno de trabajo, provocado por la lixiviación, porque el EDTA es un agente orgánico y muy amigable con el medio ambiente.

El trabajo efectuado presenta 4 capítulos, cada uno con un desarrollo comprensivo, donde: el primer capítulo presenta los aspectos generales que abarca la problemática del estudio, en el segundo capítulo se menciona el estado de arte, donde los aspectos teóricos fueron recopilados de diferentes fuentes bibliográficos, en el tercer capítulo se desarrolló la metodología de la investigación y procedimiento experimental secuencial, el cuarto capítulo muestra los resultados obtenidos de la experimentación y finalizando el estudio presentamos las conclusiones, recomendaciones y anexos.

CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1. Situación problemática

En los procesos metalúrgicos a través de los años se fueron desarrollando diferentes técnicas para la extracción del cobre; la hidrometalurgia es una de las innovaciones que se usa hasta la actualidad, permitiendo la extracción de iones metálicos desde sus minerales; en el caso de minerales oxidados, el más adecuado es el proceso de la lixiviación. Para obtener el cobre mediante este proceso, se da en solución acuosa, empleando altos contenidos de ácido sulfúrico como agente lixiviante (Bingöl & Canbazoğlu, 2004).

Este reactivo es preferido en términos de costo, al desgaste de corrosión y su eficacia al lixiviar; sin embargo, las cantidades utilizadas son exorbitantes, más aún si el mineral oxidado contiene grandes cantidades de carbonatos; teniendo efectos negativos en el ambiente; es por ello que cada día es más exigente cumplir con los estándares ambientales y se trata de optimizar los procesos de extracción, con el fin de generar la mínima alteración ambiental de la zona comprometida.

En este contexto, se vienen realizando estudios para aplicar otros procesos, con el objetivo de no solo reducir la contaminación, sino de optimizar y reducir costos del proceso de lixiviación. Teran et al., (2018) sugiere nuevas tecnologías, con menor impacto agresivo al medio ambiente, usando agentes lixiviantes como el cloruro de amonio, carbonato de amonio en medio amoniacal, el ácido etilendiaminotetraacético abreviado como (EDTA), etc.

Se están realizando estudios a nivel de laboratorio por autores como Zhang et al., (2021) en la eliminación de iones metálicos en aguas residuales, Rathika et al., (2021) en la mejora de la fitorremediación de suelos contaminados con plomo, Thomas et al., (2021) para mejorar los tintes textiles, Vinichuk et al., (2021) respuesta del trigo de primavera y la papa a la aplicación foliar de fertilizantes, Cashman, (2020) reutilización de las soluciones de EDTA para prevenir y controlar el tratamiento de la enfermedad diagnosticados con COVID-19 en pacientes con asma, Z. Wang et al., (2019) producción de electricidad y agua en una celda de combustible microbiana osmótica mediante el uso de EDTA-Na como soluto de extracción recuperable y en la metalurgia usada como agente lixiviante del cobre.

Bajo esta premisa, la finalidad de este trabajo de investigación experimental de laboratorio y análisis teórico del fenómeno, será el uso de un reactivo alterno no convencional, así como el estudio físico químico y termodinámico de la obtención de iones de cobre en medio básico, usando EDTA; donde se realizará ensayos de efecto de la concentración de EDTA y Temperatura. No obstante, este trabajo sugiere más estudios rigurosos y pruebas adicionales en el estudio cinético, permitiendo así saber si es factible el proceso sugerido.

1.2. Formulación De Problema

1.2.1. Problema general

¿Es viable estudiar la cinética del proceso de lixiviación con EDTA de minerales oxidados de cobre, de la zona de Taypitunga – Canas - Cusco?

1.2.2. Problemas específicos

¿Cuáles son las variables influyentes en la cinética del proceso de lixiviación con EDTA de minerales oxidados de cobre, de la zona de Taypitunga – Canas - Cusco?

¿Es posible determinar un modelo cinético que represente el comportamiento del proceso de lixiviación con EDTA de minerales oxidados de cobre, de la zona de Taypitunga – Canas -Cusco?

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Estudiar la cinética del proceso de lixiviación con EDTA de minerales oxidados de cobre, de la zona de Taypitunga – Canas - Cusco.

1.3.2. Objetivos específicos

Evaluar las variables: Concentración del EDTA y Temperatura para el proceso de lixiviación con EDTA de minerales oxidados de cobre, de la zona de Taypitunga – Canas -Cusco.

Determinar el modelo cinético que represente el comportamiento del proceso de lixiviación con EDTA de los minerales oxidados de cobre, de la zona de Taypitunga – Canas -Cusco.

1.4. Justificación

La justificación del presente trabajo de investigación, respalda los aspectos: Económico, tecnológico y ambiental, contribuyendo en futuras investigaciones y en el acervo bibliográfico de la especialidad. Así mismo, el estudio cinético permitirá a los interesados contar con una herramienta básica, para la comprensión de las variables más influyentes en el proceso de la lixiviación del cobre.

1.4.1. Justificación económica

La lixiviación de minerales oxidados de cobre, con el reactivo lixiviante EDTA, genera alta selectividad del metal de interés, por ello, es una alternativa recomendada por expertos para la lixiviación, ya que es posible reutilizar la solución de EDTA para tratar nuevamente el mineral, es decir, es reutilizable, esto se traduce en un ahorro económico considerable en el proceso. Por otro lado, el acentuado incremento del precio internacional de los metales durante la pandemia, conllevan a la mayor cotización del cobre en la producción y exportación en el Perú.

1.4.2. Justificación tecnológica

En el presente trabajo se demostrará experimentalmente, que es posible estudiar la cinética del proceso de lixiviación, aplicando modelos matemáticos propuesto por diversos autores, mediante una metodología correcta y parámetros indicados para lixiviar minerales oxidados de cobre, en presencia de la sal EDTA, el cual tiene alto poder quelante con metales de transición y alta selectividad.

1.4.3. Justificación ambiental

Ante el excesivo uso de ácido sulfúrico en la lixiviación de minerales oxidados de cobre y por la contaminación del ambiente por este agente, la presente investigación, sugiere el uso de EDTA como agente lixiviante, dado que esta sal, es afable con el medio ambiente, no tiene ningún impacto negativo, es así, que actualmente se usa en remediación de suelos y descontaminación de metales pesados.

1.5. Delimitaciones de la investigación

1.5.1. Delimitación espacial

La presente investigación, se desarrolló en el laboratorio de Procesamiento de Minerales y laboratorio de Análisis Químico de la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica; laboratorio de hidrocarburos de la Escuela Profesional de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco. La muestra del mineral oxidado de cobre fue extraída de la comunidad de Taypitunga - Canas.

1.5.2. Delimitación temporal

El presente trabajo, Estudio Cinético Del Proceso De Lixiviación Con EDTA de Minerales Oxidados De Cobre de la Zona de Taypitunga – Canas – Cusco, se desarrolló en seis meses.

CAPÍTULO II

MARCO TEORICO

2.1. Antecedentes de la investigación

2.1.1. Antecedentes internacionales

Liu Zhi Xiong (2012) en su artículo titulado: "Estudio cinético de disolución de malaquita en solución de amoniaco/sulfato de amonio de la universidad Central del Sur, Shangsha, China", con el objetivo de evaluar la cinética de la disolución y que efecto presentan los parámetros más importantes en la lixiviación en condiciones de trabajo óptimos. Concluyendo, la cinética de lixiviación se describe por la transferencia en el interfaz y difusión de la capa producto y los parámetros importantes para tener un proceso exitoso son: el tiempo del proceso de lixiviación, la temperatura del medio, granulometría y concentración del reactivo lixiviante

Bingöl & Canbazoğlu (2003) en su artículo titulado: "Estudio de la cinética de disolución de la malaquita en ácido sulfúrico (mineral oxidado de cobre) de la Universidad Dumlupinar, Kütahya, Turquía", investigaron las mejores condiciones de la reacción y los 14 efectos de las variables más influyentes, tiempo de lixiviación, velocidad de agitación, concentración del ácido lixiviante, proporción del solido con el líquido, temperatura de reacción y el tamaño de partícula del mineral a trabajar, donde concluyen que la cinética de disolución de la malaquita se puede modelar por una función logarítmica y se ve afectado principalmente por cuatro variables más influyentes como: Tiempo de lixiviación, concentración del ácido lixiviante, velocidad de agitación y temperatura del medio de trabajo.

2.1.2. Antecedentes nacionales

Carpio (2019) en su tesis: "Evaluación cinética del proceso de lixiviación de minerales oxidados de cobre en presencia de etilendiaminotetraacetato disódico en medio básico de la Universidad Nacional de san Agustín de Arequipa"; cuyo objetivo, fue evaluar la cinética del proceso de lixiviación de minerales oxidados de cobre en presencia de etilendiaminotetraacetato disódico en medio básico, de Cu (II), del cerro Azoguini-Puno; en presencia de solución de EDTA como agente lixiviante, con bicarbonato de sodio e hidróxido de sodio como reguladores de pH; siendo la temperatura, concentración de EDTA y tamaño de partícula, variables; donde la variable más importante fue la temperatura, seguida del tamaño de partícula y concentración de EDTA; se encontraron 3 etapas muy notorias, la etapa I, muy rápida, correspondiente a los 10 primeros minutos de lixiviación, descendiendo, para luego aumentar ligeramente, en una II etapa hasta un tiempo de 90 min, culminando así la disolución de la malaquita; finalizando con la etapa III, de CuO de la crisocola, siendo la segunda etapa, la que gobierna el proceso, por reacción de superficie.

Bustamante, (2012) en su tesis: "Lixiviación de cobre con EDTA en minerales oxidados de cobre de la Compañía Minera Tintaya Antapaccay de la Universidad Nacional Altiplano de Puno", donde el objetivo fue lixiviar cobre a partir de un mineral oxidado de cobre de la Compañía Minera Tintaya Antapaccay empleando una solución de EDTA, la cual buscó estudiar la factibilidad de la lixiviación de minerales oxidados de cobre en solución de EDTA de sodio en un medio básico sobre el mineral oxidado de cobre; empleando el método descriptivo experimental, para desarrollar la hoja de trabajo usaron el programa "Statgraphics", y las pruebas resultantes de la hoja de trabajo lo llevaron a cabo en el laboratorio de la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica de la UNA Puno; de las cuales se concluyó que, de acuerdo con los

estudios realizados y en concordancia con anteriores investigaciones si es posible lixiviar cobre a partir de mineral oxidado de cobre; donde al aumentar la concentración de EDTA de 0,1 a 0,2 molar, la temperatura de 20 °C a 30°C y el tiempo de agitación de 120 minutos a 180 minutos la recuperación de cobre aumenta, también, la recuperación de iones cobre es más elevada en un medio básico, aumentando la Recuperación de Cu hasta los 12,5 de pH reduciéndose para los 13,5 de pH, demostrando que los resultados obtenidos son coincidentes con los resultados obtenidos por Carpio, (2013), validando así el trabajo de investigación.

Mamani (2018), en su tesis: "Estudio de la cinética de consumo de ácido sulfúrico y la lixiviación de minerales de cobre de la Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann - Tacna", cuyo objetivo trabajo fue estudiar la cinética del consumo de ácido y de la disolución del cobre de mineral oxidado de cobre; se llega a observar que la velocidad de consumo de ácido y de disolución de cobre aumenta a medida que se disminuye el tamaño de grano en el rango de 1,27 cm ($\frac{1}{2}$ ") – 2,54 (1"), también, se comprobó que la cinética del proceso está controlada por la difusión de protones, en el interior de las partículas en el todo el rango de acidez estudiado; el valor del tiempo de reacción completa está dado por cinética de lixiviación de cobre alcanzando una recuperación hasta el 86,93 % a los 30 días de tratamiento con el mineral de 0,0127 m ($\frac{1}{2}$ ").

Teran & Leon (2018), en su tesis: "Influencia de la concentración de etilendiaminotetraacétato de sodio y tiempo de residencia sobre la recuperación de Cobre en mineral tipo óxido, Salpo, la Libertad de la Universidad Privada del Norte", donde el objetivo a estudiar fue como influye la concentración de etilendiaminotetraacetato de sodio y tiempo de residencia en la recuperación de cobre en mineral tipo óxido, Salpo, La Libertad. Para esta investigación se usaron diferentes concentraciones de EDTA y tiempos variables, observándose que al aumentar ambas variables la recuperación aumentaba. El trabajo concluye que el tiempo

de residencia de 180 minutos y la concentración del EDTA en 0.15M influyen en forma significativa en la recuperación de cobre en un rango del 90.65%.

2.2. Hipótesis

2.2.1. Hipótesis general

Sí, es viable estudiar la cinética del proceso de lixiviación con EDTA de minerales oxidados de cobre, de la zona de Taypitunga – Canas - Cusco.

2.2.2. Hipótesis especifica

Al incrementar la concentración del EDTA y la temperatura, mayor será la velocidad de extracción de cobre de la zona de Taypitunga – Canas - Cusco.

El modelo cinético de Avrami es el más próximo a representar el proceso de lixiviación con EDTA de minerales oxidados de cobre, de la zona de Taypitunga – Canas - Cusco.

2.3. Variables e indicadores

2.3.1. Variable Dependiente

• Porcentaje de Extracción

2.3.2. Variables independientes

- Temperatura
- Concentración de EDTA

2.3.3. Variables intervinientes

- Velocidad de agitación
- Tamaño de partícula
- pH

2.4. Minerales oxidados

Los óxidos se dividen en óxido simples, óxidos múltiples, óxidos con hidroxilo e hidróxido (Dana, 1965), autores como Bustamante (2016) indican que los minerales oxidados son llamados así, al resultado del oxígeno en combinación con un elemento, Carpio (2019) menciona que no solo los conforman los óxidos simples, también, una sal mineral que consta de oxígeno en su fórmula mineralógica. Los minerales oxidados de cobre comúnmente contienen tres zonas; minerales primarios, minerales parcialmente oxidados y minerales oxidados. El primario, convencionalmente ocurre como stockworks de vetas en una zona silicificada de rocas intrusivas, comúnmente graníticas, también están presentes minerales de ganga hidrotermales y metamórficas (Davenport et al., 2000).

En los minerales primarios, encontramos los siguientes sulfuros: la calcopirita, calcocita, enargita, pirita y cubanita. En el mineral parcialmente oxidado, frecuentemente se encuentra por encima del mineral primario, conteniendo Cu secundario, minerales como: covelita, calcocita, digenita, pequeñas cantidades de hematita secundaria, goethita y algunos óxidos como la brocantita y tenorita. Los minerales de cobre secundarios pueden interferir con la producción de un concentrado de Cu de alto grado. Los minerales que contienen Cu en la zona oxidada incluyen sulfuros como: idaita Cu_5FeS_6 , covelita CuS, spionkopita $Cu_{39}S_{28}$, geerita Cu_8S_5 , anilita Cu_7S_4 , djurleita $Cu_{31}S_{16}$, calcocita Cu_2S , y óxidos como: tenorita CuO, Cu nativo, cuprita Cu_2O , malaquita $CuCO_3.Cu(OH)_2$, brocantita $SO_4Cu_4(OH)_6$, crisocola $CuSiO_3.2H_2O$ o $CuO.SiO_2.2H_2O$ y una variedad de otros sulfatos, cloruros que acompañan en la zona oxidada (Petruk, 2000). También, Astucuri, (1984) considera como minerales oxidados a la azurita $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$ y atacamita $CuCl_2.3Cu(OH)_2$. Los minerales de cobre oxidados generalmente se procesan para recuperar el cobre y oro por lixiviación. Por esta razón la mineralogía de los minerales de cobre oxidado, raras veces se estudia en detalle, sin embargo, Schlesinger et al, (2011) indica que, el mineral con alto contenido de crisocola, necesitará tiempos de lixiviación prolongados, ya que este mineral tiene tasas de lixiviación lentas porque el cobre se elimina de la matriz de sílice residual, pudiendo proporcionar información sobre posibles limitaciones en la recuperación de cobre por lixiviación. Algunos estudios mineralógicos, señalan también, la presencia de malaquita en zonas de oxidación, en compañía de cuprita y azurita, requiriendo tiempos de lixiviación rápidas debido a su gran solubilidad (Petruk, 2000).

2.5. Cobre

La humanidad tuvo acceso a los minerales de cobre desde inicios de los tiempos, ellos obtenían dicho elemento al hacer reaccionar químicamente los minerales como la malaquita y la azurita con el carbón por los años 4000 A.C. al cual se le denomino la edad del cobre (Sosa, 2015). La denominación cobre, proveniente del latín Cuprum y del griego Kypros, cuyo símbolo químico es Cu, considerado como uno de los elementos metálicos más importantes y el tercer elemento más abundante en un rango de 40 ppm en la corteza terrestre, es por ello que casi la mitad del elemento cobre extraído es utilizado en la industria eléctrica y lo restante en la industria de la construcción, por su gama de aleaciones y por su gran resistencia a la corrosión (Sancho et al, 2000).

El elemento cobre se caracteriza por ser muy dúctil, maleable y trabajable al cual se le puede dar propiedades de mayor dureza a alear con otros elementos (Zn, Sn, Al), así ampliar su uso industrial; se puede distinguir fácilmente por su color rojizo y brillo metálico, además es uno de los mejores conductores eléctricos después del oro y la plata, los tres elementos mencionados forman la familia del cobre, es un metal de transición que pertenece al grupo 1B donde presenta estados de oxidación +1 y +2, con número atómico 29, a temperatura ambiente podemos

encontrar el cobre (II), pero a temperaturas muy elevadas, para trabajos piro metalúrgicos la especie que predomina es el cobre (I) (Habashi, 1969).

2.6. Lixiviación

Según Schlesinger, King, Davenport, & Sole, (2011) denominan a la lixiviación como un proceso físico-químico, que consiste, en solubilizar en forma parcial o total de manera selectiva los metales valiosos de los minerales, con el fín de separar de la ganga presente para su posterior recuperación, este proceso hidrometalúrgico, se lleva en medio acuoso con la ayuda de ciertos agentes lixiviantes, con el fín de obtener una solución rica; por otro lado (Davenport et al., 2000) menciona que la lixiviación representa el 20% en la en la producción del cobre, el cual dependerá de la ley del mineral a tratar, la granulometría, la mineralogía, etc., que también es una disolución selectiva de cada constituyente, mediante la adición de un agente, que ayude a disolver el metal o la sustancia de interés, en una solución, mediante un proceso de reacción y de transporte de materia.

2.6.1. Métodos de lixiviación

Existen seis métodos principales empleados para la lixiviación de minerales de cobre: La lixiviación en pilas (heap leaching), constituye la mayor parte del cobre producido hidrometalúrgicamente; la elección del método de lixiviación, depende de la mineralogía del mineral que contiene cobre, la ley de cobre del mineral y tamaño de partícula (Scheffel, 2002);

La lixiviación por vertedero (dump leaching), la lixiviación en pilas y la lixiviación en cubas entran en la categoría de percolación. En la lixiviación en vertederos y pilas, la solución de lixiviación se filtra por gravedad a través de una masa mineral permeable (Murr, 1980), en la lixiviación en cubas o tinas (vat leaching), la solución de lixiviación se bombea a través del mineral y se opera en forma inundada, esto mantiene las partículas finas en suspensión y evita

que se compacten y taponen en el fondo de la tina, y, la lixiviación por oxidación a presión (pressure oxidation leaching), es una tecnología comercial relativamente nueva, que utiliza altas temperaturas y presiones para promover la lixiviación de minerales refractarios, como la calcopirita. Una tecnología menos común, es la lixiviación in situ (In-situ leaching), esto ocurre cuando la solución de lixiviación es introducida a un macizo rocoso que todavía está "en su lugar" como ocurre en la naturaleza y no ha sido extraído (Schlesinger et al., 2011).

Finalmente, el método que se abordara en el trabajo, es la lixiviación por agitación (agitation leaching), utilizada para minerales que se lixivian fácilmente, como óxidos y carbonatos. La lixiviación se lleva a cabo en tanques agitados, se puede aplicar a minerales de óxido que tienen una cinética de lixiviación rápida, como los carbonatos, y que tienen un grado razonable (0,8 a más %Cu), después de triturar y moler, el material se lixivia en tanques agitados, el mineral finamente molido se mantiene en suspensión, agitando la suspensión de forma mecánica o neumática; luego de una separación sólido-líquido, generalmente un circuito de decantación en contracorriente (CCD), en el que puede tener lugar una lixiviación adicional (Cognis, 2010).

2.6.2. Variables intervinientes en el proceso

2.6.2.1. Tamaño de partícula

Es el producto del conjunto de operaciones de reducción de tamaño, con el cual, alcanza dimensiones de rango preestablecidos, para el proceso de lixiviación. Se debe conminuir mecánicamente el mineral hasta obtener el grado óptimo de tamaño de partículas para procesos posteriores, generalmente el tamaño de partícula para ser lixiviado depende de su composición química, de la permeabilidad que presenta, de la presencia de grietas, etc.

(Baba et al., 2014) dan a conocer que el cobre llega a disolverse en su totalidad con tamaños de partículas de 75-90 micrómetros (um) y 90-125 um, pero a tamaños de 212-425 um solo se llega a un 51% de disolución. (Schlesinger et al., 2011) Afirma que una partícula de tamaño fino expone una mayor área superficial a la solución lixiviante, lo que lleva a una cinética de mayor velocidad, lo que se traduce, en mayores recuperaciones del cobre.

2.6.2.2. pH

Debido a que las cantidades medidas son muy pequeñas en las concentraciones de iones de hidrogeno H^+ y oxonio OH^- , resulta difícil trabajarlas; es por eso que Soren Sorense, (1909) propuso una medida más práctica, denominada pH, definida como el logaritmo negativo de la concentración del ion hidrogeno, esto es: $pH = -\log[H_3O^+]$ ó $pH = -\log[H^+]$). Los números decimales se transforman en números enteros positivos, y, al ser inversa, en tanto mayor es la concentración de H^+ , menor es el valor del pH. Es así, que es usada para medir la acidez y la alcalinidad de una disolución acuosa (Chang & Goldsby, 2013). En disoluciones diluidas, en lugar de usar la actividad del ion hidrógeno, se le puede aproximar empleando la concentración molar del ion hidrógeno (Astucuri, 1984).

Hasselbach, en 1912 encontró una relación para explicar la acidez, en 1913 Henderson propuso que, la acidosis esta caracterizado por el déficit de bases, mas no por exceso de ácido. Finalmente, pasado 3 años, Hasselbach postulo el termino pH y una ecuación logarítmica a la fórmula de Hasselbach enunciado en 1908. Actualmente, dicha expresión es usada para determinar el pH de una disolución reguladora (Constable, 2014).

$$pH = pK_a + \log \frac{[base\ conjugada]}{[\acute{a}cido]} \tag{1}$$

Modelo de Henderson-Hasselbalch, donde:

$$pK_a = -\log K_a \tag{2}$$

K_a = constante de ionización.

2.6.2.2.1. Influencia del pH en la solución

El pH, cumple un rol muy importante en el proceso de lixiviación; algunos iones metálicos permanecen estables, sin precipitar en medio acido, como en medio básico, esta característica determina el medio en la que se llevara la extracción del ion metálico (Feng & van Deventer, 2010); por ejemplo, usando agentes lixiviantes un ácido, Ding et al., (2019) determinó que en un medio acuoso a pH circumneutral (neutro), favorece la activación del sulfito en la superfície de CuNSi para la generación de puntos radicales de SO_4 , así como Jarošíková et al., (2017), afirma que, es alta la lixiviación de Cu, Cd, Pb y Zn en condiciones ácidas a pH <5. Sin embargo, usando EDTA como agente lixiviante, Bustamante, (2016) concluyo que la recuperación de iones cobre es más elevada en un medio básico, aumentando la recuperación hasta los 12.5 de pH y reduciéndose al aumentar el pH a 13.5, cuya recuperación de Cu para pH de 12 fue 57.307 %.

Los agentes quelantes mejoran su efectividad al incrementar la alcalinidad del medio, es el caso del agente lixiviante EDTA (Hart, 2000), y, para mantener los parámetros de pH en la disolución, en algunos casos, se usan amortiguadores de pH.

2.6.2.2.2. Disolución amortiguadora.

Se conocen como disolución amortiguadora, buffer o tampón a las disoluciones que contienen un par conjugado ácido-base débil, que resisten los cambios rigurosos de pH cuando se añaden pequeñas cantidades de un ácido o una base fuerte, conteniendo tanto una especie ácida que neutraliza los iones OH como una básica que neutraliza los iones H; empero, las especies ácida y básica que componen el amortiguador, no deben consumirse una a otra en una reacción

de neutralización; estas características son complacidas por un par conjugado ácido-base débil (Brown et al., 2004).

Algunos de los amortiguadores más convencionales utilizados en el proceso de lixiviación son: soluciones tampón de NaOH (hidróxido de sodio) para obtener diferentes valores de pH (Gouda et al., 2020), solución salina tampón de fosfato para obtener valores de pH tanto neutra como ácida (Choi & Kim, 2019), soluciones tampón de Na_2SO_3 (Cui et al., 2018) y soluciones tampón de bicarbonato, usado en la lixiviación con EDTA (Bustamante, 2016).

2.6.2.2.3. Bicarbonato de sodio

Es un compuesto de estado de agregación sólido, apariencia blanco cristalino muy soluble en el agua, con un ligero sabor alcalino estable al aire, seco, pero se descompone al aire húmedo (Landaverde , 2011). Se encuentra como mineral en la naturaleza o se puede producir artificialmente, masa molar: 84.0 g/mol, pH aproximado: 11.5, Solubilidad en agua 10.3g/100g de agua; la alcalinidad 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 (Landaverde , 2011).

Formación de forma artificial:

$$Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow 2NaHCO_3 \tag{3}$$

Reacción con el agua:

$$NaHCO_3 + H_2O \leftrightarrow Na^+ + OH + CO_2 + H_2O \tag{4}$$

2.6.2.3. Temperatura

La temperatura es una de las variables importantes de trabajo, normalmente la lixiviación se da a temperatura ambiente de manera eficiente, pero autores como Liu et al., (2012) manifiestan en su estudio que al aumentar de manera gradual la temperatura, la tasa de extracción del cobre aumenta de un 96,8% y 98,2% a temperaturas de 25° C y 55° C

respectivamente después de 120 min., Ekmekyapar et al., (2015) mencionan, que la velocidad de la lixiviación aumenta cuando la temperatura de reacción y la velocidad de agitación aumenta, pero disminuía con el tamaño de partícula.

2.6.2.4. Velocidad de agitación

Variable que permite incrementar el área de contacto entre la superficie y la solución lixiviante, la agitación se puede llevar mediante agitación mecánica, a través de rotores, hélices o paletas rotando continuamente en la parte inferior de tanques cilíndricos, mientras que la agitación neumática, usa inyecciones de aire comprimido. La velocidad es determinada en revoluciones por minuto (rpm), para la presente investigación, se realizará mediante agitación mecánica, donde las paletas pueden girar a una velocidad entre 200 y 800 rpm, considerando que, a velocidades bajas, la paleta genera una agitación suave, a velocidades elevadas suele favorecer la cinética de la reacción, acelerando la difusión de iones (Romero et al., 2020), pero "los costos energéticos tienden a incrementar, o, si se incrementa la agitación, aumenta la velocidad de disolución, hasta un máximo sobre el cual este efecto ya no tendrá mayores beneficios" (Romero & Flores, 2010, pág. 3).

2.6.2.5. Concentración

La lixiviación es un proceso Hidrometalúrgico que se da en un medio acuoso, donde existe la presencia de solutos y solventes generando una disolución, Según Brown et al., (2004) la concentración es un término utilizado para dar a conocer la cantidad del soluto disuelto en una cantidad dada de disolvente o disolución y se expresa en forma cuantitativa.

Generalmente, en el desarrollo experimental, muestra que un aumento en la concentración del reactivo lixiviante, permite obtener mayores extracciones del elemento de interés donde se presenta una disolución total o parcial, también se obtiene como producto la

disolución de elementos no deseados. La concentración del reactivo EDTA a usarse, depende de la reacción que tendrá con el cobre, según Skoog et al., (2008) el complejo EDTA tiene la cualidad de combinarse con todos los iones metálicos en una proporción de 1:1, Bingöl et al., (2005) en su investigación de lixiviación de malaquita con ácido sulfúrico, menciona que la concentración del reactivo lixiviante, influye en la velocidad de la reacción, y que existe una relación directa entre la recuperación del cobre y el consumo del ácido sulfúrico, donde a concentraciones inferiores de 1.02 mol/L de ácido, la disolución es incompleta.

2.7. EDTA

El ácido etilendiaminotetraacético comúnmente llamado como EDTA, es un ácido poliaminocarboxilico, pero en sus inicios fue conocido como Trilon B, fue sintetizado por Ferdinand Munz en IG Laboratorios Farbenindustrie por los años 1930. Hart, (2000), en 1946 introdujeron al EDTA como titulante, desde entonces se originó un análisis titrimetrico que involucra la formación de quelatos, caracterizado por su potencial analítico y su capacidad de formar diversos enlaces coordinados con los iones metálicos en una relación de 1 a 1, yaqué forma quelatos con todos los cationes, excepto con los metales alcalinos. La fórmula elemental EDTA es representado como $C_{10}H_{16}N_2O_8$ que muestra un sistema hexatropico representado como H_6Y^{2+} , ver la figura 1, y sus otras variedades representadas como H^5Y^+ , H^4Y , H^4Y^- , H^3Y^{2-} , H^2Y^{2-} , HY^{3-} y Y⁴ (Bracamonte et al., 2012)

Figura 1

Sal Etilendiaminatetraacetato (EDTA) hexatropico

$$\begin{array}{c} HO_2CCH_2 \\ HNCH_2CH_2 \\ HO_2CCH_2 \\ H_4Y^{2+} \end{array} \begin{array}{c} CH_2CO_2H \\ CH_2CO_2H \\ CH_2CO_2H \end{array}$$

Nota. Extraído de Gary, (2009)

El EDTA en su forma exatropico, puede perder hasta 6 átomos de H al formar un complejo, pero en su forma acido neutro el EDTA es tetraprotico donde presenta 4 protones carboxílicos y dos protones de amonio representado por la formula H⁴Y. Harris (2012). Los cuatro grupos carboxilo y cada uno de los nitrógenos contienen un par de electrones no compartidos.

Schwarzenbach, estudio la disociación de los hidrógenos de los 4 grupos carboxílicos, donde concluye que 2 hidrógenos son fuertemente ácidos y se liberan durante la formación del complejo, el pH será responsable de que los hidrógenos se unan a la molécula, donde la disociación de los protones será menor, cuanto más acida sea la solución (Flashka, 1964).

Lo encontramos de forma sólida, cristalina, blanco incoloro, tiene un olor inodoro, con un punto de fusión de 220°C, pH aproximado de 2.8 (10g/L) y una solubilidad aproximada de 0.5 g/L en agua a 20°C. Es insoluble en la mayoría de disolventes orgánicos genéricos; se neutraliza con hidróxidos de metales alcalinos, formando complejos solubles en agua, con iones alcalinotérreos y de metales pesados. Estos iones metálicos se incorporan en una estructura de anillo llamada quelato (Kumar, 2014). Respecto a efectos adversos en la salud y medio ambiente, no es toxico, pero al manipular inadecuadamente puede causar irritación en los ojos y el tracto respiratorio superior, autores como: Zhang et al., (2021) indican que es usado en la eliminación de iones metálicos en aguas residuales, Rathika et al., (2021) en la mejora de la fitorremediación de suelos contaminados con plomo, Thomas et al., (2021) para mejorar los tintes textiles, Vinichuk et al., (2021) respuesta del trigo de primavera y la papa a la aplicación foliar de fertilizantes, Cashman, (2020) reutilización de las soluciones de EDTA para prevenir y controlar el tratamiento de la enfermedad diagnosticados con COVID-19 en pacientes con asma, Wang et al., (2019) producción de electricidad y agua en una celda de combustible microbiana osmótica
mediante el uso de EDTA- Na_2 , concluyendo así, que tiene efectos favorables en el medio ambiente.

2.7.1. EDTA como agente quelante

Un agente orgánico que posea entre dos o más grupos, suficientes para complejarse con iones metálicos, se denomina agente quelante. Mientras el complejo creado se llama quelato, del griego "chele" que significa "pinza", quelante o ligante es denominado a los agentes polidentados como el etilendiaminatetraacetado, que debido a sus 6 átomos donadores (hexadentado por el par de electrones no compartidos aptos para complejarse), tiene la facultad de ligarse al átomo de un metal como una pinza, para formar un enlace con el ion metálico, de acuerdo a la figura 2 (Chang & Goldsby, 2013). Lucena, (2009) quien menciona a Hen & Barak, (1982) afirma que "los quelatos son productos de alta estabilidad capaces de mantener los iones metálicos rodeados de una molécula orgánica (agente quelante) de modo que queden salvaguardados del entorno que favorecería su precipitación en forma de hidróxido insoluble" (pág. 4)

Figura 2

El EDTA formando un complejo con un ion metálico "M"



Nota. Tomado de Kumar, (2014)

Las cuatro posiciones acetato, mediante cuatro oxígenos y dos nitrógenos con el amino, le convierte en un ligando de 6 pares de electrones listos para formar complejos, con un metal que presenta una estructura de coordinación octaédrica. Así formando los complejos de acuerdo a la figura 3 y 4 (Teran & Leon , 2018).

Figura 3

Proceso de formación del complejo $EDTA - Mn^{2+}$



Nota. Extraído de Harris, (2012)

Figura 4

Complejo formado del EDTA con el ion Co



Nota. Adaptado de Brown et al., (2004)

2.7.1.1. Estructura de Lewis

Es una representación genérica y grafica de la distribución de electrones, mostrando un par de electrones que cubren los átomos de una molécula, uniéndose entre sí para compartir estos pares, intentado adquirir una capa electrónica en el exterior, conformado por ocho electrones similar a la de los gases nobles, denominado regla de octeto, donde los puntos representan los electrones (Lee, 1991), la figura 5 muestra el ligando EDTA con 6 pares electrones listos para ser donados.

Figura 5

Estructura de Lewis del ion EDTA polidentado



Nota. Extraído de Brown et al., (2004)

Según la definición de G. N. Lewis (1923), "una base es un átomo, molécula o ion que tiene un par de electrones no compartido. Un ácido es, similarmente, una unidad en la cual existe al menos un orbital vacante en el cual puede acomodarse un par de electrones" (Pearson, 1967, pág. 209). Los iones de los metales de transición, debido a su capa electrónica de valencia $(n-1)d^{x}nS^{y}$, con un subnivel "d" con un orbital vacío, es capaz de aceptar un par de electrones mediante un enlace covalente dativo y también compartir este par de electrones. Mientras los ácidos bases de Lewis, suelen ser ligandos que tienen la capacidad de ceder y compartir un par de electrones. (Lee, 1991). sin embargo, Gary, (2009) indica que las bases de Lewis, frecuentemente contienen oxígeno o nitrógeno cediendo su par de electrones.

También Pearson, (1967) considera que "prácticamente todos los cationes son ácidos de Lewis y todos los aniones son bases, de modo que todas las sales se consideran complejos ácidobase" (pág. 208).

2.7.1.2. Termodinámica de la quelación

Como se describió anteriormente, los ligandos multidentados en comparación con quelantes monodentados o bidentados, configuran y conforman complejos más fuertes con los iones metálicos, aunque los ligandos sean similares, el fundamento yace en los efectos termodinámicos que influyen en la creación de complejos. Al reducir la entalpia (- ΔH) negativa, se libera calor y las reacciones químicas van avanzando a medida que irá reduciéndose la entalpia. También, por el incremento en la entropía, aumento del desorden (ΔS) (Gary, 2009). El criterio de equilibrio y espontaneidad de la reacción química y transformación de fase, se verifica con las condiciones de temperatura y presión constante, donde la variación de la energía de Gibbs (-dG o - ΔG) es negativa, es decir puede ocurrir de forma natural o espontánea y ΔG = $\Delta H - T\Delta S$ (Castellan, 1987). Concluyendo que una reacción es favorecida si: $\Delta G < 0$; $\Delta H <$ 0; $\Delta S > 0$.

"El cambio de entalpía para ligandos con grupos similares a menudo es similar. Por ejemplo, cuatro moléculas de amoniaco complejadas a Cu^{2+} y cuatro grupos amino de dos moléculas de etilendiamina complejadas a Cu^{2+} producirán casi la misma liberación de calor. Sin embargo, se crea más desorden o entropía debido a la disociación del complejo $Cu(NH_3)^{2+}_4$ en el que se forman cinco especies distintas a la disociación del complejo $Cu(H_2NCH_2CH_2NH_2)^{2+}_2$, en el que se forman tres. Por tanto, ΔS es mayor para la primera disociación, creando una ΔG más negativa y una mayor tendencia a la disociación. Así, los complejos multidentados son más estables (tienen mayores valores K_f), debido en gran medida al efecto de la entropía. Esto se conoce como efecto quelato o efecto quelón. Es pronunciado para agentes quelantes como el EDTA, que tiene suficientes átomos ligandos para ocupar hasta seis sitios de coordinación en los iones metálicos" (Gary, 2009, pág. 298).

2.7.2. Equilibrio de un quelante

En la formación de un quelato existe una reacción de equilibrio gobernado por la ley de acción de masas propuesta por Guldberrg y Waage, donde mencionan que las concentraciones tanto de los productos como de los reactivos tienen un valor constante a una temperatura fija (Housecroft & Sharpe, 2005), dicha reacción será capaz de desplazarse ya sea hacia la derecha o izquierda, logrando una estabilidad. El equilibrio se da cuando un ion metálico de la reacción se une fuertemente al quelante o ligando, en esta unión existirá una fuerza del complejo que se puede determinar por la constante de estabilidad (K) o equilibrio del EDTA que normalmente está en función del ion metálico (M) y el ligando (Y) (Hart, 2000), representado por la reacción de equilibrio siguiente:

$$M + Y \leftrightarrow MY \tag{5}$$

La ecuación de la constante de estabilidad de equilibrio viene dada por:

$$K = \frac{[MY]}{[M][Y]} \tag{6}$$

Cada especie de EDTA (H^4Y , H^3Y^- , H^2Y^{-2} , HY^{-3}) tendrá su propia reacción de equilibrio y constante de estabilidad con valores ya establecidos, correspondientes a la disociación de los cuatro protones por etapas, realmente el EDTA protona los 4 grupos carboxilo más los grupos de nitrógeno de la molécula, (Flashka, 1964)

$$H^4Y \leftrightarrow H^3Y^- + H^+ \qquad K^1 = \frac{[H^3Y^-][H^+]}{[H^4Y]} = 1.0X10^{-2}$$
(7)

$$H^{3}Y^{-} \leftrightarrow H^{2Y^{-2}} + H^{+} \qquad K^{1} = \frac{[H^{3}Y^{-}][H^{+}]}{[H^{4}Y]} = 2.2X10^{-3}$$
(8)

$$H^{2Y^{-2}} \leftrightarrow HY^{-3} + H^{+} \qquad K^{3} = \frac{[HY^{-3}][H^{+}]}{[H^{2Y^{-2}}]} = 6.9X10^{-7}$$
(9)

$$HY^{-3} \leftrightarrow Y^{-4} + H^+ \qquad K^4 = \frac{[Y^{-4}][H^+]}{[HY^{-3}]} = 5.5X10^{-11}$$
(10)

Estas ecuaciones mencionadas sirven para determinar los equilibrios de cada una de las especies que van a variar en función del pH, si es superior a 10 el EDTA estará totalmente como Y^{-4} Como indica la figura 6, esto en soluciones solo alcalinas y a valores más bajos de pH estará en formas protonadas (H^4Y , H^3Y^- , $H^{2Y^{-2}}$, HY^{-3}), las constantes servirán para determinar las fracciones de EDTA, por ejemplo, en la forma Y^{-4} , se determina como:

$$\alpha_{Y^{-4}} = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+]^1 + K_1 K_2 K_3 K_4}$$
(11)

$$\alpha_{Y^{-4}} = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{D} \tag{12}$$

 $\alpha_{Y^{-4}}$: corresponde a la forma desprotonada Y⁴⁻, y se puede definir para cada especie como fracción de EDTA.

Figura 6

Distribución de estabilidad de las especies EDTA



Nota. Obtenido de Gary, (2009)

2.7.3. EDTA como agente lixiviante

Un agente lixiviante es una sustancia química, con propiedades de disolver de manera selectiva parcial o total los elementos que se presentan en un mineral; el agente lixiviante usado por excelencia, para la lixiviación de minerales oxidados de cobre en iones metálicos, es el ácido sulfúrico, quien se caracteriza por su costo económico y su fácil accesibilidad de adquirir, como también otros agentes lixiviantes (Vignes, 2011), que también cumplen la función de lixiviar. Estos últimos años se realizaron tecnologías con características más amigables con el ambiente, donde se usan diferentes sales tales como sus derivados del EDTA, como el ácido etilendiaminotetraacético (H4EDTA), Etilendiaminotetraacetato trisódico (Na₃EDTA) y la sal que se usara en la presente investigación etilendiaminatetraacetato disódico (Na₂EDTA). La función del agente lixiviante, es crear complejos con el ion metálico, para su posterior recuperación, para ello, se requiere conocer las especies influyentes del EDTA. La constante de estabilidad que se determina de acuerdo a la figura 7, ayuda a conocer cuan estable es el compuesto formado y la disociación del EDTA en sus diferentes formas, se puede interpretar a que valores de pH es más estable (Pribil, 1972).

De acuerdo a la figura 7, se infiere que el cobre en rangos de pH entre 9 y 10 se encuentra por encima de los diferentes iones metálicos, de acuerdo al siguiente orden: $Cu^{2+} > Pb^{2+} >$ $Zn^{2+} > Fe^{3+} > Mn^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$, determinando, que el Cu^{2+} , cuenta con la constante de estabilidad más elevada (Harris, 2012), facilitando la quelación, para formación de complejos junto al EDTA, el cual de acuerdo a la figura 6, en los rangos de pH entre 11-13, la especie (Y^{-4}) de EDTA se encuentra desprotonada, hexadentada, es decir, cuenta con 6 pares de electrones, preparados para secuestrar al Cu^{2+} , así, constituir el proceso de la lixiviación (Skoog et al., 2008), conforme a la reacción: $Cu^{2+} + EDTA^{4-} \rightarrow Cu(EDTA)^{2-}$





Nota. Extraído de Ringbom (1979) adaptado por Carpio (2019)

2.7.4. Concentración de EDTA en la lixiviación

El EDTA es un agente quelante, utilizado con mucha frecuencia en química analítica, por su efectividad en formar complejos con iones metálicos. En la lixiviación, tiene la función de un agente lixiviante, donde es encargado de secuestrar al ion Cu. La concentración del EDTA en la lixiviación para formar complejos fuertes de acuerdo Skoog et al., (2008) es de 1:1 con el ion de Cu, Un mol de EDTA reacciona con un mol de ion metálico, independiente de la carga del ion, Vargas (2012) concluyo en su investigación que, la concentración de EDTA adecuada, se ajusta a la proporción estequiométrica 1:1, en donde resultaron recuperaciones máximas. Carpio, (2019) asegura que al elevar la concentración del reactivo lixiviante, es posible extraer mayores cantidades del elemento deseado.

2.8. Solubilidad

La máxima concentración de soluto que se disuelve en una solución, a una determinada temperatura, es considerada como solubilidad. La solubilidad del solido a una temperatura dada, es la masa de solido que se disuelve, cuando se alcanza el equilibrio en presencia de un exceso de sólido, dividida por la masa del solvente (Huheey et al., 1993). La inclusión de la temperatura es preponderante, ya que la solubilidad puede depender significativamente de la temperatura y a solubilidad de algunas sales, se pueden expresar en términos de masa solido (en g) por (kg) de disolventes, o, en moles de soluto por (kg) de disolvente (Chang & Goldsby, 2013). Con frecuencia, la magnitud de los datos de solubilidad en las tablas, tienden a estar en términos de (g) por (100g) de disolvente, enumerando para un mejor orden y trabajo de laboratorio (Housecroft & Sharpe, 2005)

Cuando se añade un sólido iónico, MX, al agua, el equilibrio es determinado (si los iones compuestos se encuentran cargados individualmente), cuando se alcanza el equilibrio, la solución está saturada, es decir, aquella que presenta la máxima cantidad de soluto en disolución (Brown et al., 2004).

$$MX = M^{+}_{(aq)} + X^{-}_{(aq)} \tag{13}$$

2.8.1. Producto de solubilidad

Definida como la constante de equilibrio de una reacción química, donde se encuentra el sólido iónico como reactivo y sus propios iones diluidos en agua como productos (Konishi, et al., 2012), en ocasiones, se omite el sólido en la constante de equilibrio, porque se encuentra en su estado estándar. Harris, (2012) "Se dice que una disolución que contiene sólido no disuelto en exceso está saturada del sólido, la disolución contiene todo el sólido que puede ser disuelto en esas condiciones" (pág. 337).

El producto de solubilidad no indica todo lo que ocurre cuando se disuelve una sal; la concentración de las especies no disociadas puede ser tan grande como la de los iones disociados Brown et al, (2004), es decir, la sal MX(s) puede dar MX(aq) junto con $M^+_{(aq)} y X^-_{(aq)}$, conforme a la ecuación 13, entonces, la constante de equilibrio, indica cuán soluble es el sólido en agua, y, recibe el nombre de constante del producto de solubilidad (o simplemente producto de solubilidad), se denota como K, donde "ps" significa producto de solubilidad; la expresión de la constante de equilibrio de este proceso se representa conforme a las mismas reglas que se aplican a cualquier expresión de constante de equilibrio (Brown et al., 2004)

$$K_{ps} = [M^+][X^-] \tag{14}$$

Frecuentemente, los aniones que constituyen sales poco solubles, tienden a ser básicas, y, poseen gran afinidad por los protones H^+ , es el caso particular de los hidróxidos, donde el ion OH forma sustancias escasamente solubles con la mayoría de iones metálicos excepto los alcalinos (Carpio, 2019).

Tabla 1

Producto de solubilidad de compuestos determinados

Nombre	Fórmula	K _{ps}	P_{ks}
carbonato de calcio	CaCO ₃	$4.5x10^{-9}$	8.35
carbonato de cobre (II)	CuCO ₃	$2.3x10^{-10}$	9.63
Hidróxido de cobre (II)	$Cu(OH)_2$	$4.8x10^{-20}$	19.32
Hidróxido de hierro (II)	$Fe(OH)_2$	$7.9x10^{-16}$	15.1
Hidróxido de hierro (III)	$Fe(OH)_3$	$1.6x10^{-39}$	38.8
Hidróxido de calcio	CaCO ₃	$5.5x10^{-6}$	5.26
Sulfuro de cobre (II)	CuS	$9x10^{-36}$	35.05
Sulfuro de plomo (II)	PbS	$8x10^{-28}$	27.09

Fuente: extraído de Harris (2007) adaptado por (Carpio, 2019)

Tabla 2

lon metálico	Log K	Ion Metálico	Log K
Na+	1.7	Cu ²⁺	18.8
Mg ²⁺	8.64	Zn ²⁺	16.5
Ca ²⁺	10.6	Al ³⁺	16.1
Mn ²⁺	14.0	Fe ³ +	25.1
Fe ²⁺	14.3	Pb ²⁺	18.0

Producto de solubilidad para iones metálicos determinados.

Fuente: extraído de Mitchell (1997) adaptado por (Carpio, 2019)

Tabla 3

Constante de ácido y PKa de algunas de las sustancias.

Acido	Base conjugada	Ka	Pka
HCO ³⁻	CO ²⁻	4.8x10 ⁻¹¹	10.32
CH ₃ CO ₂ H	CH ₃ CO ²⁻	1.8x10 ⁻⁵	4.74
HSO4 ⁻	SO4 ²⁻	1.2x10 ⁻²	1.92

Fuente: (Kotz et al., 2011)

2.8.2. Solubilidad de la Malaquita

Bingöl, Canbazoğlu y Aydoğan, (2005) realizaron un estudio fisicoquímico de la solubilidad de algunos minerales de cobre, como la malaquita y crisocola, determinando que estos, a temperatura ambiente son capaces de disolverse en todos los rangos de pH, de acuerdo a la figura. También, Carpio (2013) estudio la fisicoquímica de la solubilidad de la malaquita, en un medio básico, bajamente acida y neutro en agua, desde una composición de $CuCO_3$ y $Cu(OH)_2$ como indica la figura. (Carpio, 2019).



Solubilidades del CuCO3 en medio ligeramente ácido, ácido y neutro.

"El efecto del pH sobre la solubilidad del carbonato y la posterior quelación con EDTA puede apreciar que el $CuCO_3$ se disuelve formando iones Cu^{2+} e inmediatamente estos iones son quelados por el EDTA, formando un quelato cúprico" (Carpio, 2019, pág. 13).

Nota. Tomado de Carpio, (2013)

Efecto del pH sobre la solubilidad del CuCO₃ y la quelación con EDTA para obtener



[Complejo (Cu^{2+})] (Carpio ,2013)

Nota. Obtenido de Carpio, (2013)

2.9. Diagrama Pourbaix

El diagrama de pourbaix fue propuesto por M.J.N. Pourbaix en el año 1946 en Bélgica, donde es una representación gráfica del potencial vs pH, con valores de potencial en el eje de las abscisas y valores del pH en el eje de las ordenadas, este diagrama manifiesta el equilibrio químico y electroquímico, también muestra las regiones donde existe estabilidad termodinámica debido a la relación que existe entre el potencial de la celda, las actividades y las energías libre de Gibbs (Vargas & Cruz, 2004).

Este diagrama por sus aplicación y resultados muy buenos presentados, se convirtieron en una herramienta muy útil, ya que nos permite identificar, en que área, nuestro proceso de lixiviación es estable, y a la vez donde se forma las sustancias influyentes con el metal de interés (Smith , 1991) Estudió las constantes de estabilidad en la formación del EDTA-Cu-H₂O a 25°C a 1 atm de presión, donde se obtuvo un diagrama de estabilidad Cu-EDTA-H₂O figura 10, con tabulación Eh-pH a una actividad de EDTA $1x10^{-2}$ M y actividad del cobre de $1x10^{-6}$ M disuelto.

El diagrama de pourbaix (Eh-pH), figura 10 y 11, muestra que el EDTA amplía la región de solubilidad del cobre y que no puede formar óxidos a unas actividades bajas como: [CuT] = $1x10^{-6}$ M y [YT] = $1x 10^{-2}$ M, mientras que solo forma óxido cuproso a [CuT] = $1x10^{-2}$ M y [YT]= $1x10^{-1}$ M

Figura 10.

Diagrama de Pourbaix Cu-agua a 25°C con presencia de EDTA, con una actividad de EDTA y cobre disuelto de $1X10^{-2}$ M y $1X10^{-6}$ M respectivamente.



Nota. Extraído de Davenport et al., (2000)

Diagrama de Pourbaix de Cu-agua a 25^aC con presencia de EDTA en mayor concentración, con actividad total EDTA y Cobre total en forma disuelta de 0.1M y 1x10 ⁻² M respectivamente.



Nota. Obtenido de Smith & Martell, (1987) adaptado por Carpio (2019)

2.10. Cinética de lixiviación

Cinética, del griego "kinesis" cuya acepción es "movimiento o cambio", estudia la velocidad o rapidez en la que se produce una reacción (Chang & Goldsby, 2013), la cinética química, es un término usado para estudiar la velocidad y el mecanismo de la transformación química de una especie a otra, donde la masa de un producto formado por unidad de tiempo, o, la masa de un reactante consumido por unidad de tiempo, representa a la velocidad (Smith, 1991).

En la lixiviación, el porcentaje de extracción respecto a tiempo, determina la velocidad en la cual ocurre la reacción o difusión (Gordon, 1997).

2.10.1. Reacciones reversibles e irreversibles

Raviolo (2011) menciona a Logan (2000) y Chang (1999) donde definen la reacción, como el producto del proceso de la interconversión de especies químicas, el cual una unidad de sustancia o varias, reordenan su distribución de átomos o iones, cambiando para formar otras sustancias con estructuras nuevas (Logan, 2000).

Ke et al., (1986) indica que la ausencia de control en un reactor puede modificar adversamente la velocidad de una reacción; Liu et al., (2012) hace énfasis en la importancia de tener el control de las reacciones heterogéneas y el concepto del tipo de reactor para su modelamiento cinético.

2.10.1.1. Reacciones heterogéneas

A diferencia de las reacciones homogéneas que se dan en una fase, en las heterogéneas, para que se efectué la reacción en una velocidad determinada, requiere al menos dos o más fases. En estas reacciones heterogéneas, es posible involucrar procesos que incluyen una o más sustancias sólidas y liquidas entre los reactantes para generar un nuevo producto; en el caso de los sistemas hidrometalúrgicos, se encuentran definidos por sistemas heterogéneos, ya que las reacciones ocurren de forma solido-liquido (Gordon, 1997).

Levenspiel, (2004) advierte que, para estos sistemas, existen factores que pueden dificultar el diseño de reactor y cinético; primeramente, la complicación de la velocidad de reacción y segundo, el esquema de contacto para reacciones heterogéneas (dos o más fases), sugiriendo así, dar mayor relevancia a estas dos dificultades que se presentan en el proceso (Levenspiel, 2004).

2.10.1.1.1. Sistema de dos fases en contacto – Reactor de tanque agitado

La interacción de dos fases, pueden ponerse en contacto de diversas formas ver figura 12; para cada fase, existe una ecuación que gobierna el proceso. En el proceso de lixiviación, el sistema es de dos fases, heterogéneo; convencionalmente en la lixiviación con ácido sulfúrico se usan agitadores neumáticos, con el objetivo de que se obtenga una solución uniforme en toda la solución (Fogler, 2008). Sin embargo, el funcionamiento de las operaciones del reactor tiene mayor importancia para la cinética de reacción, puesto que la temperatura se mantendrá igual en todas las partes de este tipo de reactor, prevaleciendo condiciones de estado estable, así, se logra una operación isotérmica. A veces, la temperatura puede diferir, debido a la transferencia de calor e intercambio de energía con los alrededores y también al calor producido por la reacción (Fogler, 2008). Respecto a la concentración, como el medio se encontrará a temperatura uniforme en todos los puntos, la concentración no ajena a ello, mantendrá la misma correlación (Smith, 1991).

Figura 12

Sistema de contacto de dos fases en tanque agitado



Nota. Obtenido de Fogler, (2008)

Un reactor de tanque agitado, es un sistema que incluye un tanque con agitación constante, donde coexiste el soluto y el solvente para formar un flujo continuo, desarrollando la reacción en tiempos establecidos. La agitación tiene como objetivo evitar la decantación de las partículas inmersas, por ello el flujo se mantiene en suspensión durante todo el proceso de lixiviación, de acuerdo a la figura 13 (Avery, 2002), exhibiendo las etapas que suceden durante la reacción, porque se llevan a cabo en la interface, con transferencia de masa entre fases (interfacial) controladas por la velocidad de reacción de los diversos reactantes que se dan en la superficie de contacto de las dos fases (Herrera, 2019).

Figura 13

Esquema de reactor de tanque agitado.



Nota. Tomado de Levenspiel, (2004)

2.10.1.1.1. Etapas de una reacción

La descripción del proceso de estas etapas involucradas en el mecanismo de lixiviación, ver figura 14, para minerales poco solubles, que presentan porosidad (modelo de núcleo que se encoge sin reaccionar -SCM) y que al reaccionar presentan disolución total (modelo de conversión progresiva -PCM) (Fogler, 2008) como se detalla.

Comportamiento de las partículas en la lixiviación, dejando un residuo sólido y otra



diluida completamente.

Nota. Extraído de Levenspiel, (2004) adaptado por Herrera (2019)

Modelo de núcleo que se encoge sin reaccionar -SCM muestra la figura 15:

- I. Difusión del reactivo lixiviante *EDTA*⁴⁻ hacia la superficie de la partícula solida por medio de la capa limite.
- II. Penetración del reactivo lixiviante $EDTA^{4-}$ por medio de la capa de ceniza hacia el núcleo la zona de reacción.
- III. Presencia de reacción química de la solución lixiviante $EDTA^{4-}$ con el cobre solido presente, con la formación de productos $(Cu(EDTA))^{2-}$.
- IV. Difusión hacia el exterior de la partícula sólida, los productos formados $(Cu(EDTA))^{2-}$ por medio de la capa de ceniza.

V. Difusión del producto formado $(Cu(EDTA))^{2-}$ por medio de la capa limite hacia el cuerpo principal del fluido.

Figura 15

Reacción de lixiviación con cinco etapas, con formación de una capa de residuo poroso



Modelo de conversión progresiva -PCM muestra la figura 16:

- I. Difusión y ocurrencia de transporte de masa del reactivo lixiviante $EDTA^{4-}$ del cuerpo principal hacia la capa limite.
- II. Presencia de reacción química del reactivo lixiviante EDTA⁴⁻ con el Cu sólido, en toda la superficie de la partícula.
- III. Difusión y transporte de masa de los productos formados $(Cu(EDTA))^{2-}$ por medio de la capa limite hacia el cuerpo principal.



reacción en tres etapas de disolución completa del mineral.

2.10.1.2. Reacciones reversibles e irreversibles

(Izquierdo et al., 2004) Definen que en una situación dinámica, las reacciones en las que procede en un solo sentido y mantiene esa dirección hasta que se agote el reactivo o reactivos (reactivo limitado) es denominado como una reacción irreversible, cuyo comportamiento es como si no existiera condiciones de equilibrio; mientras que una reacción reversible, puede proceder en las dos direcciones (se simboliza con doble flecha), "dependiendo de las concentraciones de reactivos y productos en relación con las concentraciones correspondientes en el equilibrio" (Avery, 2002, pág. 178). "En términos estrictos, ninguna reacción química es totalmente irreversible. No obstante, en muchas reacciones el punto de equilibrio se encuentra tan lejos hacia el lado de los productos que dichas reacciones se tratan como irreversibles" (Fogler, 2008, pág. 80).

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD \tag{15}$$

Nota. Adaptado de Levenspiel, (2004)

A, B = Reactantes.

C, D = Productos.

a, b = Coeficientes estequiométricas de los reactantes

c, d = Coeficientes estequiométricos de los productos

Desde el punto de vista cinético, (Herrera, 2019) refiere que una reacción es termodinámicamente posible cuando $\Delta G < 0$, sin embargo, no es lo suficiente para predecir el orden del tiempo y este dependerá de la cinética de reacción. Para la predicción y analices de una reacción reversible si este pudiese considerarse como irreversible fue propuesto por Yong y Wadsworth (1986) de acuerdo a la ecuación.

$$e^{\frac{\Delta G}{RT}} < 0.01 \tag{16}$$

2.10.1.3. Energía de activación

La constante de velocidad (K), es independiente de las concentraciones de todas las especies que van a interactuar en una determinada reacción (Fogler, 2008), en el proceso de lixiviación que se da en un medio acuoso, la temperatura tendrá mayor influencia sobre la reacción por el choque de las moléculas de los reactantes, que verá favorecido al valor de K o viceversa ver figura 17, siendo el sistema endotérmico o exotérmico dependiente de la temperatura.

Figura 17

Sistema exotérmico y endotérmico.



Nota. Representado por el eje Kc y T para el sistema Exotérmico con regresión decreciente y Endotérmico creciente, tomado de Gordon, (1997)

Svante August Arrhenius, físico y químico sueco, propuso un concepto relacionando la constante de velocidad con la energía de activación dependiente de la temperatura, en una ecuación, denominada la ecuación de Arrhenius; presenta la siguiente expresión (Izquierdo et al, 2004).

$$K = Ae^{\frac{-E}{RT}} \tag{17}$$

Donde:

K= Constante de velocidad

A= Factor de frecuencia

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

R= Constante de los gases, 8.314 J/mol.K=1.987 cal/mol.K

T= Temperatura absoluta, K

e = Numero de Euler (Épsilon)

En esta ecuación, el efecto de forma exponencial de la temperatura, presenta con precisión todos los datos de velocidad para la reacción total (Smith, 1991).

En una determinada reacción química, existe la interacción de los reactivos para la formación de nuevos productos, inicialmente las moléculas de los reactivos no se encuentran en la disposición para reaccionar directamente, necesitan de la activación inicial y que los reactivos formen el complejo activado que es el intermediario para la formación de los productos, pero es muy inestable energéticamente. La energía de activación puede definirse como una barrera existente para el intercambio de energía con las moléculas reaccionantes (energía cinética a energía potencial) (Logan, 2000); Según Avery, (2002), para que se produzca una reacción y se forme nuevos productos, necesitan estar inicialmente a una energía igual a cero, es necesario las

colisiones moleculares para el rompimiento de la barrera de energía, para la formación de un (ΔE) , con ello un estado intermedio (estado activado) con equilibrio de los reactivos (complejo activado) (Avery, 2002) de acuerdo a la figura 18.

Figura 18

Energía necesaria para la activación del estado inicial y final de una reacción.



Nota. Obtenido de Smith, (1991)

Las moléculas alcanzan el estado activado por el choque molecular existente entre las moléculas de los reactantes, de un estado estacionario.

La existencia de la energía de activación en el proceso de lixiviación se da por la interaccion del agente lixiviante (EDTA) y el mineral de cobre. Necesita la presencia de la energia de activacion, para generar las primeras coliciones capaces de activar y llegar hasta un estado activado (Fogler, 2008).

- Las moléculas necesitan energía para estirar o distorsionar los enlaces que presentan de manera que puedan romperse y poder formar unos nuevos.
- Las fuerzas de repulsión esférica y electrónica tienen que ser vencidas para que todas las moléculas reaccionantes se junten (Fogler, 2008).

De acuerdo a Levenspiel (1962), expone que para la determinación de la etapa controlante de la velocidad, se observa el comportamiento, la influencia de la temperatura y el tamaño de la partícula en la conversión progresiva de la lixiviación, yaqué la temperatura es más sensible, se distingue pequeñas variaciones quienes determinaran la etapa controlante (difusión a través de la película ceniza o reacción química) Por otro lado, la lixiviación por ser un proceso químicamente controlado, una forma de determinar la etapa controlante es mediante la energía de activación, conforme a Habashi, (1969) cuya proposición, presenta que si la energía de activación es superior a 40 kj/mol es un proceso controlado químicamente, contrariamente si la energía de activación es inferior a 40 kj/mol es un proceso controlado por difusión. Esta proposición es consistente acorde la investigación de Calla-Choque & Lapidus, (2021), quienes aproximaron la energía de activación usando la variación de la velocidad de reacción con la temperatura (ley de Arrhenius) para identificar la etapa controlante, obteniendo un E de 43 - 44 kj/mol; recomendando la aplicación de esta preposición (Levenspiel, 1962).

2.10.2. Tipos de modelos cinéticos en la lixiviación

2.10.2.1. Shrinking Core Model (SCM) Modelo de núcleo decreciente, para

formación de capa producto con tamaño de partícula constante

El proceso de lixiviación de minerales, con presencia de agente lixiviante EDTA, presenta un comportamiento de modelo de núcleo variable (núcleo decreciente), con tamaño y forma fija de partícula de inicio a fin del proceso (tamaño constante de partícula), esta transformación se desarrolla por la presencia de material estéril formadores de poros fijos que son colaboradores para la difusión del agente lixiviante hacia el metal de interés, por medio de la zona inerte (capa ceniza), para su disolución y su posterior difusión de la solución cargada hacia el film o zona de concentración del EDTA.

Modelo de núcleo decreciente



Figura 20

Proceso de la reacción de partícula del modelo decreciente



Nota. Figura adaptada de Levenspiel, (2004)

El proceso de reacción se muestra en las siguientes etapas:

- I. Conducción del agente lixiviante del seno de la solución hacia la parte superficial de la partícula, por medio del film que rodea la superficie total
- II. Difusión y transporte del agente lixiviante por medio de la capa de sólido inerte, hacia la superficie o núcleo no reaccionante de la partícula
- III. Producción de reacción química en la superficie del núcleo por la interacción del agente lixiviante con el mineral tratado.
- IV. Generación de productos y difusión de la solución cargada hacia el exterior (superficie) por medio de la capa formada de inertes (estéril)
- V. Transporte de todos los productos valiosos y estéril disueltos de la superficie de la partícula hacia el seno de la solución (Herrera, 2019)

Para la elaboración de un modelamiento matemático que controle la velocidad de reacción de la lixiviación, debe considerarse todos los procesos mencionados, puede ser una etapa o la combinación entre dos. Levenspiel (1972) sugiere verificar el controlante del sistema, mediante el análisis experimental y las siguientes conjeturas: Primero, el sistema tiene que mantener una temperatura constante (isotérmico), que descarte la existencia de gradientes de temperatura que puedan ocurrir entre la solución lixiviante y la partícula sólida. Segundo, Durante el proceso de lixiviación, la partícula debe de considerarse esférica en lo máximo posible, manteniendo la forma y tamaño durante todo el proceso. Tercero, debido a la difusión que ocurre en los poros a bajas concentraciones de reactivo y producto, es posible rechazar el fujo neto del líquido. Cuarto, se debe considerar la cinética irreversible, de primer orden con respecto a la concentración de reactivo. Quinto, El agente lixiviante tiene que encontrarse en exceso estequiométrico, para considerar que la concentración es constante durante todo el

proceso. Sexto, Se debe de considerar que el sistema se encuentra en estado pseudo estacionario, donde la velocidad de la difusión de la capa de cenizas es mayor a velocidad de reacción del plano (Levenspiel, 1962)

La resistencia de transferencia de masa en el film externo del fluido al sólido, puede ser despreciado en la lixiviación por agitación, manteniendo constante la temperatura y la concentración en los diferentes puntos de la solución. La etapa controlante determina el tiempo de lixiviación para la conversión de las partículas constantes ($X_B = \propto$) (Fogler, 2008), las 5 etapas que rigen el modelo cinético de núcleo decreciente, para determinar el tiempo de conversión, se suma los tiempos necesarios de acuerdo a las resistencias si actúan aisladamente o en serie. En estado estacionario, las velocidades de transporte de masa y la reacción química interfacial son iguales (Hong Yong & Wadsworth, 1992)

2.10.2.1.1. Control de difusión de película

La difusión determinar el proceso de transferencia de masa cuando este intenta igualar las concentraciones dentro de una fase, debido a la existencia de una gradiente de concentración dentro de la fase (Smith , 1991). El control de difusión en la película, es caracterizado por ser la etapa controlante la difusión mediante la película que rodea el exterior de la partícula, donde el agente lixiviante se mueve a través de la solución para rodear la partícula e interactuar con el film, bajo esta premisa se descarta la existencia de reactante en la superficie (CAI), manteniéndose constante en todo momento durante la reacción. La figura representa la interacción del agente lixiviante y la partícula de radio ro para un determinado tiempo. Donde la ordenada del gráfico denota a la concentración del reactante en fase acuosa; la abscisa denota a la posición radial de la partícula esférica (Levenspiel, 1962)

Las ecuaciones que modelan esta etapa cuando permanece constante la concentración del agente lixiviante se desarrolla a partir de:

$$aA(l) + bB(s) \rightarrow productos(fluido \frac{y}{o} solido)$$
 (18)

Figura 21

control de difusión en la película que rodea el exterior de la partícula.



Nota. Obtenido de Hong Yong & Wadsworth, (1992)

Donde la velocidad de una reacción es:

$$\nu_i = \frac{dN_i}{dt} \tag{19}$$

Expresados en términos de unidad de volumen del fluido reaccionante, puede adaptarse para reacciones heterogéneas (Interfacial) solido líquido considerando el área (S).

$$v_{i} = \left(\frac{1}{V}\right) \frac{dN_{i}}{dt} = \frac{moles \ de \ i \ formados}{(unidad \ de \ volumen)(tiempo)}$$
$$v_{i} = \left(\frac{1}{S}\right) \frac{dN_{i}}{dt} = \frac{moles \ de \ i \ formados}{(unidad \ de \ superficie)(tiempo)}$$
(20)

r =radio de núcleo no reaccionado

 c_{Ar} = concentración de A en r

De = difusividad efectiva de A en la capa del producto

 v_i

 $r_0 =$ radio de la esfera al tiempo t

$$\frac{v_A}{a} = \frac{-v_B}{b}$$

$$-dN_B = bdN_i$$

$$= \frac{dN_B}{dt} = \frac{bdN_A}{dt}$$
(21)

Desarrollando la ecuación (21) en (20)

$$v_B = -\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = \frac{1}{4\pi r_o^2} \frac{dN_B}{dt}$$
$$= \frac{bdN_A}{4\pi r_o^2 dt} = bK_m C_{A_o}$$
(22)

Donde

$$K_m = \frac{D}{\delta} \tag{23}$$

 $S_{ex:}$ área externa de la esfera $S_{ex} = 4\pi r_{\circ}^{2}$

 $k_{m:}$ coeficiente de transferencia de masa para la película liquida (mol/m²·Pa·s)

- C_{A_o} = concentración inicial de A
- D = difusividad
- δ = espesor del film

 ρ_B = Densidad molar del elemento metálico en el mineral solido o densidad molar de B

r = radio de partícula

b = constante estequiométrica

v =Volumen de partículas esférica $v = \frac{4}{3}\pi r^3$

La cantidad de B presente en la partícula es:

$$N_B = \rho_B \cdot V = \frac{moles \ de \ B}{cm^3 solido} \ cm^3 solido \tag{24}$$

La desaparición de moles de solido reactante o de moles de fluido reactante muestran una reducción de volumen o del radio del núcleo sin reaccionar, de acuerdo a la siguiente ecuación:

Derivando:

$$dN_B = \rho_B \cdot dV$$
$$-dN_B = -bdN_A = -\rho_B \cdot dV = -\rho_B \cdot d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = -4\pi\rho_B r^2 dr$$
(25)

Reemplazando esta última ecuación (25) en la ecuación (22)

$$-\frac{1}{S_{ex}}\frac{dN_B}{dt} = \frac{-4\pi\rho_B r^2 dr}{4\pi r_o^2 dt} = \frac{\rho_B r^2 dr}{r_o^2 dt} = bK_m C_{A_o}$$
$$\frac{\rho_B}{r_o^2} r^2 dr = bK_m C_{A_o} dt$$
(26)

Para la velocidad instantánea, se integra t con tendencia a cero por los periodos de tiempo muy cortos, el radio por otro lado de r a r_o.

$$\int_{r}^{r_{o}} \frac{\rho_{B}}{r_{o}^{2} dt} r^{2} dr = \int_{0}^{t} b K_{m} C_{A_{o}} dt$$

$$\frac{\rho_{B}}{r_{o}^{2}} \frac{r^{3}}{3} r_{o} = b K_{m} C_{A_{o}} t$$

$$t = \frac{\rho_{B} r_{o}}{3 b K_{m} C_{A_{o}}} \left[1 - \left(\frac{r}{r_{o}}\right)^{3} \right]$$
(27)

t = tiempo necesario para la transformación completa ($x_B = 1$) de una particula Haciendo:

$$t = \frac{\rho_B r_{\circ}}{3b K_m C_{A_{\circ}}}$$
(28)

$$t = \tau \left[1 - \left(\frac{r}{r_{o}}\right)^{3} \right]$$
⁽²⁹⁾

F representa la fracción del material que no reacciono, definida por:

58

$F = \frac{volumen nucleo \sin reaccioinar}{volumen total de la particula}$ $F = \frac{\frac{4}{3}\pi r^{3}}{\frac{4}{3}\pi r^{3}} = \left(\frac{r}{r_{o}}\right)^{3}$

Si x_B es la fracción que ha reaccionado o fracción convertida, se tiene:

$$X_B = 1 - F = 1 - \left(\frac{r}{r_o}\right)^3$$
$$X_B = 1 - \left(\frac{r}{r_o}\right)^3$$
(30)

Reemplazando en la ecuación (29), de acuerdo a la figura 21, la conversión de las partículas la expresa la ecuación (31)

$$t = \tau X_B \tag{31}$$
$$X_B = \frac{t}{\tau}$$
$$X_B = k_1 t \tag{32}$$

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \tag{33}$$

La etapa controlante por transferencia en el film o película, es una línea recta que pasa por el origen ver figura 22

Etapa controlante a través de la película o film que la rodea, donde k es una línea recta que pasa por el origen.



Nota. Figura adaptada de Herrera, (2019)

La expresión final que se obtiene de la ecuación (28) y (31) es:

$$t = \frac{\rho_B r_o}{3b K_m C_{A_o}} X_B$$
$$X_B = \frac{3b K_m C_{A_o} t}{\rho_B r_o}$$
$$X_B = \frac{3b v K_m C_{A_o} t}{a r_o}$$
(34)

 k_m =coeficiente de transferencia de masa para la película liquida (mol/m²·Pa·s)

- $C_{A_{\circ}}$ = concentración inicial de A
- v = volumen de la partícula esférica
- r = radio de partícula
- b = constante estequiométrica
- a = coeficiente de agente lixiviante
- t = tiempo de lixiviación
- x_B = fracción de solido que ha reaccionado o fracción convertida.

Esta ecuación es adaptable de acuerdo a los datos obtenido, como el modelo cinético utilizado por Bingöl y Canbazoğlu, (2004), realizaron una investigación donde estudiaron la cinética de lixiviación de un mineral oxidado de cobre (malaquita), con agente lixiviante (ácido sulfúrico), donde usaron las mejores condiciones del tamaño de partícula, temperatura, concentración del agente lixiviante, agitación mecánica y el tiempo del proceso de lixiviación, en estas condiciones se obtuvieron buenas recuperaciones de cobre del 94% a 25°C y recuperaciones del 99% a 80°C, llevándose a cabo en un tiempo de 180 min. Indican que la lixiviación del mineral oxidado de cobre (malaquita), puede ser modelado mediante una función logarítmica (Bingöl & Canbazoğlu, 2004)

$$y = a \ln(X) + b \tag{(}$$

Donde:

a, b: coeficientes constantes

y: recuperación del cobre

X: tiempo del proceso de lixiviación

En su investigación todos los datos obtenidos para su modelo de cinética, es de una difusión controlada ya que la reacción inicial es muy rápida y la lixiviación se da en su totalidad.

2.10.2.1.2. Control de difusión de capa producto

La difusión en la capa de producto se desarrolla en la interface solido líquido, por el cual, el reactante se moviliza hasta la superficie del sólido, mientras este se va consumiendo, las concentraciones cerca de la película de la interface van igualándose a medida que transcurre el proceso, mientras las condiciones de agitación se mantengan, las concentraciones se uniformizaran al rededor del espesor de esta zona superficial manteniéndose constante, resultando condiciones de estado estacionario, traduciéndose en, la cantidad de material que

35)

ingresa a esta zona es igual a la que deja en la zona, por lo tanto, la difusión radial en esta etapa es controlada por la primera ley de Fick (1855), quien postulo una ecuación diferencial, ley cuantitativa que explica diferentes casos de difusión de energía en un medio que al iniciar es inexistente el equilibrio térmico y químico, explicando que la difusión es muy similar al flujo de calor planteando un modelo matemático, que la cantidad de material difundida es relacionada respecto a una unidad de tiempo en un dirección perpendicular a un plano referencial de área unitaria (J) con una gradiente de concentración (C), a continuación se muestra para la difusión de la especie A (Levenspiel, 2004):

$$J = -D\frac{\partial C}{\partial x} \tag{36}$$

$$J_A = \frac{1}{S_{ex}} \frac{dn_A}{dt} = -D \frac{dC_A}{dt}$$
(37)

$$J_A = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x}, \quad X = 0$$

El signo negativo de esta ecuación indica que la difusión es en la dirección de concentración decreciente.

J = Es la cantidad de material A que se difunde por unidad de tiempo en una dirección perpendicular a un plano de referencia de área transversal unitaria. (moléculas) (s^{-1})(cm^{-2})

C = Es la concentración. Sus unidades pueden ser moléculas/ cm^3 o moles/ cm^3

X = Es la coordenada de posición medida perpendicularmente al plano de referencia

D = Es el coeficiente de difusión. Se mide en cm^2 /seg. En la mayoría de los casos se puede considerar constante.

Despejando la ecuación (36)

$$\frac{dn}{dt} = -DS_{ex}\frac{\partial C}{\partial x} \tag{38}$$

El (-) signo negativo, indica una disminución de n, para un tiempo dado. "J" es una constante, integrando bajo condiciones de estado estacionario:

$$\frac{1}{S_{ex}}\frac{dn_A}{dt} = J_A = -D\frac{\Delta C}{\Delta x}$$
(39)

$$J_A = \frac{1}{S_{ex}} \frac{dn_A}{dt} = -D \frac{(C_A - C_{AS})}{\Delta x}$$
(40)

CA = Concentración de A en la solución.

CAs = Concentración de A en la superficie del sólido

Para medir el gradiente de concentración del fluido C_{A0} en la interface solido-liquido se desarrolla bajo la teoría de la película, que sugiere la existencia de una película con un movimiento lento, mediante el cual ocurre la difusión; esta película también conocida como película estancada o capa limite, cuyo exterior tiene un fluido bien mezclado donde las gradientes de concentración son despreciables de acuerdo a la figura 21, que se convierte en una capa de difusión, la cual es una delgada capa de líquido adyacente a la interface, que llega a pegarse al sólido, es conveniente que la velocidad de la solución sea igual a cero, por este motivo es necesario que el transporte de masa de especies sea por difusión a través de esa capa pegada de líquido al sólido (Herrera, 2019). La ecuación de difusión hacia la superficie es:

$$\frac{(C_A - C_{AS})}{\Delta x} = -\frac{J}{D} \tag{41}$$

Donde:

CA = es la concentración en el seno del fluido y

Cs = es la concentración en la superficie.

La ecuación de difusión que se aleja de la superficie es:

$$\frac{(C_A - C_{AS})}{\Delta x} = +\frac{J}{D}$$
(42)
Figura 23





Distancia: x

La figura 23 constituye la etapa de penetración y difusión del agente lixiviante a través de esta capa, "donde el tiempo de la difusión es mayor al tiempo que necesita el reactivo para difundir a través de la película líquida y mayor al tiempo de la reacción química, lo que significa que la reacción es controlada por esta capa" (Herrera, 2019, pág. 50) La figura 24 describe el perfil y la configuración de un reactivo para un determinado tiempo de la lixiviación de una partícula de radio "ro", no frecuente al formar una capa porosa, el transporte de la solución se alarga, a medida que transcurre el tiempo de lixiviación, disminuyendo la velocidad de lixiviación (Fogler, 2008).

Nota. Extraído de Herrera, (2019)

Figura 24

Control difusional a través de la capa producto o reaccionada, capa de ceniza.



Nota. Tomado de Hong & Wadsworth, (1992)

"La ordenada del gráfico corresponde a la concentración del reactante en la fase líquida y al interior de la partícula; la abscisa corresponde a la posición radial de la partícula esférica, se modela cuando la concentración del reactivo permanece constante en el tiempo" (Levenspiel, 1962) con las siguientes ecuaciones:

$$J_A = -S_{ex}D_f \frac{dC}{dr} = -4\pi D_f r^2 \frac{dC}{dr}$$
(43)

CAo = concentración inicial del lixiviante A.

CAi = concentración del lixiviante A en la interfase de reacción.

Df = difusividad efectiva o coeficiente de difusión.

Para un tiempo = 0 en condiciones pseudoestacionarias se puede integrar J_A , con una C = Cao, para tiempo = t y C=CAi. Integrando la ecuación (42)

$$J_A = -4\pi D_f r^2 \frac{dC}{dr}$$

$$\int_{r}^{r_{0}} \frac{dr}{r^{2}} = \frac{-4\pi D_{f}}{J_{A}} \cdot \int_{C_{Ai}}^{C_{A0}} dC$$

$$-J_{A} \left(\frac{1}{r_{0}} - \frac{1}{r}\right) = = -4\pi D_{f} (C_{A0} - C_{Ai})$$

$$-J_{A} \left(\frac{r - r_{0}}{r_{0}r}\right) = -4\pi D_{f} (C_{A0} - C_{Ai})$$

$$J_{A} = \frac{-4\pi D_{f} r_{0} r (C_{A0} - C_{Ai})}{(r_{0} - r)}$$
(44)

En la etapa controlante en la capa de cenizas, se considera CAi≡0 (reacción química rápida), despejando:

$$-J_A\left(\frac{r-r_0}{r_0r}\right) = -4\pi D_f C_{A0}$$

$$J_A = \frac{4\pi D_f C_{A0} r_0 r}{r-r_0} = \frac{dN_A}{dt} = \frac{dN_B}{bdt}$$

$$\frac{dN_B}{bdt} = \frac{4\pi D_f C_{A0} r_0 r}{r-r_0}$$
(45)

La velocidad instantánea de acuerdo a la ecuación (25)

$$\frac{dN_B}{dt} = 4\pi\rho_B r^2 dr \tag{46}$$

Se divide la ecuación (44) entre "b" ambos miembros

$$\frac{dN_B}{bdt} = \frac{4\pi\rho_B r^2}{b} dr \tag{47}$$

La ecuación (46) igualando a (44)

$$\frac{4\pi D_f C_{A0} r_0 r}{r - r_0} dt = \frac{4\pi \rho_B r^2}{b} dr$$
$$\frac{b D_f C_{A0} r_0}{\rho_B} dt = r(r - r_0) dr$$

Integrando y reemplazando "r" en función de X_B

$$\frac{6bD_f C_{A0}}{\rho_B r_0^2} t = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$$
(48)

Para la conversión completa de una partícula de sólido τ_p , el tiempo requerido se obtiene cuando r=0 o X_B =1:

$$\tau_{p=} \frac{\rho_B r_0^2}{6b D_f C_{A0}}$$
(49)

$$\frac{t}{\tau_p} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$$
(50)

$$t_p = \tau_p \left[1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \right]$$
(51)

Figura 25

Etapa controlante a través de la capa producto, donde k es una línea recta que pasa por

el origen



Nota. Figura adaptada de Herrera, (2019)

Con:
$$F(X_B) = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$$
 (52)

Se cumple que al graficar K2t vs $F(X_B)$ conforme la figura 25, si la línea recta pasa por el origen, el control cinético de capa producto será la etapa controlante.

Finalmente se desarrolla la ecuación (49) en (48):

$$\frac{t}{\frac{\rho_B r_0^2}{6bD_f C_{A0}}} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$$

$$\frac{6bvD_f C_{A0}t}{ar_0^2} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$$

$$\frac{2bvD_f C_{A0}t}{ar_0^2} = 1 - (1 - X_B)^{2/3} - \frac{2}{3}X_B$$
(53)

Wadsworth y Dickinson, pospusieron un modelo basado en la difusión a través de la capa producto, por la presencia de resistencia controlante en toda la partícula y difusión en la interface, ambos afectan la cinética de reacción, se determinó (Liu et al., 2012)

$$\frac{1}{3}ln(1-X_B) - \left[1 - (1-X_B)^{1/3}\right] = kt$$
(54)

Donde:

 X_B : fracción reaccionada del mineral

K: tasa de constate

t: tiempo de lixiviación

2.10.2.1.3. Control de reacción de superficie

La etapa controlante, ocurrirá cuando la reacción química del mineral con la superficie de reacción del núcleo, se independicen de la presencia de la capa reaccionada y cuando la cantidad de sustancia reactante sea proporcional a la superficie latente del núcleo sin reaccionar. La figura 26 representa la configuración del interior de la partícula y el perfil de la concentración de reactivo en fase liquida para un determinado tiempo. Donde la ordenada del gráfico, representa a la concentración del reactante en fase líquida y al interior de la partícula, mientras que la abscisa representa a la posición radial de la partícula esférica (Levenspiel, 1962)

Figura 26

Control de reacción de superficie.



Nota. Extraído de Levenspiel, (2004), adaptado por Herrera, (2019)

Para el modelamiento matemático, se considera la concentración del reactivo, inmutable y contante en el tiempo para poder modelar las ecuaciones, para ello, se tiene la siguiente ecuación (22) con reacción química de primer orden respecto al fluido y de orden cero respecto al solido:

$$-\frac{1}{4\pi r^2}\frac{dN_B}{dt} = \frac{1}{4\pi r^2}\frac{dN_A}{dt} = bK_r C_{A0}$$

Se toma la ecuación (22) para remplazar en la ecuación (46)

$$\frac{dN_B}{dt} = 4\pi\rho_B r^2 dr$$
$$-\frac{1}{4\pi r^2}\rho_B 4\pi r^2 \frac{dr}{dt} = -\rho_B \frac{dr}{dt} = bK_r C_{A0}$$
(55)

Se integra:

$$\frac{bK_r C_{A0}}{\rho_B r_0} t = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$$
(56)

El tiempo de conversión completa es:

$$\tau_r = \frac{\rho_B r_0}{b K_r C_{A0}} \tag{57}$$

$$\frac{t}{\tau_r} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \tag{58}$$

$$t = \tau_r \left[1 - (1 - X_B)^{1/3} \right]$$
(59)

Si la línea recta pasa por del origen, entonces la etapa que controlante será por reacción química.

$$F(X_B)vsk_3t \tag{60}$$

Con:

$$F(X_B) = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$$
(61)

Figura 27

Etapa controlante de reacción de superficie, donde k es una línea recta que pasa por el origen.



Nota. Figura adaptada de Herrera, (2019)

Se desarrolla la ecuación (56) con (58):

$$\tau_r = \frac{\rho_B r_0}{b K_r C_{A0}} t ; en = \tau_r \left[1 - (1 - X_B)^{1/3} \right]$$
$$\frac{K_r C_{A0} v b t}{a r_0} = \left[1 - (1 - X_B)^{1/3} \right]$$
(62)

2.10.2.2. Shrinking Core Model (SCM) Modelo de núcleo decreciente para partícula reducida.

2.10.2.2.1. Control de reacción de superficie

La partícula de mineral, tiende a disminuir de tamaño por la acción del reactivo lixiviante a través del tiempo, en cada instante presenta un tamaño definido (Herrera, 2019), se genera en toda su superficie una reacción química, la cual puede gobernar como una etapa controlante, ya que va ser independiente del film o película que recubre todo el sistema, como se observa en la figura 28, toda la partícula se encuentra en contacto con el reactante, presentando al inicio un tamaño inicial de radio r_0 , una concentración de reactivo constante ($C_{AL} = C_{AS} = C_{AC}$) durante el proceso.

Figura 28

Control químico para partícula reducida, con concentración del agente reactante en el eje de las ordenadas y la posición radial en el eje de las abscisas.



Nota. Adaptado por Herrera (2019) extraído de (Levenspiel, 2004)

Existe la formación de capa ceniza en toda la región superficial, pero no afecta la reacción, puesto que ocurre en la superficie de la partícula, las ecuaciones de velocidad a modelarse derivan aplicado a toda la superficie del mineral, según la ecuación (20) y considerando el área externa.

$$-\frac{1}{4\pi r^2}\frac{dN_B}{dt} = -\frac{bdN_A}{4\pi r^2 dt} = bK_m C_{A_o}$$
(63)

Se conoce la velocidad instantánea, en función de la densidad molar del elemento, el cual se va reemplazar:

$$\frac{dN_B}{dt} = 4\pi\rho_B r^2 dr \tag{64}$$

Reemplazado en la ecuación anterior, se obtiene:

$$-\frac{4\pi\rho_B r^2 dr}{4\pi r^2 dt} = -\rho_B \frac{dr}{dt} = bK_m C_{A_o}$$
(65)

$$-\rho_B \frac{dr}{dt} = bK_m C_{A_o} \tag{66}$$

Despejando la ecuación para su integración en función de r y t, con valores constantes de ρ_B , b, K_m , C_{A_o} , se tiene la siguiente expresión:

$$-\rho_B \int_{r_0}^r dr = bK_m C_{\mathbf{A}_\circ} \int_0^t dt \tag{67}$$

$$\rho_B(r_0 - r) = b K_m C_{A_\circ} t \tag{68}$$

Despejando el valor de t:

$$t = \frac{\rho_B}{bK_m C_{A_o}} (r_0 - r) \tag{69}$$

La conversión completa de la partícula de mineral, se va dar con un valor de r = 0, como se expresa a continuación y queda definido como τ :

$$\tau = \frac{\rho_B r_0}{b K_r C_{A_0}} \tag{70}$$

Dividiendo las ecuaciones anteriores con partícula de reacción con radio r_0 y r = 0, se tiene:

$$\frac{t}{\tau} = \frac{\frac{\rho_B}{bK_r C_{A_o}} (r_0 - r)}{\frac{\rho_B r_0}{bK_r C_{A_o}}}$$
(71)

$$\frac{t}{\tau} = \frac{(r_0 - r)}{r_0}$$
(72)

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r}{r_0} = X_B \tag{73}$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r}{r_0} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$$
(74)

Esta expresión matemática, controla la cinética de reacción, finalmente reemplazando el valor de τ

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r}{r_0} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$$
(75)

$$\frac{t}{\frac{\rho_B r_0}{b K_r C_{A_o}}} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$$
(76)

$$\frac{bvk}{ar_0}C_{A_o}t = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$$
(77)

 X_B : fracción reaccionada del mineral

K: tasa de constate

t: tiempo de lixiviación

En la investigación de Oudenne y Olson, cuando lixiviaron mineral oxidado de cobre (malaquita), pudieron encontrar dos etapas en todo el proceso de reacción, como es el modelo cinético presente.

- En un inicio, la malaquita tubo una disolución inicial bien rápida, esto debido a la rápida interacción del agente lixiviante con la superficie inicial de la partícula libre de formación de escamas, pero después de un 10% de reacción del total, reduce drásticamente la reacción, seguidamente la reacción se da de manera progresiva hacía en cobre existente en el interior de la partícula, este fenómeno de disminución de velocidad de la reacción se da por la presencia de Cu(OH)₂.
- En toda reacción el agente lixiviante tiende a disolverse en su totalidad el cobre existente en el mineral, en este caso, se tiene un 90% de cobre disuelto de todo el mineral de malaquita, con existencia de cobre faltante en el intermedio capaza de disolverse.

Para estos casos, se usó modelos geométricos que son controlados por la reacción de superficie con energías de activación ya definidos según cada etapa, 64 kj/mol (15,3 kcal/mol); y para la etapa II, 75 kj/mol (18 kcal/mol).

$$y = 1 - (1 - X_B)^{1/3} = k_1 t$$

$$y = 1 - (1 - X_B)^{1/2} = k_2 t \tag{78}$$

2.10.2.2.2. Control de difusión de película

Al interaccionar la partícula sólida con el agente lixiviante, se origina la formación de una película o film que rodea la partícula (Herrera, 2019), en este punto se presenta un control de difusión, donde existe una resistencia en la superficie de la película, esto se desarrolla por la interacción de dos fases diferentes, en la figura 29 se observa, la formación de la película o film en la superficie del mineral por acción del agente lixiviante con una concentración inicial del reactivo C_{A0} manteniéndose constante durante la reacción, la reducción del tamaño es gradual por la acción del tiempo.

Es necesario introducir el término ρ_B , será definido como la densidad molar de B en toda la partícula sólida, y estará relacionado con el volumen V de una partícula, B la cantidad que está presente en una partícula.

Figura 29





Nota. Extraído de Levenspiel, (2004)

El control de la reacción se desarrolla en la película formada y se aplica el mismo concepto de velocidad, La partícula de mineral que será lixiviado, inicialmente tiene un tamaño definido, pero en un tiempo determinado disminuye en forma progresiva hasta un tamaño final en función de su radio, que puede definirse como:

Adaptando el valor de R = r de la figura 27 se tiene:

$$dN_B = \rho_B.\,dV\tag{79}$$

$$dN_B = \rho_B 4r^2 dr \tag{80}$$

Con esta expresión, se logra obtener la velocidad relacionado con la disminución del radio y área superficial de la partícula reaccionante.

$$-\frac{1}{S_{ex}}\frac{dN_B}{dt} = \frac{\rho_B 4\pi r^2 dr}{4\pi r^2 dt} = -\rho_B \frac{dr}{dt} = bK_m C_{A0}$$
(81)

La partícula con película o film, puede expresarse en función de su diámetro, según Stokes, como sigue:

$$K_{\rm m} = \frac{2D}{d_p} = \frac{D}{r} \tag{82}$$

Combinando las ecuaciones () se tiene:

$$-\rho_B \frac{dr}{dt} = b \frac{D}{r} C_{\rm A0} \tag{83}$$

Despejando:

$$rdr = \frac{bC_{A0}D}{\rho_B} dt \tag{84}$$

Integrando la ecuación:

$$\int_{r_0}^{r} r dr = \frac{bC_{A0}D}{\rho_B} \int_0^t dt$$
(85)

Despejando t:

$$t = \frac{\rho_B r^2}{2bC_{A0}D} \left[1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2 \right]$$
(86)

final 0

$$\tau = \frac{\rho_B r^2}{2bC_{A0}D} \tag{87}$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2 = 1 - \left(1 - X_B\right)^{2/3}$$
(88)

Esta expresión matemática define el control cinético, en la difusión de la película formada, pero puede expresarse de la siguiente forma, reemplazando el valor de τ

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2 = 1 - \left(1 - X_B\right)^{2/3}$$
(89)

$$\frac{t}{\frac{\rho_B r^2}{2bC_{A0}D}} = 1 - (1 - X_B)^{2/3}$$
(90)

$$\frac{2\nu K_{\rm m}}{ar^2}C_{\rm A0}t = 1 - \left(1 - X_B\right)^{2/3} \tag{91}$$

En la lixiviación, Aktaş et al., 2014 propusieron un modelo cinético, el cual en su investigación lixiviaron mineral oxidado de cobre (malaquita), dado en un medio heterogéneo, se busca analizar la cinética de la interacción fluido-partícula, donde sugirieron que los modelos más representativos que derivan la velocidad del proceso son: modelo de conversión progresiva y modelo de núcleo contraído, debido que la reacción inicial se dará en la superficie y se podrá controlar a través de la película de fluido formado por la reacción superficial, donde se llega casi en totalidad al paso del cobre en solución.

$$1 - 3(1 - x)^{2/3} + 2(1 - x) = kt$$
(92)

2.10.2.2.3. Control cinético mixto

En el proceso de lixiviación de minerales, la partícula de mineral al ser atacado por el agente lixiviante, presentará una serie de pasos y etapas que podrían controlar la cinética de reacción (Herrera, 2019), los casos más notables en los sistemas de reacción son: El transporte de

masa por medio de capa de difusión y reacción en la superficie de partícula, es por ello, el control puede llevarse de manera mixta en la cinética, donde más de una etapa tenga el control en la transformación total de la partícula de mineral.

• Control mixto: Difusión a través de la película-capa de producto como etapa controlante

La existencia de reacción en el límite de capa partícula y film, produce una velocidad de transformación, se expresa mediante la siguiente expresión:

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{-4\pi Dr_0 r(C_P - C_S)}{(r_0 - r)}$$
(93)

La expresión C_S , tiene un valor próximo a cero, porque la reacción es considerada rápida, entonces la velocidad viene dada por:

$$\frac{dN_A}{dt} = -4\pi Dr_0^2 K_{\rm m} r (C_{A0} - C_P) \tag{94}$$

El control cinético está gobernado por ambas velocidades, por consiguiente, son equivalentes, entonces se tiene:

$$\frac{-4\pi Dr_0 C_P}{(r_0 - r)} = -4\pi Dr_0^2 K_{\rm m} r(C_{A0} - C_P)$$
(95)

Despejando en valor de C_P , de la expresión anterior:

$$C_P = \frac{r_0 C_{A0} K_{\rm m} (r_0 - r)}{[Dr + r_0 K_{\rm m} (r_0 - r)]}$$
(96)

Se considera las expresiones ya mencionadas, ecuación de velocidad:

$$v_i = \frac{bdN_B}{dt} = \frac{bdN_A}{dt} \tag{97}$$

$$\frac{dN_B}{dt} = \frac{4\pi\rho_B r dr}{dt} \tag{98}$$

Se llega a obtener:

$$r_0^2 K_{\rm m} C_{A0} D dt = \rho_B [Dr^2 + r_0 r K_{\rm m} (r_0 - r)] dr$$
⁽⁹⁹⁾

Integrando para t=0 y r= r_0 ; t=t y r=r, considerando lo siguiente:

$$r = r_0 (1 - X_B)^{1/3} \tag{100}$$

Se obtiene:

$$\frac{C_{A0}Dt}{6r_0^2\rho_B} = \left(\frac{D}{18K_{\rm m}r_0}\right)X_B + 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$$
(101)

Pudiendo generalizarse como:

$$C_0 t = C_1 X_B + 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$$
(102)

• Control mixto: Difusión a través de la capa producto reacción química superficial

$$\frac{dN_A}{dt} = -S_{\rm ex}C_{\rm S}K_{\rm m} \tag{103}$$

Reemplazando S_{ex} , se tiene:

$$\frac{dN_A}{dt} = -4\pi r^2 C_{\rm S} K_{\rm m} \tag{104}$$

La velocidad de la difusión:

$$-4\pi r^2 C_{\rm S} K_{\rm m} = \frac{-4\pi D r_0 r (C_P - C_S)}{(r_0 - r)}$$
(105)

Despejando C_S:

$$C_{s} = \frac{Dr_{0}C_{P}}{rK_{m}(r_{0} - r) + Dr_{0}}$$
(106)

Reemplazando en la ecuación:

$$K_{\rm m} Dr_0 C_P dt = \rho_B [r K_{\rm r} (r_0 - r) + Dr_0] dr$$
(107)

Integrando para t=0 y r= r_0 ; t=t y r=r, considerando que:

$$r = r_0 (1 - X_B)^{1/3} \tag{108}$$

$$C_{A0} = C_P \tag{109}$$

Se tiene:

$$\frac{K_{\rm m}C_{A0}t}{r_0\rho_B} = \left(\frac{K_{\rm m}r_0}{6D}\right) \left[1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)\right] + 1 - (1 - X_B)^{1/3}$$
(110)

La expresión en corchete hace referencia a Difusión a través de la película-capa de producto como etapa controlante mixto, por consiguiente, se tiene la siguiente expresión:

$$C_0 t = C_1 X_B + 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) + 1 - (1 - X_B)^{1/3}$$
(111)

2.10.2.3. Modelo cinético de Avrami.

En el proceso de lixiviación, la partícula de mineral al ser lixiviado, presenta diferentes controles en la cada etapa de reacción, en 1939 Melvin Avrami, desarrollo empíricamente las teorías del físico Andrei Kolmogorov, William Johnson y Robert Meh; (2018) proponiendo un modelo cinético de cambio de fases, que se utiliza para la descripción del comportamiento eventual de las variaciones, cambios de fase metálico y en el análisis de datos cinéticos de cristalización (Faleiros et al., 2000). El modelo de Avrami explica que, en un sistema sometido al cambio de fase, está compuesto por núcleos germinales de la nueva fase metálica. Cuando, por alguna razón, comienza el cambio de fase, algunos de estos gérmenes comienzan a crecer, Sufriendo un proceso de expansión descrita por una curva cinética (Avrami, 1939). para describir dicha curva cinética, es decir, la fracción transformada contra el tiempo, es necesario recurrir a expresiones fenomenológicas de acuerdo a (Guimarães et al., 2019):

$$X_{b} = 1 - e^{-kt^{n}}$$

$$1 - X_{b} = e^{-kt^{n}}$$

$$ln \frac{1}{1 - X_{b}} = lne^{kt^{n}}$$

$$ln \frac{1}{1 - X_{b}} = kt^{n}$$
(113)

$$\ln\left(\ln\frac{1}{1-X_b}\right) = n(\ln k) + n(\ln t) \tag{114}$$

Figura 30

Modelo cinético de Avrami de procesos de cambio de fase.



Nota. Adaptado de Guimarães et al., (2019)

El modelo cinético descrito, es aplicable a diferentes cambios de fase y a reacciones químicas, durante las últimas cuatro décadas, han aparecido numerosos informes sobre la cinética físico-química, especialmente la cinética de cristalización, basados en la ecuación de Avrami, basada en la integración de la ecuación cinética de una reacción irreversible de primer orden, donde, X_b = fraccion reaccionada; k = constante de velocidad; t = tiempo y "n" es el exponente de Avrami indicativo del mecanismo del proceso (Khanna & Taylor, 1988).

CAPÍTULO III

METODOLOGIA DE LA INVESTIGACION

3.1. Tipo de investigación

Tecnológico cuantitativo: permite captar y medir datos cuantitativos para concluir en una interpretación, observación y análisis crítico.

3.2. Diseño de la investigación

Experimental: Se realizaron experimentos con variables manipuladas: Independientes (concentración del EDTA y temperatura), donde tuvo consecuencia en la variable dependiente (% de extracción), (causa - efecto).

3.3. Nivel de investigación

Correlacional: Se evaluó la relación entre las variables, independientes y dependientes

Descriptivo: describen y definen el comportamiento del fenómeno estudiado y permite asociar los conceptos y variables para obtener predicciones.

3.4. Método de la investigación

OE1.- Requiere un análisis de dos variables de proceso, temperatura y concentración del agente lixiviante, para obtener un modelo cinético característico del proceso de lixiviación, partiendo por la operación de procesamiento de minerales, chancado y molienda, hasta obtener tamaños óptimos para su posterior análisis mineralógico y pruebas de lixiviación correspondiente, hasta concluir con la cantidad de pruebas requeridas.

OE2.- Se analizaron los resultados obtenidos, empleando la información bibliográfica de los modelos cinéticos, para determinar un modelo empírico, que permite describir el proceso, en función de las variables seleccionadas.

3.5. Población y muestra

3.5.1. Población

La comunidad campesina de Taypitunga, siendo uno de sus seis comunidades del distrito de Layo, pertenece a la provincia de Canas del departamento de Cusco; está ubicada a una altitud de 3983 m.s.n.m. y coordenadas geográficas siguientes: Latitud: -14.4939, Longitud: -71.155, Latitud: 14° 29' 38" Sur, Longitud: 71° 9' 18" Oeste (Geocatmin, 2021), geográficamente el área de estudio limita con las comunidades de Hanocca, Limbani, Urinsaya y el departamento de Puno (ver figura 31), y se ubica a 188 km de la ciudad del cuzco.

Figura 31

Ubicación del yacimiento de minerales oxidados de Cu.



Nota. Adaptado de Geocatmin, (2021)

3.5.2. Muestra

La toma de la muestra de mineral oxidado (MMO), fue realizada en la comunidad campesina de Taypitunga de acuerdo a la figura 31, se utilizó la técnica grab sampling (muestreo a partir del material ya extraído) en combinación a Chip sampling (muestreo a partir de puntos distribuidos) de acuerdo a Novic et al., (2017) quien sugiere distribuir puntos geométricos en el material acumulado ya extraído del frente minero, extrayendo cantidades iguales en cada punto asignado. Obteniendo alrededor de 3.5 kilogramos en un total de 20 puntos, para una figura

geométrica cuadrada en forma de malla, de esta forma, resultando una muestra aproximada de 70 kilogramos.

La combinación de estos dos métodos, garantiza una máxima representatividad, homogeneidad, proporcionalidad, libre de impurezas y minimización de errores; de esta forma se consideró la muestra, con los requisitos mínimos para su estudio (Lazo, 2019).

3.6. Equipos e instrumentos

3.6.1. Equipos usados

Los equipos utilizados para la preparación mecánica del mineral oxidado de cobre, hasta obtener los tamaños requeridos para el estudio cinético y para el proceso de lixiviación son los siguientes:

• Chancadora de quijada

JAW CRUSHER, denominado como chancadora de mandíbula, con dimensiones de alimentación de 12"x 7" y salida de 12"x1.5" (pulgadas), donde se obtiene productos del tamaño promedio de ½" a 3/8" como alimentación a la siguiente operación.

• La chancadora cónica

La chancadora cónica o giratoria GR-ROLL CRUSHER, usado para reducir el tamaño de mineral de la descarga de la chancadora de quijada a tamaños promedio de ¼", tiene una abertura de alimentación y salida de ½", ¼" respectivamente, con velocidad de operación de 55 rpm.

• Molino de bolas

El molino de bolas utilizado para la generación de los finos es no estándar, con medidas en el orden de pulgadas de 7.8" x 11.8" (diámetro x longitud) con una velocidad de operación de 70 rpm

• Pulverizador

De Marca y serie B160 PULVERIZER MFD BY BICO INC, empleado para reducir a tamaños requeridos para la operación siguiente, tamaños que oscilan a <75µ.

• Tamices

De serie Ws TYLER, Denominado como tamices de malla, utilizado para un análisis granulométrico de mineral, con fines de investigación.

• Mufla

De marca MEMMERT, también denominada como desecadora, empleado para extraer la humedad del sulfato cúprico, previo a la preparación de la solución patrón para la curva de calibración, se caracteriza por su rango de temperatura de trabajo de 20 a 250°C.

• Espectrofotómetro

El espectrofotómetro utilizado, para la determinación de la longitud de onda del cobre y la absorbancia, es de marca Thermo ELECTRON GENESYS 10uv, una particularidad es su alta velocidad de escaneo, óptica de precisión fotométrica y procesamiento de datos de longitud de onda desde rangos (ultravioleta – infrarrojo).

• Reactor isotérmico

KG W ISOTHERM denominado reactor isotérmico de tres bocas, posee dos zonas de trabajo, zona de agitación y zona de recirculación del fluido caliente proveniente del termostato de inmersión, se cualifica por la facilidad de transferencia de calor generada por la agitación constante y la facilidad de eliminar o suministrar calor.

• Agitador magnético

De marca CAT, con una velocidad es regulable de 20 a 1600 1/min, singular por tener un control electrónico de velocidades de agitación.

• Termómetro

Para la medición y control de la temperatura en el reactor isotérmico y en el termostato de inmersión, se usó el termómetro PCE-T 800 8-Kanal Temperatur-Datalogger, posee 8 canales de medición y con pantalla led de lecturas de temperatura (°C/°F) de manera espontánea por estímulos del exterior.

• pH metro

METTLER TOLEDO, se empleó este pH metro en la preparación de soluciones, antes, durante y después del proceso, garantizando gran precisión en cada etapa.

• Termostato de inmersión

MLW U2c equipo de inmersión de fluido caliente, tiene la capacidad de alcanzar temperaturas muy altas, es el que alimenta el fluido recirculante al reactor isotérmico, capaz de mantener la temperatura constante deseada y aumento rápido.

3.6.2. Instrumentos de laboratorio

- Kitasato (250 mLcap.)
- Vasos precipitados (25, 100, 250 mL)
- Embudo Buchner (5 cm)
- Fiola (25, 150, 200 mL)
- Pizeta (1L)
- Embudos (5,10 cm diámetro)
- Pipetas vol. T. A. (2, 5,10 mL cap.)
- Fiola T.A (25, 100, 250 mL cap.)
- Juego de tapones de jebe
- Trompa de agua
- Papel filtro

- Bagueta
- Probetas (50 mL cap.)
- Juego de mangueras
- Condensador
- Tubos de ensayo

3.7. Reactivos

3.7.1. Reactivos para el desarrollo experimental

- Etilendiaminotetraacético disódico (EDTA) (PA) Bio Rad
- Purpurato de Amonio (Indicador)
- Sulfato cúprico (PA)
- Bicarbonato de sodio (PA)
- Hidróxido de sodio
- Agua estéril, desionizada y destilada B/Braun

3.8. Diagrama de flujo del procedimiento experimental

Figura 32

Diagrama de flujo del procedimiento experimental.



3.9. Procedimiento experimental

3.9.1. Preparación mecánica

3.9.1.1. Preparación de la muestra

• Operación de Chancado primario.

El mineral de prueba de 70 kg, con tamaño inicial de 2" a 3", fue sometido a la reducción de tamaño hasta el orden de $\frac{1}{2}$ " a 3/8" como producto saliente.

• Operación de Chancado secundario (giratorio o cónico)

El mineral ya fracturado como producto del chancado primario, fue sometido a una reducción más diminuta por acción continúa, obteniéndose productos de descarga del orden ¹/₄".

• Operación de Molienda

El mineral ya con tratamiento mecánico previo, fue sometido a la operación molienda en seco, con el propósito de tener tamaños adecuados para su posterior análisis granulométrico (Romero & Flores, 2010).

• Operación de Pulverización

El mineral procedente de molienda fue sometido a una pulverización fina en seco, con el propósito de liberar lo necesario para la operación siguiente de tamizado.

• Análisis de mallas

El mineral producto de las operaciones anteriores, fue sometido a un cuarteador de Rifles, obteniendo una distribución homogénea y una muestra representativa, para su respectivo análisis mineralógico; los patrones usados fueron las mallas 85% a -200, como sugiere Romero & Arevalo, (2010).

3.9.2. Análisis mineralógico

Para el análisis mineralógico, se distribuyó las muestras a diferentes laboratorios, en secciones de 200 g y a malla -200 para su posterior análisis, en coordinación con la empresa EMCO S.A.C. con Ruc: 20607493929 con domicilio fiscal, pasaje San Martin Nº 260, Comas – Lima, con el fin de conseguir un alto grado de confianza, rendimiento certificado, evidencia necesaria y seguridad en el método aplicado (Chukiwanka, 2018).

3.9.2.1. Determinación de ley de Cu

La muestra codificada MMO-101, se ensayó por duplicado, digestando las muestras en soluciones ácidas y se consideró también un blanco; una vez obtenidos los minerales en solución, se procedió a leerlas en el equipo de Absorción Atómica VARIAN 240, bajo el método de la llama; mediante este análisis se encontró la ley de cabeza del mineral, teniendo en cuenta todas las especies mineralógicas de la muestra, este proceso se llevó a cabo, en el Laboratorio de Análisis Químico de Minerales, del departamento de Ingeniería de Minas de la Pontificia Universidad Católica del Perú PUCP, (2021).

3.9.2.2. Determinación de elementos acompañantes

Para la muestra codificada MMO-103, se realizó por análisis ICP-OES (digestión multiacida y agua regia) primero, usando el método de análisis multielemental por digestión, 2 ácidos, finalizando por ICP/OES-para determinar 38 elementos acompañantes al Cu. Segundo, digestión total (HCl + HNO3 + HCLO4 + HF) –espectrometría de absorción atómica (AAS) y nivel de menas para determinar la ley del Cu, con el objetivo de encontrar metales que puedan entorpecer el proceso de lixiviación, por ello se determina el porcentaje de estos acompañantes y posteriormente calcular los gramos de reactivo de EDTA a utilizar en la solución lixiviante.

Desarrollo llevado en el Laboratorio de Servicios Analíticos Actlabs Skyline Perú, con RUC: 20253799855, ubicado en San Miguel – Lima.

3.9.2.3. Ensayo mineralógico por microscopía óptica y barrido de electrones

Las dos muestras con codificación MMO-101 y MMO-103 a malla -10 y -200 respectivamente, fueron sometidos a un estudio por microscopia electrónica de barrido (MEB), con límite de detección de 0.1% para elementos en el espectro evaluado, reportando y corroborando mediante un análisis químico las fases que presenta en porcentaje en peso normalizado (Wt%), presentan menas de cobre como malaquita, azurita y en menores porciones la brocantita y enargita, acompañados de algunos sulfuros de cobre, para el análisis las muestras se prepararon en dos fases, la muestra gruesa MMO-101, se pulió en secciones delgadas con dimensiones de 25x75 milímetros, con el fin de permitir la visualización de la luz transmitida y reflejada, la muestra fina MMO-103 se pulió en briquetas con resina a presión con 30 mm de diámetro visualizando la luz reflejada; el ensayo tuvo como objetivo, hallar la cantidad de cobre en la malaquita, azurita y brocantita, para su cálculo de ley de cobre soluble; también, para el establecer los tiempos de recolección de alícuotas y el tiempo total de lixiviación (Llorens, 2005).

Las muestras anteriores, se sometieron a los ensayos por microscopia óptica de luz reflejada, preparando la muestra de acuerdo al tamaño. La muestra gruesa, se preparó en una sección delgada pulida, permitiendo realizar visualizaciones tanto en luz transmitida como en luz reflejada (sección con dimensiones de 25x75 mm). La muestra fina se preparó en una sección pulida, briqueta de 30 mm de diámetro, para visualizaciones en luz reflejada. La preparación de la briqueta fue con resina en caliente y a presión que determinaron los porcentajes estimados de los granos, tanto libres como intercrecidos de manera dimensional (estado de liberación y

asociaciones de los minerales de cobre), (Bizalab, 2021). Los ensayos mencionados, fueron realizados en Bizalab S.A.C. con RUC: 20600667280, ubicado en la Victoria – Lima.

3.9.2.4. Análisis mineralógico por difracción de rayos x

La muestra codificada MMO-101 a malla -10 y MMO-103 a malla -200, se sometieron a un análisis mineralógico por difracción de rayos x (DRX), determinando semicuantitativamente las fases cristalinas que presentaban la muestra, el equipo usado fue un difractómetro con tubo Co (35kV, 30mA), KAlfa1: 1,78897 Å; KAlfa2: 1,79285 Å y un filtro Kbeta: Fe, con un detector LynxEye, el rango de medida fue desde 20 = 6° hasta 20 = 75°; para la identificación se usó la base de datos del Centro Internacional de Datos para Difracción (ICDD) y para la cuantificación se usó el método de refinamiento Rietveld (TOPAS Structure Database y Fiz Karlsruhe ICSD). El límite de detección de la técnica es aproximadamente 1%, la cuantificación de fases amorfas se evalúo a partir del 20% de contenido en la muestra, la identificación y cuantificación de fases de silicatos de cobre fue limitada debido a que éstas carecen de ordenamiento estructural (baja cristalinidad), también aclarar que el método de preparación aplicado a las muestras fue de polvo aleatorio, el análisis tuvo la finalidad de determinar el porcentaje de contenido de minerales oxidados, tales como la malaquita, azurita y brocantita. Llevado a cabo en el laboratorio Bizalab S.A.C. con RUC: 20600667280, ubicado en la Victoria – Lima, 2021.

3.9.3. Preparación de soluciones

3.9.3.1. Curva de calibración

3.9.3.1.1. Preparación de solución de sulfato de cobre (II)

Consecuente a la investigación de Carpio, (2019), se preparó solución de sulfato cúprico a 0.01 M en un volumen de 200 mL, previamente se deshidrato el sulfato cúprico pentahidratado en una mufla, durante 24 horas a 105°C, considerando que se pesó las 3 últimas horas, definiendo el fin del secado al disminuir el peso inicial y mantenerse constante, con un severo cambio de color.

3.9.3.1.2. Preparación de solución patrón

En un matraz de 100 mL de capacidad, se comenzó añadiendo 2 mL de sulfato cúprico a 0.01 M, preparado previamente, enseguida, se adiciono 50 mL de agua desionizada, 0.75 mL de solución buffer preparada a un pH de 10 y finalmente 3 a 4 gotas de indicador murexida a 0.1% obteniendo un color amarillento; para su valoración, en una bureta se agregó una solución de EDTA a 0.01 M, el mismo que se usó para la titulación, se halló que al titular, se aprecia un cambio de color de amarillo a lila, indicando este último, el final de la titulación (Pribil, 1972). Skoog, Vargas, Carpio, demostraron que la relación EDTA:Cu es de 1:1, tomando esta preposición se determinó que el gasto volumétrico es de 1.95 de solución EDTA con 2 mL de sulfato de cobre, desarrollando estequiométricamente, que un mol de EDTA reacciona con 0.00975 moles de sulfato de cobre, este resultado, marcó el valor de la concentración de la solución madre, para la preparación de los estándares en la determinación de la curva de calibración (Carpio, 2019).

3.9.3.1.3. Preparación de estándares

Se preparó una solución madre de 200 mL de sulfato cúprico a 0.00975 M, para disolver en proporciones de 4, 8, 12 ,16 mL de solución, en 4 fiolas de 25 mL de capacidad respectivamente; enseguida, fueron aforados con solución de EDTA a 0.01 M y NaHCO₃ a 0.1 M, espectrofotométricamente se midió y determinó la absorbancia en cada valor de concentración conocida, construyendo la curva absorbancia vs concentración con ayuda del software Minitab, que permitió la elaboración de la ecuación de curva de calibración, el cual se usó en el cálculo de la concentración en mol/L en las pruebas perentorias.

3.9.3.2. Preparación de solución de EDTA

3.9.3.2.1. Gramos de EDTA en la solución

Skoog et al., (2008) menciona que, el complejo EDTA tiene la cualidad de combinarse con todos los iones metálicos en una proporción de 1:1, un mol de EDTA reacciona con un mol de ion de Cu, independiente de la carga del ion. Vargas, (2012), concluyo en su investigación que, la concentración de EDTA adecuada, se ajusta a la proporción estequiométrica 1:1; corroborado por Carpio, (2019), quien menciona a Flashka, (1964) y Harris, (2007) indicando la base molar de Cu:EDTA, es de 1:1, 1:1.5 y 1:2 (Bauer & Lindstrom, 1971), para determinar los gramos de EDTA, de acuerdo a la ley de cabeza de 13.62%, se determina a partir de los 8 g de mineral a ser lixiviado, calculando, 0.928474 g de Cu y 0.014611053 moles de Cu, que también representa al números de moles de EDTA, cumpliendo lo mencionado anteriormente (Teran & Leon, 2018); para una molaridad de 0.1, el volumen de solución es de 146.1105341 mL, del cual, 5.439110742 es la cantidad en g de EDTA a usar, sin embargo, Bustamante, (2016), instruye que, para la determinación de g de EDTA para las pruebas perentorias, deberá considerarse tres aspectos importantes, primero, la cantidad de solución, el volumen con el que se llevara a cabo la lixiviación, ha de ser un valor entero y próximo al hallado; segundo, considerar la pureza de EDTA, para un resultado más preciso; finalmente, tercero, el consumo de reactivo implícito en el proceso, debido a la presencia de otros metales como el Fe, Al, entre otros, se agrega un porcentaje de reactivo. El volumen hallado de 146.1105341, es redondeado a 150 mL, por ello, se reajusta la cantidad de g de EDTA a 5.5839; enseguida, se determina 5.64030303 g de EDTA, considerando que este reactivo es de 99 % de pureza; por último, se agrega 16.20 % de reactivo, por presencia de otros elementos metálicos acompañantes, es decir, la cantidad en g de EDTA a 0.1 molar, es de 6.5542. Esta cantidad, es para una solución de 150

mL y 0.1 M; para las molaridades de 0.0396447, 0.05, 0.075, 0.1 y 0.110355 se muestran en la tabla 4.

3.9.3.2.2. Solución EDTA

Tabla 4

Preparación de solución EDTA

Solución a:	EDTA en g	Volumen
0.110355 M	7.2329	0.15 L
0.1 M	6.5542	0.15 L
0.075 M	4.9157	0.15 L
0.05 M	3.2771	0.15 L
0.0396447 M	2.5984	0.15 L

3.9.3.3. Preparación de solución tampón

Para mantener el proceso de lixiviación a un pH estable, se debe emplear una solución tampón o amortiguadora (Gouda et al., 2020), en este estudio cinético el proceso se llevó a cabo en un medio alcalino, el pH de trabajo fue de 10 de acuerdo al diagrama de Pourbaix (figura 10) para soluciones EDTA, este valor se determinó de acuerdo a la ecuación de Hasselbach (ecuación 1), como también, a valores de Ka = 4.8×10^{-11} (tabla 3), (Brown et al., 2004) afirma que es mejor opción usar un amortiguador con un valor cercano al pH deseable, conforme a ello:

De la ecuación (2) se tiene:

$$pK_a = -logK_a$$

 $Ka = 4.8 \times 10^{-11}$

$$pK_a = -\log (4.8 \times 10^{-11})$$

$$pK_a = 10.32 \tag{115}$$

Amortiguador cercano al valor de pH requerido, remplazamos el valor de la ecuación (115) para un pH 10, en la ecuación (1)

$$10 = 10.32 + log \frac{[base \ conjugada]}{[\acute{a}cido]}$$
$$\frac{[base \ conjugada]}{[\acute{a}cido]} = 10^{-0.32}$$
$$\frac{[base \ conjugada]}{[\acute{a}cido]} = 0.4786 \tag{116}$$

El resultado (116) indica que, por cada mol de ácido, se adiciona 0.4786 moles de base conjugada.

Determinamos la cantidad en gramos del ácido y su base conjugada de la solución tampón, a una concentración de 0.1 M, en un volumen de 100ml, conociendo que el número total de moles es 0.1 de acuerdo a nuestra concentración molar, entonces se tiene la cantidad en moles

$$\frac{[1-acido]}{[\acute{a}cido]} = 0.4786 \tag{117}$$

del ácido y base conjugada, como sigue:

 $1 = 1.4786[\acute{a}cido]$ $[\acute{a}cido] = 0.6763 moles de acido$ [base] = 0.3237 moles de base conjugada

Determinamos el peso en gramos.

$$[g \text{ de soluto}] = 0.1Lx0.1 \text{ moles } x(124.004) \frac{g}{\text{mol}} = 1.24004 \text{ } g \tag{118}$$

$$[\text{conjugada}] = 0.324 \text{ moles } 1.24004 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0.4014 \text{ g}; \text{ [acido]} = 0.84$$
(119)

3.9.4. Pruebas experimentales

3.9.4.1. Matriz de diseño

Para evaluar la interacción de las variables, se usó el Método de Superficie de Respuesta (MSR) con Diseño Central Compuesto (DDC), llegando a evaluar trece pruebas, donde cinco son centrales. Montgomery, (2004) menciona que el MSR abarca más puntos de evaluación del sistema.

Figura 33

Diseño de la matriz central compuesto rotacional



Nota. Método de superficie respuesta, con modelo de diseño central compuesto, adaptado de Montgomery, (2004)

Tabla 5

Niveles de variables

VARIABLE	valor	valor	Nivel	Nivel	Axial	Axial
	codificado	real	inferior	Superior	Inferior $-\alpha$	superior $+\alpha$
Temperatura	\mathbf{X}_1	\mathcal{E}_1	-1	1	-√2	$\sqrt{2}$
			25	50	19.82	55.18
Concentración	X_2	\mathcal{E}_2	-1	1	-√2	$\sqrt{2}$
			0.05	0.1	0.04	0.11

Tabla 6

Matriz de diseño.

COD. Nro. Pruebas	valores codificados		Valores Reales		
	NIO. FILEDAS	<i>X</i> ₁	<i>X</i> ₂	ε_1 (Temperatura)	ε_2 (Concentración)
F100	1	-1	-1	25	0.05
F101	2	1	-1	50	0.05
F102	3	-1	1	25	0.1
F103	4	1	1	50	0.1
F104	5	-√2	0	19.82	0.075
F105	6	$\sqrt{2}$	0	55.18	0.075
F106	7	0	-√2	37.5	0.04
F107	8	0	$\sqrt{2}$	37.5	0.11
F108	9	0	0	37.5	0.075
F109	10	0	0	37.5	0.075
F110	11	0	0	37.5	0.075
F111	12	0	0	37.5	0.075
F112	13	0	0	37.5	0.075

3.9.4.2. Pruebas perentorias

El desarrollo de las pruebas finales, se realizó en el laboratorio de Hidrocarburos de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco, evaluando trece pruebas experimentales con sus respectivas replicas, de acuerdo al diseño experimental establecido MSR (método de superfície de respuesta). Previo a la lixiviación, se pesó en la balanza analítica los g de mineral oxidado de cobre a malla -200 y los g de EDTA a diferentes concentraciones ya establecidos considerando 4 cifras significativas, consecuentemente se preparó 150 mL de solución lixiviante de EDTA en una fiola de 150 mL de capacidad, con la adición de solución tampón para las diferentes concentraciones, alcanzando el pH requerido de 10; la solución lixiviante se colocó por medio de un embudo en el reactor isotérmico de tres bocas, cada orificio con su etiqueta designada: uno para el termómetro, otro para el condensador (debido al trabajo con diferentes temperaturas) y la última boca para retirar alícuotas de 4 mL, para filtrar solo 2 mL, controlando el pH; para mantener la temperatura de trabajo constante, se conectó el termostato de inmersión, el cual fue controlado frecuentemente por el termómetro, se inició una agitación lenta para alcanzar la temperatura deseada, brevemente después, antes de iniciar la lixiviación, se regularizó la agitación constante a 300 rpm; los gramos de mineral pesados con anterioridad se adicionaron al reactor y se controló el tiempo de lixiviación con un cronometro digital.

La lixiviación se llevó a cabo por 100 min consecutivos, tomando alícuotas en una pipeta graduada de 5 mL en tiempos de 2, 4, 8, 15, 30, 45, 60, 80 y 100 min, estos fueron filtrados al vacío, a razón de 2 mL, posteriormente se aforo en una fiola de 25 mL con agua desionizada a las 9 alícuotas, con un factor de dilución FD de 12.5 y se analizó en cubetas en el espectrofotómetro obteniendo las absorbancias; cabe redundar que se repitió cada medición cuatro veces usando diferentes cubetas (una por medición).

3.9.5. Modelamiento cinético

3.9.5.1. Determinación del modelo

En la etapa de la lixiviación, por acción de las variables independientes se obtuvieron diferentes datos y se identificaron las etapas controlantes, para determinar qué modelo gobernaba
dicho proceso en el estudio cinético acorde a la tabla 8 y 9, los resultados obtenidos en la parte experimental mostraron que existía etapas lentas y rápidas, esto por las características del mineral, graficando los datos de las variables se encontró que las etapas más lentas son las que gobiernan la reacción, esto se logró al ajustar la curva (lineal, potencial, logarítmica, exponencial, otros), a una tendencia recta con valores de pendiente y regresión lineal del modelo (Herrera, 2019).

En cada modelo propuesto es de interés la fracción del solido (mineral) que ha reaccionado o la fracción convertida X_B en la reacción, teniendo como antecedentes modelos empíricos determinados por autores mencionados, nos facilita la determinación del modelo (Levenspiel, 1962).

3.9.5.2. Modelo cinético

Tabla 7

SCM Modelo de núcleo decreciente para formación de capa producto con tamaño de partícula constante.

	Tipo de modelo	Modelo cinético	Modelo cinético adaptado
	Control de difusión de	$X_B = \frac{3b\nu K_m C_{A_o} t}{ar}$	$X_B = \frac{3bvK_mC_{A_o}t}{ar}$
1	película Bingöl y Canbazoğlu	$y = a \ln(X) + b$	$y = a \ln(X) + b$
2	Control de difusión capa producto	$\frac{2bvD_f C_{A0}t}{ar_0^2} = 1 - (1 - X_B)^{2/3} - \frac{2}{3}X_B$	$\left(1 - \left(1 - X_B\right)^{2/3} - \frac{2}{3}X_B\right)$
L	Wadsworth y Dickinson	$\frac{1}{3}ln(1-X_B) - \left[1 - (1-X_B)^{1/3}\right] = kt$	$\left(\frac{1}{3}ln(1-X_B) - \left[1 - (1-X_B)^{1/3}\right]\right)$
3	Control de reacción de superficie	$\frac{K_r C_{A0} v b t}{a r_0} = \left[1 - (1 - X_B)^{1/3}\right]$	$1 - (1 - X_B)^{1/3}$
6			

SCM Modelo de núcleo decreciente para partícula reducida y mixto

	Tipo de modelo	Modelo cinético	Modelo cinético logarítmico
	Control de reacción	$\frac{bvk}{ar_0}C_{A_o}t = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$	
4	de superficie	$1 - (1 - X_B)^{1/3} = k_1 t$	$1 - (1 - X_B)^{1/3}$
	Oudenne y Olson	$1 - (1 - X_B)^{1/2} = k_2 t$	
	Control de difusión de	$\frac{2vK_{\rm m}}{C}$, $t = 1 - (1 - K)^{2/3}$	
5	película	$ar^2 C_{A0}c = 1 (1 R_B)^{+0}$	27
	Demirkiran	$1 - 3(1 - x)^{2/3} + 2(1 - x) = kt$	$1 - 3(1 - x)^{2/3} + 2(1 - x) = kt$
	Modelo mixto		
		$kt = X_B + 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) + 1 - (1 - X_B)^{1/3}$	
6	Modelo cinético de		
	Avrami, propuesto	$ln\frac{1}{1-X_h} = (kt)^n$	$1 - X_b = e^{-(kt)^n}$
	por Carpio	v	

CAPÍTULO IV

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. Composición mineralógica del mineral de cabeza

4.1.1. Microscopia óptica

Figura 34

Fotomicrografía de la muestra MMO-101 malla -10 pasante.



Nota: Vista en magnificación 25x de la muestra MMO-101, se observan partículas de minerales oxidados de cobre (Ox_Cu) con inclusiones de enargita (en) y gangas (GGs), Bizalab, 2021

La muestra MMO-101, constituyen minerales de cobre a una granulometría gruesa, de malla -10 pasante, que se encuentran principalmente con otros minerales de cobre, como inclusiones de enargita o sulfuros secundarios en matrices de óxidos de cobre como se observa en la figura 34 y 35; también, se identifican inclusiones de ganga en las matrices de óxidos de cobre, Banks & Yardley, 1992 denota que los minerales contenido en otro, obstruye la exposición de la superficie del mineral oxidado con el agente lixiviante, dificultando la disolución del cobre; sin embargo, la presencia de estas inclusiones son mínimas para la muestra

de granulometría gruesa, a diferencia del tipo diseminado, se observan pocas partículas en el interior del mineral de mayor área

Figura 35

Fotomicrografía de la muestra MMO-101 malla -10 pasante



Nota: Partículas de minerales oxidados de cobre (Ox Cu) con inclusiones de gangas (GGs), Bizalab, 2021

Teniendo en consideración los colores de los minerales oxidados de cobre en luz transmitida (LT), el mineral de color verde corresponde a malaquita, principalmente, mientras que el mineral de color azul corresponde a azurita. Dentro de los minerales oxidados de color verde, desde el punto de vista composicional, se observan óxidos de cobre con composiciones variadas de sus radicales carbonato/arseniato, explicando las variaciones de tonalidades de brillo en dichas fases en el microscopio electrónico, ayudando a colegir el tamaño adecuado del mineral en el reactor, ya que Bingöl et al., 2005 mencionan a Oudenne y Olso, 1983, afirmando que los radicales carbonato de la malaquita y azurita tienen una solubilidad muy rauda en el proceso de lixiviación, por ello, se infirió que la muestra a malla -200 pasante, todas las partículas se encontrarían liberadas ver figura 36 y 37.



Fotomicrografía de la muestra MMO-101 malla -10 pasante

Nota: Bizalab, 2021

Figura 37



Fotomicrografia de la muestra MMO-103 malla -200 pasante

Nota: Visualización en magnificación 100x de la muestra MMO-103, se detecta partículas libres de óxidos de cobre(Ox_Cu), enargita (en) y pirita (py) e intercrecimientos de calcosita (cc) y covelita (cv), Bizalab, 2021.

La muestra MMO-103 a malla -200 pasante figura 37, denota una máxima liberación de óxidos de cobre; no obstante, existe la presencia de pequeñas cantidades de intercrecimientos laterales de cobre con ganga, por consiguiente, se optó la elección de un reactor que incluye un tanque con agitación constante, donde coexiste el soluto y el solvente para formar un flujo continuo, de esta forma, evitar la decantación de las partículas inmersas, para que el flujo se mantuviese en suspensión durante todo el proceso de lixiviación, maximizando la difusión de iones que se dan en la superficie de contacto de las dos fases, de esta manera, se logró el mayor contacto de estos intercrecimientos laterales con la solución lixiviante (Avery, 2002). Por otro lado, la velocidad de agitación aplicado fue de 300 rpm, valor tomado de antecedentes anteriores de Tanaydin et al. (2013); Bingöl, Canbazoğlu; y Aydogan (2005) quienes estudiaron la cinética de la lixiviación tiene un efecto mínimo en el proceso de disolución de la malaquita, "al parecer esto se debe a la gran cantidad de enlaces que químicamente hay que romper, para lograr la reacción final" (Carpio, 2019, pág. 24).

4.1.2. Difracción de rayos x

Tabla 9

-

		Resultado aprox. (%)	Resultado aprox. (%)	
Nombre de mineral	Formula general	muestra MMO-101 a	muestra MMO-103 a	
		malla -10	malla -200	
Plagioclasa (Oligoclasa)	$(Na, Ca) (Al, Si)_4 O_8$	32	35	
Cuarzo	SiO ₂	23	26	
Malaquita	$Cu_2(CO_3)(OH)_2$	15	13	
Feldespato - K	KAIS: O	7	5	
(Ortoclasa)	KA131308	7	5	
Mica (Muscovita)	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$	6	5	
Fase indefinida		4	4	
Azurita	$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$	5	4	
Brochantita	$Cu_4(SO_4) (OH)_6$	3	3	
Barita	BaSO ₄	2	2	
Enargita	Cu_3AsS_4	< Limite Definido	< Limite Definido	
Anatasa	Ti0 ₂	<l.d.< td=""><td><l.d.< td=""></l.d.<></td></l.d.<>	<l.d.< td=""></l.d.<>	

Estudio mineralógico por difracción de rayos X para muestra MMO-101 y MMO-103

Nota: El ensayo se sometió a dos muestras, la primera, MMO-101 con malla pasante de 10 y con una

réplica del ensayo con la muestra MMO-103 a malla pasante 200, BizaLab, 2021



Difractograma de la Muestra MMO-101 Mineral oxidado de cobre con los respectivos minerales identificados





Difractograma de la Muestra MMO-103 Mineral oxidado de cobre con los respectivos minerales identificados

108



La figura 38 y 39 que corresponden a las muestras MMO-101 y MMO-103, cuyos resultados exponen el predominio de la plagioclasa, cuarzo, entre otros minerales que conforman la ganga mineralógica. Por otro lado, los resultados que pueden apreciarse en la tabla 9, exhibe una superioridad de cantidad de minerales oxidados de cobre sobre los sulfuros existentes, tal es la presencia mayor de la malaquita $Cu_2(CO_3)(OH)_2$, seguida por la azurita $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ y posteriormente por la brocantita $Cu_4(SO_4)$ (OH)₆. La técnica de estudio mineralógico por difracción de rayos X se realizó para dos tamaños diferentes de muestra, replicando en cada análisis, bajo ese hecho, se obtuvo valores más certeros, que permitió la cuantificación de estos minerales relevantes en la investigación, puesto que a partir de los resultados de la tabla 9 pudo determinarse lay del Cu soluble como muestra la tabla 12.

4.1.3. Barrido de electrones

Las muestras descritas anteriormente, fueron estudiadas por microscopia electrónica de barrido (MEB) reportado y corroborado mediante análisis puntual químico de las fases presentes, como muestra las figuras 40-44. Se ratifica también, que a malla -200, las partículas en su mayoría se encuentran libres de inclusiones, tal es el caso de la brocantita en la figura 40, que inicialmente a malla -10 presentaba una liberación de tipo de corona, es decir, el mineral oxidado presentaba un recubrimiento de ganga; y, en la figura 42 la brocantita ya se encuentra plenamente liberada, con áreas superficiales listas para entrar en contacto con la solución lixiviante.

Además, esta técnica MEB permitió determinar el contenido de cobre en cada especie mineralógica, malaquita, azurita y brocantita para los diferentes tamaños de muestra como indica la tabla 10 para minerales gruesos y la tabla 11 para minerales finos.



MEB para muestra MMO-101, con presencia de Brocantita

Nota: La muestra con tamaño de partícula malla -10, presenta brocantita, con liberación de partícula tipo corona por el recubrimiento total de la fase, Bizalab, 2021.

Figura 41

MEB para muestra MMO-101, con presencia de Malaquita/Azurita



Nota: El ensayo muestra la presencia de Malaquita/Azurita a tamaño de partícula malla -10, observándose una liberación de asociación tipo lateral o diseminado adyacente, muy conveniente para el proceso de lixiviación por su gran área superficial disponible, Bizalab, 2021.

Tabla 10

Porcentaje en peso de la muestra MMO-101

Elemento	Wt% Brocantita	Wt% Azurita	Wt% Malaquita
Cobre	59.43	54.06	54.06
Oxigeno	33.38	38.96	38.96
Azufre	6.99	6.98	6.98
Total	100.00	100.00	100.00

Nota: Bizalab, 2021

Figura 42

MEB para muestra MMO-103, presencia de Brocantita



Nota: se aprecia la Brocantita en su forma liberada, con gran área superficial, presenta una liberación a

malla -200 Bizalab, 2021



MEB para muestra MMO-103, presencia de Malaquita

Nota: El ensayo muestra la presencia de Malaquita a tamaño de partícula malla -200, observándose una

liberación de asociación tipo lateral, Bizalab, 2021.

Figura 44

MEB para muestra MMO-103, presencia de Azurita



Nota: Se aprecia presencia de azurita, a tamaño de partícula malla -200, la azurita tiene incrustaciones de gangas en forma diseminada y ocluido, mostrando gran área superficial óptimos para la lixiviación, Bizalab, 2021

Tabla 11

Elemento	Wt% Brocantita	Wt% Azurita	Wt% Malaquita
Cobre	61.57	51.75	51.80
Oxigeno	29.54	37.11	37.22
Azufre	8.89	11.14	10.98
Total	100.00	100.00	100.00

Porcentaje en peso de la muestra MMO-103

Notas: Bizalab, 2021

Los minerales oxidados se presentan en la naturaleza en tres zonas; minerales primarios, parcialmente oxidados y oxidados; teóricamente, los minerales contienen un valor determinado de cobre en su composición como muestra la tabla 12, pero, es estrambótico encontrar minerales con estructura perfectamente definida, por lo que, los resultados de la tabla 10 y 11 varían ligeramente con los datos teóricos del contenido de cobre (Wang et al., 2020), entonces, es este último valor hallado por la técnica MEB que se usó para el cálculo de la ley de cobre soluble a partir del ensayo de difracción de rayos x de la tabla 9 en el mineral presente, ver tabla 12.

Tabla 12

	Resultados Difracción de			Resul	tados Barri	do de	Ley	Valor	Ley teórica
Mineral	F	Rayos X %		Electrones %			calculada	teórico	
	MMO101	MMO103	Prom %	MMO101	MMO103	Prom %	%	de Cu %	70
Malaquita	15	13	14	54.06	51.8	52.93	7.4102	57.5	8.05
Azurita	5	4	4.5	54.06	51.75	52.905	2.380725	55.3	2.4885
Brocantita	3	3	3	59.43	61.57	60.5	1.815	56.2	1.686
							11.60593%		12.2245%

Calculo de la ley de cobre soluble a partir del ensayo de DRX y MEB

Nota: Se realiza una comparación de los valores calculados de la ley soluble de Cu, del valor obtenido por

los análisis mineralógicos con el valor de contenido de cobre teórico.

La tabla 12 muestra el cálculo de la ley soluble de cobre, a partir del contenido metálico en la malaquita, azurita y brocantita. Obteniendo una diferencia de 0.61857% con el valor calculado teórico.

4.1.4. Ley de cabeza

Tabla 13

Análisis cuantitativo (ley), por absorción atómica

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

Fuente: Departamento de ingeniería de minas Pontificia Universidad Católica Del Perú, 2021

Se percibe que el resultado del análisis químico por absorción atómica, constituye un 13.62% del mineral de cabeza; este valor, representa el contenido de cobre de los minerales oxidados y también sulfuros en general; mientras que la ley de cobre soluble constituye un 11.61%, evidentemente este último valor, tiene una preponderancia sobre los minerales sulfurados que integra la diferencia de la ley total con la ley soluble, este valor es de 2.01407%, representados por la covelita, enargita, pirita, digenita y calcopirita, minerales que se descartaron en la presente investigación. Bajo la premisa, el presente estudio tuvo un enfoque en la disolución de la malaquita y azurita (Aktaş et al., 2014)

4.1.5. Componentes acompañantes al Cu

Tabla 14

Componentes acompañantes por análisis ICP-OES (digestión multiacida y agua regia)

Símbolo	Código de	Símbolo	Límite	MMO-103	MMO-103	MMO-103
Analito	Análisis	Unidad	Detección	Original	Duplicado	Promedio
Cu	ME-4	%	0.01	> 10.00	> 10.00	> 10.00
Fe	VH-ME-ICP2	%	0.01	1.9	1.91	1.905
S	VH-ME-ICP2	%	0.01	1.04	1.05	1.045
Al	VH-ME-ICP2	%	0.01	0.94	0.96	0.95
Ca	VH-ME-ICP2	%	0.01	0.6	0.6	0.6
Κ	VH-ME-ICP2	%	0.01	0.15	0.16	0.155
Na	VH-ME-ICP2	%	0.01	0.09	0.09	0.09
Mg	VH-ME-ICP2	%	0.01	0.07	0.07	0.07
Р	VH-ME-ICP2	%	0.01	0.06	0.06	0.06
Ti	VH-ME-ICP2	%	0.01	0.02	0.02	0.02
As	VH-ME-ICP2	ppm	3	> 10000	> 10000	> 10000
Ag	VH-ME-ICP2	ppm	0.2	> 100.0	> 100.0	> 100.0
Ga	VH-ME-ICP2	ppm	10	< 10	< 10	< 10
Se	VH-ME-ICP2	ppm	10	< 10	< 10	< 10
Te	VH-ME-ICP2	ppm	10	< 10	< 10	< 10
W	VH-ME-ICP2	ppm	10	< 10	< 10	< 10
Nb	VH-ME-ICP2	ppm	1	< 1	< 1	< 1
Be	VH-ME-ICP2	ppm	0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Ba	VH-ME-ICP2	ppm	1	3292	3298	3295
Sr	VH-ME-ICP2	ppm	0.5	1976.7	1983.4	1980.05
Zn	VH-ME-ICP2	ppm	0.5	867.8	869.5	868.65
Mn	VH-ME-ICP2	ppm	2	593	596	594.5
Pb	VH-ME-ICP2	ppm	2	380	376	378
V	VH-ME-ICP2	ppm	2	153	153	153
Bi	VH-ME-ICP2	ppm	5	123	119	121
Co	VH-ME-ICP2	ppm	1	48	50	49
Ni	VH-ME-ICP2	ppm	1	45	44	44.5
Sn	VH-ME-ICP2	ppm	10	45	46	45.5
Sb	VH-ME-ICP2	ppm	5	38	43	40.5
La	VH-ME-ICP2	ppm	0.5	17.1	16.9	17
Cr	VH-ME-ICP2	ppm	1	12	12	12
Y	VH-ME-ICP2	ppm	0.5	8.8	8.8	8.8
T1	VH-ME-ICP2	ppm	2	8	8	8
Cd	VH-ME-ICP2	ppm	1	7	7	7
Sc	VH-ME-ICP2	ppm	0.5	6.7	6.7	6.7
Zr	VH-ME-ICP2	ppm	0.5	5.5	5.7	5.6
Hg	VH-ME-ICP2	ppm	1	5	5	5
Mo	VH-ME-ICP2	ppm	1	2	2	2

Fuente: Laboratorio ActLabs Ontario, 2021

Tabla 15

Ley de cabeza Cu %	Ley de Fe %	Ley de Al %	Otros metales %	
>10	1.905	0.95	0.69	

Fuente: Laboratorio ActLabs Ontario, 2021

La presencia de Fe y otros metales, constituyen el 3.545 % ver tabla 11, de metales acompañantes al mineral de cabeza; es posible, que estos metales tengan la tendencia a consumir el reactivo EDTA, complicando el proceso, tal es el motivo, para reajustar la cantidad e incrementar en un 16.20 % los gramos de EDTA calculado, como se demostró en la tabla 4 (Tamura et al., 2001). A pesar de ello, el proceso de lixiviación se llevó a cabo en medio básico a pH 10, de esta manera se redujo las posibilidades de que estos metales acompañantes puedan obstaculizar la extracción del cobre u otra interferencia.

4.2. Resultados de la lixiviación

Tabla 16

Resultado de la Lixiviación con EDTA de minerales oxidados

Nº Pruebas	Cod.	Temp. (°c)	Conc. EDTA (mol/L)	valor codifica do X1	Valor Codifica do X2	Absorb.	Absorb. Replica	Conc mol/L	Conc. g/L	% de extracc.	% de extracci ón Replica	Prom % extracc.
1	F100	25	0.05	-1	-1	0.242	0.239	0.04587	2.91460	47.08695	46.50323	46.79509
2	F101	50	0.05	1	-1	0.27925	0.31025	0.05293	3.36323	54.33484	60.36664	57.35074
3	F102	25	0.1	-1	1	0.363	0.37	0.06880	4.37190	70.63042	71.99244	71.31143
4	F103	50	0.1	1	1	0.478	0.468	0.09059	5.75694	93.20102	91.06071	92.03358
5	F104	19.82	0.075	-1.4142	0	0.323	0.315	0.06122	3.89015	62.84746	61.29086	62.06916
6	F105	55.18	0.075	1.4142	0	0.45	0.459	0.08529	5.41971	87.55838	89.30954	88.43396
7	F106	37.5	0.04	0	-1.4142	0.221	0.232	0.04189	2.66168	43.00089	45.14121	44.07105
8	F107	37.5	0.11	0	1.4142	0.46	0.455	0.08718	5.54015	89.50412	88.53125	89.01768
9	F108	37.5	0.075	0	0	0.377	0.369	0.07145	4.54051	73.35446	71.79787	72.57617
10	F109	37.5	0.075	0	0	0.40267	0.391	0.07632	4.84964	78.34853	76.07850	77.21352
11	F110	37.5	0.075	0	0	0.38	0.389	0.07202	4.57665	73.93818	75.68935	74.81377
12	F111	37.5	0.075	0	0	0.372	0.371	0.07050	4.48030	72.38159	72.18702	72.28430
13	F112	37.5	0.075	0	0	0.362	0.374	0.06861	4.35986	70.43585	72.77074	71.60329

Diagrama de Pareto de la extracción del cobre en %



4.2.1. Interacción de variables

Tabla 17

Resultados a temperatura de 25°C y concentración de 0.05 M

COD.	T (min)	Absorbancia	Conc. M/L	Conc. g/L	% extracc.
F100	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
F100	2.0000	0.1620	0.0307	1.9511	31.5210
F100	4.0000	0.1780	0.0337	2.1438	34.6342
F100	8.0000	0.2000	0.0379	2.4088	38.9148
F100	15.0000	0.2001	0.0379	2.4100	38.9343
F100	30.0000	0.2022	0.0383	2.4353	39.3429
F100	45.0000	0.2120	0.0402	2.5533	41.2497
F100	60.0000	0.2280	0.0432	2.7460	44.3629
F100	80.0000	0.2380	0.0451	2.8664	46.3087
F100	100.0000	0.2420	0.0459	2.9146	47.0869

Tabla 18

COD.	T (min)	Absorbancia	Conc. mol /L	Conc. g/L	% extracc.
F102	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
F102	2.0000	0.2060	0.0390	2.4810	40.0823
F102	4.0000	0.2760	0.0523	3.3241	53.7025
F102	8.0000	0.2840	0.0538	3.4204	55.2591
F102	15.0000	0.2980	0.0565	3.5891	57.9831
F102	30.0000	0.3440	0.0652	4.1431	66.9335
F102	45.0000	0.3520	0.0667	4.2394	68.4901
F102	60.0000	0.3820	0.0724	4.6007	74.3273
F102	80.0000	0.3980	0.0754	4.7934	77.4405
F102	100.0000	0.4000	0.0758	4.8175	77.8297

Resultados a temperatura de 25°C y concentración de 0.1 M

Tabla 19

Resultados a temperatura de 37.5°C y concentración de 0.11 M

COD.	T (min)	Absorbancia	Conc. mol/L	Conc. g/L	% extracc.
F107	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
F107	2.0000	0.2560	0.0485	3.0832	49.8110
F107	4.0000	0.2940	0.0557	3.5409	57.2048
F107	8.0000	0.3280	0.0622	3.9504	63.8203
F107	15.0000	0.3500	0.0663	4.2153	68.1010
F107	30.0000	0.3980	0.0754	4.7934	77.4405
F107	45.0000	0.4160	0.0788	5.0102	80.9429
F107	60.0000	0.4380	0.0830	5.2752	85.2235
F107	80.0000	0.4520	0.0857	5.4438	87.9475
F107	100.0000	0.4600	0.0872	5.5401	89.5041

Tabla 20

Resultados a temperatura de 50°C y concentración de 0.1 M

COD.	T (min)	Absorbancia	Conc. mol/L	Conc. g/L	% extracc.
F103	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
F103	2.0000	0.3300	0.0625	3.9745	64.2095
F103	4.0000	0.3340	0.0633	4.0226	64.9878
F103	8.0000	0.3680	0.0697	4.4321	71.6033
F103	15.0000	0.3680	0.0697	4.4321	71.6033
F103	30.0000	0.4220	0.0800	5.0825	82.1103
F103	45.0000	0.4300	0.0815	5.1788	83.6669
F103	60.0000	0.4520	0.0857	5.4438	87.9475
F103	80.0000	0.4780	0.0906	5.7569	93.0065
F103	100.0000	0.4790	0.0908	5.7690	93.2010

Tabla 21

COD.	T (min)	Absorbancia	Conc. mol/L	Conc. g/L	% extracc.
F105	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
F105	2.0000	0.3260	0.0618	3.9263	63.4312
F105	4.0000	0.3320	0.0629	3.9985	64.5986
F105	8.0000	0.3940	0.0747	4.7453	76.6622
F105	15.0000	0.3960	0.0751	4.7693	77.0514
F105	30.0000	0.4040	0.0766	4.8657	78.6080
F105	45.0000	0.4110	0.0779	4.9500	79.9700
F105	60.0000	0.4480	0.0849	5.3956	87.1692
F105	80.0000	0.4490	0.0851	5.4077	87.3638
F105	100.0000	0.4500	0.0853	5.4197	87.5584

Resultados a temperatura de 55.18°C y concentración de 0.075 M

Tabla 22

Resultados a temperatura de 19.82°C y concentración de 0.075 M

COD.	T (min)	Absorbancia	Conc. mol/L	Conc. g/L	% extracc.
F104	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
F104	2.0000	0.1880	0.0356	2.2642	36.5799
F104	4.0000	0.1940	0.0368	2.3365	37.7474
F104	8.0000	0.2500	0.0474	3.0110	48.6435
F104	15.0000	0.2830	0.0536	3.4084	55.0645
F104	30.0000	0.2860	0.0542	3.4445	55.6482
F104	45.0000	0.2880	0.0546	3.4686	56.0374
F104	60.0000	0.2880	0.0546	3.4686	56.0374
F104	80.0000	0.3170	0.0601	3.8179	61.6800
F104	100.0000	0.3230	0.0612	3.8901	62.8475

4.3. Evaluación estadística

En la presente investigación, se usó un diseño experimental, método superficie de respuesta (MSR) optimizando el resultado, donde, se propone un modelo cuadrático completo del tipo: $\eta(\%) = a_0 + a_1T + a_2C + a_{11}T^2 + a_{22}C^2 + a_{12}TC$ considerándose los niveles

superiores, inferiores, centrales y axiales, como se muestra en la tabla 6, con los respectivos resultados.

Tabla 23

1	· ·	1.01	
Matriz do rosultados	v su ro snortiva	codificación I	roalos - codificados
main 12 ac resallados	y su respectivu		reales courreadosr

COD Nro Prushag		valores codificados		Valores	Valores Reales		% Extrac.
COD. MIO. Hucoas	<i>X</i> ₁	<i>X</i> ₂	$\varepsilon_1(T)$	$\varepsilon_2(C)$	70 Extrac.	Replica	
F100	1	-1	-1	25	0.05	47.08694937	46.5032269
F101	2	1	-1	50	0.05	54.33483724	60.3666365
F102	3	-1	1	25	0.1	70.63042406	71.9924433
F103	4	1	1	50	0.1	93.20102789	91.060712
F104	5	-√2	0	19.82	0.075	62.84745722	61.2908639
F105	6	$\sqrt{2}$	0	55.18	0.075	87.55837694	89.3095445
F106	7	0	$-\sqrt{2}$	37.5	0.04	43.00089178	45.1412077
F107	8	0	$\sqrt{2}$	37.5	0.11	89.50411864	88.5312478
F108	9	0	0	37.5	0.075	73.35446245	71.7978691
F109	10	0	0	37.5	0.075	78.34853284	76.0785008
F110	11	0	0	37.5	0.075	73.93818497	75.6893525
F111	12	0	0	37.5	0.075	72.3815916	72.1870174
F112	13	0	0	37.5	0.075	70.43584989	72.7707399

Nota: Los resultados obtenidos en la lixiviación de minerales oxidados de Cu con EDTA, se muestra en la tabla 17, con su respectivo valor codificado y con dos niveles de respuesta resultado de la extracción y su réplica. Adaptado de Montgomery, 2004

4.3.1. Análisis de varianza

"Es un modelo que sirve para analizar residuos, como factores diseños anidados, estimaciones de varianza, pruebas de hipótesis, con el cual se puede realizar un seguimiento, mediante los métodos de comparación, explicando los efectos fijos y aleatorios" (Larst, 1989, pág. 267), las variaciones que se presentan, pueden ser por errores en las pruebas experimentales desarrollados, si la variación de los tratamientos es o no debida al error, para ellos, se plantea las siguientes hipótesis para el análisis de varianza (ANOVA), mediante este, se determinará dependencia de cada variable y mediante la teoría clásica de máximos y mínimos se determinará la variable óptima. Ver tabla 24, 25 y 26.

Tabla 24

Planteamiento de hipótesis

Hipótesis	Descripción	Interacción
Nula H ₀	No hay relación entre variables	$a_i=0, a_{ij}=0$
Alterna H ₁	Hay relación entre variables	al menos una $a_i {<\!$

En la tabla 24, se presenta una hipótesis nula cuando no existe relación entre variables, así ai=0, aij=0 o hipótesis alterna cuando se presenta la interacción de las variables estudiadas o al menos una ai>0, aij>0, para un nivel de confianza del 95% y un nivel de significancia α de 0.05. Por ello se construye la tabla 25 y 26.

Tabla 25

Estadística de la regresión

Estadísticas de la regresión					
Coeficiente de correlación múltiple	0.985583779				
Coeficiente de determinación R ²	0.971375385				
R ² ajustada	0.964219231				
Error típico	2.791512774				
Observaciones	26				

Tabla 26

Análisis de Varianza

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F
Regresión	5	5288.794295	1057.758860	135.739871	1.00703x10 ⁻¹⁴
Residuos	20	155.850871	7. 792544		
Total	25	5444.645167			

El valor de F crítico es muy pequeño, se tomó como bueno por la significancia del ajuste. Mediante un ANOVA, se determinó la dependencia de cada variable, bajo el criterio de evaluación: Se rechaza H₀, si Fexp. > Fcrít., o, se rechaza H0 si p<a, p<0.05.

Tabla 27

Coeficientes lineales

	Coeficiente	Error típico	Estadístico t	Probabilida d	Inferior 95%	Superior 95%	Inferior 95.0%	Superior 95.0%
Intercepción	73.69821	0.88275	83.48671	6.48745x10 ⁻²⁷	71.85682	75.53960	71.85682	75.53960
Variable X1	8.57041	0.69788	12.28066	9.0261x10 ⁻¹¹	7.11466	10.02616	7.11466	10.02616
Variable X ₂	15.34542	0.69788	21.98867	1.755x10 ⁻¹⁵	13.88967	16.80116	13.88967	16.80116
Variable X ₃	-0.22964	0.74839	-0.30684	0.762135218	-1.79075	1.33148	-1.79075	1.33148
Variable X ₄	-4.58324	0.74839	-6.12412	5.52155x10 ⁻⁶	-6.14435	-3.02212	-6.14435	-3.02212
Variable X ₅	2.54163	0.98695	2.57523	0.018067892	0.48289	4.60036	0.48289	4.60036

Se determinaron los coeficientes lineales, cuadráticos puros y los coeficientes de interacción, mediante el método de mínimos cuadrados, donde las variables x_1 , x_2 , x_4 y x_5 influyeron en la respuesta, deduciendo que la T, C, C² y la interacción de T.C son significativos.

Tabla 28

Modelo codificado al 95% de confianza

Coeficientes	Variables	Denotación
73.69821	Intercepción	a_0
8.57041	Variable X ₁	a_1
15.34542	Variable X ₂	a_2
-0.22964	Variable X ₃	a ₁₁
-4.58324	Variable X ₄	a ₂₂
2.54163	Variable X ₅	a ₁₂

Observando los resultados de la interacción de los valores de la tabla 28, por consiguiente, nuestro modelo codificado al 95% de confianza será:

$$\% \ extrac. = 73.69821 + 8.57041T + 15.34542C - 0.22964T^2 - 4.58324C^2 + 2.54163TC$$
(120)

La ecuación 120 representa el modelo estadístico que denota el diseño compuesto central MSR con 95% de confianza.

Tabla 29

Efecto de variables

Efecto	de la temperatura	Efecto de	Efecto de la concentración		
Temperatura % extracción		Concentración	% extracción		
-1	70.6304241	-1	47.0869494		
-1	54.3348372	-1	70.6304241		
1	47.0869494	1	54.3348372		
1	93.20102789	1	93.0064537		
	% extracción replica		% extracción replica		
-1	71.9924433	-1	46.5032269		
-1	60.3666365	-1	71.9924433		
1	46.5032269	1	60.3666365		
1	91.060712	1	91.060712		

Figura 46

Efecto de la temperatura respecto al % de extracción



Nota: la temperatura tuvo un ligero efecto en la extracción, por que puede ser beneficioso trabajar a temperaturas altas, pero la concentracion es la que predimina en el proceso.



Efecto de la concentracion respecto al % de extracción

Nota: es la variable más influyente en el proceso, por su preponderancia en el porcentaje de extracción, se recomienda trabajar a concentraciones altas.

4.3.2. Análisis matemático

Mediante el análisis de superficie de respuesta (MSR), para modelo cuadrático, se determinaron los eigenvalores que determinan el tipo de curva, de la ecuación 120:

 $\% \ extrac. = 73.69821 + 8.57041T + 15.34542C - 0.22964T^2 - 4.58324C^2 + 2.54163TC$

$$|H - Ie| = 0 \tag{121}$$

$$H = \begin{bmatrix} 2a_{11} & a_{12} \\ a_{12} & 2a_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -0.45928 & 2.54162 \\ 2.54162 & -9.16647 \end{bmatrix}$$
(122)

$$I = \begin{bmatrix} 1 & 0\\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$
(123)

$$\begin{bmatrix} -0.45928 & 2.54162 \\ 2.54162 & -9.16647 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} e = 0$$
(124)

$$\begin{bmatrix} -0.45928 & 2.54162 \\ 2.54162 & -9.16647 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} e & 0 \\ 0 & e \end{bmatrix} = 0$$
(125)

$$\begin{bmatrix} -0.45928 - e & 2.54162\\ 2.54162 & -9.16647 - e \end{bmatrix} = 0$$
(126)

$$(-0.45928 - e)(-9.16647 - e) - (2.54162)(2.54162) = 0$$
(127)

$$e_1 = 0.939951$$
 y $e_1 = -5.752824$

Se tiene:

Donde I, es matriz identidad.

Tabla 30

Resumen de Eigenvalores

Eigenvalores				
e ₁	e ₂			
0.939951	-5.752824			

Los eigenvalores de la tabla 30, presentan un punto silla en la zona de estudio.

Contorno de la superficie



Figura 49

Superficie de respuesta



Superficie de respuesta 2



Figura 51

Superficie de respuesta 3 Design-Expert® Software Factor Coding: Actual Extraccion (%) Design points above predicted value O Design points below predicted value 43.0009 93.0065 120 X1 = A: Temperatura X2 = B: Concentracion 100 С 80 Extraccion (%) 60 Ô 40 (20 60.701 6433485 A: Temperatura (52.926 668 102 0.12045 0.103537 0.086623 0.069709 0.052795 0.0358823 B: Concentracion (Mol)

4.3.3. Análisis residual

Tabla 31

Numero de prueba	Т	С	T^2	C^2	TC	% de extracción	% de extracción calculado	Residuales
1	25	0.05	625	0.0025	1.25	47.08695	47.51	-0.42
2	50	0.05	2500	0.0025	2.5	54.33484	59.57	-5.23
3	25	0.1	625	0.01	2.5	70.63042	73.12	-2.49
4	50	0.1	2500	0.01	5	93.20102	95.34	-2.34
5	19.82	0.075	392.9248	0.005625	1.486678	62.84746	61.12	1.73
6	55.18	0.075	3044.575	0.005625	4.138325	87.55838	85.36	2.20
7	37.5	0.04	1406.25	0.001572	1.486676	43.00089	42.83	0.17
8	37.5	0.11	1406.25	0.012178	4.13831	89.50412	86.23	3.27
9	37.5	0.075	1406.25	0.005625	2.8125	73.35446	73.70	-0.34
10	37.5	0.075	1406.25	0.005625	2.8125	78.34853	73.70	4.65
11	37.5	0.075	1406.25	0.005625	2.8125	73.93818	73.70	0.24
12	37.5	0.075	1406.25	0.005625	2.8125	72.38159	73.70	-1.32
13	37.5	0.075	1406.25	0.005625	2.8125	70.43585	73.70	-3.26

Interacción de variables

Tabla 32

Interacción de variables (replica)

Numero de prueba	Т	С	T^2	C ²	TC	% de extracción	% de extracción calculado	Residuales
1	25	0.05	625	0.0025	1.25	46.50323	47.51	-1.01
2	50	0.05	2500	0.0025	2.5	60.36664	59.57	0.80
3	25	0.1	625	0.01	2.5	71.99244	73.12	-1.13
4	50	0.1	2500	0.01	5	91.06071	95.34	-4.28
5	19.82	0.075	392.9248	0.005625	1.486678	61.29086	61.12	0.17
6	55.18	0.075	3044.575	0.005625	4.138325	89.30954	85.36	3.95
7	37.5	0.04	1406.25	0.001572	1.486676	45.14121	42.83	2.31
8	37.5	0.11	1406.25	0.012178	4.13831	88.53125	86.23	2.30
9	37.5	0.075	1406.25	0.005625	2.8125	71.79787	73.70	-1.90
10	37.5	0.075	1406.25	0.005625	2.8125	76.07850	73.70	2.38
11	37.5	0.075	1406.25	0.005625	2.8125	75.68935	73.70	1.99
12	37.5	0.075	1406.25	0.005625	2.8125	72.18702	73.70	-1.51
13	37.5	0.075	1406.25	0.005625	2.8125	72.77074	73.70	-0.93



Interacción de resultados con valores simulados al 95% de confianza

La figura 52, resalta los valores del porcentaje de extracción, su réplica y un valor ajustado "simulado" al 95% de confianza, donde las curvas y valores son muy aproximadas, corroborando la confiabilidad del modelo estadístico.

Figura 53



Análisis residual

La figura 53, no presenta ninguna tendencia de los residuales, los valores son dispersos y discontinuos, consecuentemente el modelo es válido para los datos obtenidos.

4.4. Reacción del proceso

El reactivo EDTA al usarse como agente lixiviante, presenta un estabilidad en un rango de pH de 8 a 12, según la distribución de especies (Gary, 2009), ver figura 6, sin embargo, Bustamante, (2016) al lixiviar con este agente, afirma que se presenta mayor recuperación si se trabaja a pH alcalino inferiores a 12.5, esto se da por la reacción del Cu con el reactivo 1:1, pero si se excede este valor límite de concentración y pH, la recuperación disminuye considerablemente, por tal motivo se trabajó a pH 10, obteniendo buenas recuperaciones de hasta 93%, esto, debido a que nuestro reactivo se encuentra completamente deprotonado, listo para quelar. Este valor de pH 10, se puede corroborar con el diagrama de Pourbaix, donde la zona de máxima de deprotonación del complejo EDTA figura 6 con la zona de formación CuY²⁻ ver figura 10, tiene una intersección en la perpendicular del eje pH para un valor de 10, por ello se tomó este valor como el ideal para el proceso ver figura 54.

Figura 54

Intersección de diagrama de Pourbaix con especia del EDTA



Se tiene la disociación del EDTA en etapas, el cual tendrá la forma final de la figura 5,

donde:

Resultado de disociación del EDTA a pH 10



Nota: Tomado y adaptado de Skoog, 2005.

El agente lixiviante usado fue un agente polidentado, con 6 átomos donadores (hexadentado por el par de electrones no compartidos aptos para complejarse), tuvo la facultad de ligarse al ion de Cu^{2+} solubilizado del mineral, con mucha facilidad en forma de pinza ver figura 56, formando un enlace con el ion metálico, debido a que el etilendiaminatetraacetado

tiene cuatro posiciones acetato, mediante cuatro oxígenos y dos nitrógenos con el amino, convirtiéndole en un ligando de 6 pares de electrones listos para formar complejos, con un metal que presenta una estructura de coordinación octaédrica (Chang & Goldsby, 2013). De esta manera se formó el complejo de acuerdo a la figura 56 y 55, por otro lado, los iones del cobre, debido a su capa electrónica de valencia $(n-1)d^x nS^y$, con un subnivel "d" y con un orbital vacío, fue capaz de aceptar un par de electrones mediante un enlace covalente dativo, que

$$Cu^{2+} + EDTA^{4-} \to Cu(EDTA)^{2-} \tag{128}$$

también comparte este par de electrones.

Figura 56

*Complejo de Cu*²⁺ *con EDTA*⁴⁻



Por otro lado, Lucena, (2009) quien menciona a Hen & Barak, (1982) afirma que los quelatos son productos de alta estabilidad capaces de mantener los iones metálicos rodeados de una molécula orgánica, es decir un agente quelante, de modo que quedó salvaguardado del entorno, que favoreció su precipitación en forma de hidróxido insoluble.

Una de las características fundamentales de nuestro mineral estudiado, fue la presencia predominante de la malaquita, seguida por azurita y brocantita, que tienen una composición con presencia de carbonatos e hidróxidos $CuCO_3$ y $Cu(OH)_2$ que según Liu et al., 2012 afirma que son solubles en medio ácido o alcalino a temperatura ambiente; también, se puede cerciorar de acuerdo al producto de solubilidad de compuestos determinados de una reacción química en la tabla 1. Los carbonatos de cobre son más solubles en comparación de hidróxidos de cobre, por la interacción de sus Kps de 2.3x10⁻¹⁰ y 4.8x10⁻²⁰ respectivos (Carpio, 2019); corroborando que el carbonato de cobre es el más soluble, en lo que respecta este iniciaría a lixiviarse en los primeros minutos hasta consumirse en su totalidad, seguidamente, iniciaría a lixiviarse el hidróxido cúprico hasta finalizar el proceso; Smith, 1986 presenta la reacción que daría lugar $[CuCO_3.Cu(OH)_2]_s + H_2O \leftrightarrow X$ por su parte Sillen y Martell, 1971 indica que $CuCO_{3(S)} \leftrightarrow$ $Cu_{(aq)}^{2+} + CO_{3(aq)}^{2-}$ mientras Harris, 2007 presenta $Cu(OH)_{2(S)} \leftrightarrow Cu_{(aq)}^{2+} + 2OH_{(aq)}$, experimentalmente se verificó que la malaquita reacciona con el EDTA en dos etapas, primero reacciona el grupo carbonato cúprico $CuCO_3$, con desprendimiento del ion carbonato CO_3^{2-} , de acuerdo a la siguiente reacción:

$$[CuCO_3.Cu(OH)_2]_s + [EDTA]_{(aq)}^{4-} \leftrightarrow [CuEDTA]_{(aq)}^{2-} + CO_3^{2-}_{(aq)} + Cu(OH)_{2(s)}$$
(129)

Después, congruentemente reacciona el grupo hidróxido cúprico $Cu(OH)_{2(S)}$ con

$$Cu(OH)_{2(s)} + [EDTA]^{4-}_{(aq)} \rightleftharpoons [CuEDTA]^{2-}_{(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)}$$
 (130)

desprendimiento del grupo hidróxido $OH_{(aq)}^-$, se tiene:

La concentración de los reaccionantes es constante.
$$\frac{d[Cu(OH)_{2}]}{dt} = 0 = K_{1}[CuCO_{3}.Cu(OH)_{2}]([EDTA]^{4-}) - K_{2}[Cu(OH)_{2}]([EDTA]^{4-})$$

$$K_{1}[CuCO_{3}.Cu(OH)_{2}]([EDTA]^{4-}) = K_{2}[Cu(OH)_{2}]([EDTA]^{4-})$$

$$K_{1} = \frac{K_{2}[Cu(OH)_{2}]([EDTA]^{4-})}{[CuCO_{3}.Cu(OH)_{2}]([EDTA]^{4-})}$$

$$K_{1} = \frac{K_{2}[Cu(OH)_{2}]}{[CuCO_{3}.Cu(OH)_{2}]}$$

$$K_{2} = \frac{K_{1}[CuCO_{3}.Cu(OH)_{2}]}{[Cu(OH)_{2}]}$$

$$\frac{d([CuEDTA]^{2-})}{dt} = K_{1}[CuCO_{3}.Cu(OH)_{2}]([EDTA]^{4-}) + K_{2}[Cu(OH)_{2}]([EDTA]^{4-})$$

$$\frac{d([CuEDTA]^{2-})}{dt} = K_{1}[CuCO_{3}.Cu(OH)_{2}]([EDTA]^{4-}) + K_{1}\frac{[CuCO_{3}.Cu(OH)_{2}]}{[Cu(OH)_{2}]}[Cu(OH)_{2}]([EDTA]^{4-})$$

$$\frac{d([CuEDTA]^{2-})}{dt} = 2K_{1}[CuCO_{3}.Cu(OH)_{2}]([EDTA]^{4-})$$
(133)

Al igual que la malaquita, la azurita tiene el mismo comportamiento de reaccionar en dos etapas, primero reacciona el carbonato cúprico con desprendimiento del ion carbonato

$$[2CuCO_3.Cu(OH)_2]_s + 2[EDTA]^{4-}_{(aq)} \leftrightarrow 2[CuEDTA]^{2-}_{(aq)} + 2CO^{2-}_{3-}_{(aq)} + Cu(OH)_{2(s)}$$
(134)

El hidróxido cúprico reacciona seguidamente de acuerdo al producto de solubilidad,

$$2Cu(OH)_{2(s)} + [EDTA]_{(aq)}^{4-} \rightleftharpoons [CuEDTA]_{(aq)}^{2-} + 2OH_{(aq)}^{-}$$
(135)

como segunda etapa:

La concentración de los reaccionantes es constante

$$\frac{d[Cu(OH)_2]}{dt} = 0 = K_1[2CuCO_3.Cu(OH)_2](2[EDTA]^{4-}) - K_2[2Cu(OH)_2]([EDTA]^{4-})$$
(136)

$$K_{1}[2CuCO_{3}.Cu(OH)_{2}](2[EDTA]^{4-}) = K_{2}[2Cu(OH)_{2}]([EDTA]^{4-})$$

$$K_{1} = \frac{K_{2}[2Cu(OH)_{2}]([EDTA]^{4-})}{[2CuCO_{3}.Cu(OH)_{2}](2[EDTA]^{4-})}$$
(137)

$$K_{2} = \frac{K_{1}[2CuCO_{3}.Cu(OH)_{2}](2[EDTA]^{4-})}{[2Cu(OH)_{2}]([EDTA]^{4-})}$$
(138)

$$\frac{d(2[CuEDTA]^{2-})}{dt} = K_1[2CuCO_3.Cu(OH)_2]([EDTA]^{4-}) + K_2[2Cu(OH)_2]([EDTA]^{4-})$$

$$\frac{d([CuEDTA]^{2-})}{dt} = K_1[2CuCO_3.Cu(OH)_2]([EDTA]^{4-}) + \frac{K_1[2CuCO_3.Cu(OH)_2]([EDTA]^{4-})}{[2Cu(OH)_2]([EDTA]^{4-})}[2Cu(OH)_2]([EDTA]^{4-})$$
(139)

$$\frac{d([CuEDTA]^{2-})}{dt} = 3K_1[CuCO_3.Cu(OH)_2]([EDTA]^{4-})$$
(140)

En la brocantita, el primero en solubilizarse es el hidróxido cúprico.

$$[CuSO_4. 3Cu(OH)_2]_s + [EDTA]_{(aq)}^{4-} \leftrightarrow [CuEDTA]_{(aq)}^{2-} + 2OH_{(aq)}^{-} + CuSO_4$$
(141)

$$Cu(OH)_{2(s)} + [EDTA]^{4-}_{(aq)} \rightleftharpoons [CuEDTA]^{2-}_{(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)}$$
 (142)

La concentración de los reaccionantes es constante

$$\frac{d([CuEDTA]^{2-})}{dt} = K_1[CuSO_4. 3Cu(OH)_2]([EDTA]^{4-}) + K_2[Cu(OH)_2]([EDTA]^{4-})$$
(143)

Siendo estas reacciones el nexo entre lo mencionado teóricamente, identificando y definiendo las dos etapas que delimitan el proceso. El primero, que es la etapa I, constituye a los 2 primeros min del proceso, corresponde al valor encontrado experimentalmente de 0.162 a 0.33 de absorbancia con una fracción reaccionada del mineral de $0.315 \le X \le 0.642$ como muestra la tabla 34, donde el valor codificado F100, representa al valor mínimo de fracción reaccionada y F103 representa al máximo.

Tabla 33

COD.	T (min)	Absorbancia	Conc. mol/L	Conc. g/L	% extracc.
F100	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
F100	2	0.1620	0.0307	1.9511	31.5210
F103	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
F103	2	0.3300	0.0625	3.9745	64.2095

Etapa I del proceso de lixiviación

La etapa II, que tuvo de 4 a 100 min de duración, marco la recuperación máxima para cada prueba, obteniendo experimentalmente valores de 0.2420 a 0.4790 de absorbancia, con una fracción reaccionada del mineral de $0.471 \le X \le 0.932$, el cual muestra la tabla 35, F100 muestra los valores mínimos obtenidos en el estudio, mientras que el F103 los máximos. Se encontró también, que, para los dos primeros minutos, al elevar la temperatura era más rápida la fracción reaccionada del mineral, mientras que, a temperatura ambiente, los primeros minutos no fueron significantes, la prueba codificada F100 fue a 25 °C y F103 a 50 °C

Tabla 34

COD.	T (min)	Absorbancia	Conc. mol/L	Conc. g/L	% extracc.
F100	4	0.1780	0.0337	2.1438	34.6342
F100	100	0.2420	0.0459	2.9146	47.0869
F103	4	0.3340	0.0633	4.0226	64.9878
F103	100	0.4790	0.0908	5.7690	93.2010

Etapa II del proceso de lixiviación

Para realizar el estudio cinético de los resultados experimentales, previamente se tuvo que examinar si la reacción es termodinámicamente posible mediante $\Delta G < 0$; sin embargo, no es lo suficiente para predecir el orden del tiempo y este dependerá de la cinética de reacción. Para la predicción y analices de una reacción reversible si este pudiese considerarse como irreversible o no. Se usó el postulado de Yong y Wadsworth (1986), de acuerdo a la ecuación 16 y el valor del ΔG según tabla 36.

Tabla 35

Valores de energía libre de Gibbs

Energía libre de Gibbs	Valor en Joule por mol (J/mol)	
(Carpio, 2019)	-107155.83	
(Kern y Weisbrod, 1964. pág. 222)	-192840.56	
-192840 $e\overline{298.15*8}.$	$\frac{0.56}{3145} < 0.01$ (144)	1)

$$1.6442x10^{-34} < 0.01 \tag{145}$$

El valor hallado, de acuerdo al postulado de Yong y Wadsworth es mucho menor que el valor propuesto 0.01, esto significa que la reacción para el proceso de lixiviación es considerada irreversible, donde todas las reacciones que se desplazan a la izquierda son insignificantes, por tanto, despreciables. Desde el punto de vista termodinámico, el ligando multidentado usado (EDTA) configuró y conformó complejos más fuertes con el ion Cu²⁺; el fundamento yace en los efectos termodinámicos que influyeron, donde la variación de la energía de Gibbs (*-dG* o *-\DeltaG*) fue negativa (-192.84056 $\frac{kJ}{mot}$), es decir ocurrió de forma espontánea la creación de complejos; a su vez, hubo un incremento en la entropía (ΔS), se especula que por el cambio de estado sólido a liquido pudo incrementarse el desorden, por otro lado mientras avanzaba las reacciones químicas la entalpia iba reduciéndose (*-* ΔH) (Gary, 2009). concluyendo que la reacción obedeció el orden de: $\Delta G < 0$; $\Delta H < 0$; $\Delta S > 0$ (Castellan, 1987).

4.5. Estudio cinético

Para estudiar la velocidad y el mecanismo de la transformación química de la fracción reaccionada del mineral de Cu que llega a disolverse por unidad de tiempo, amerito la toma de alícuotas de 2 ml con un factor de dilución de 12.5 en fiolas de 25 ml para su medición en el espectrofotómetro, en tiempos determinados de 2, 4, 8, 15, 30, 45, 60, 80 y 100 min, de esta manera se acumuló todos los datos necesarios para poder procesarlo y por ende ajustar estos valores al modelo que mejor represente el proceso cinético. La granulometría del mineral tratado, fue constante a malla -200, teniendo un radio de partícula uniforme y una superficie ostentada, comprendiendo así una fase uniforme al lixiviar; no obstante, de acuerdo al resultado de microscopia óptica de la figura 37, existía intercrecimientos laterales de cobre con ganga, que, al ser inmersos en la solución lixiviante, no tuvo ningún efecto negativo en la recuperación, sino por el contrario, fue más rápida su disolución en esas condiciones, traduciéndose en una mejor definición de la etapa I y II como se percibe en la figura 57, el cual se demostró en la ecuación 133 y 140. La malaquita y la azurita, presentan una peculiaridad al experimentar dos etapas al lixiviarse, este supuesto es consistente con las investigaciones de Carpio, Künkül, Paul Oudenne, Liu Zhi Yin Zhou, Hu Hui, Chen Y Ferron Olson, quienes acertaron que la primera etapa, corresponde a la dilución del Cu acompañado del carbonato, posteriormente el Cu acompañado del hidróxido, en sus estudios de la malaquita. Representando el tipo de Shrinking Core Model (SCM) modelo de núcleo decreciente, para formación de capa producto con tamaño de partícula constante. Se tomó los modelos cinéticos que presentaron dichos autores, agregando otros de la literatura bibliográfica como: Arzutuc y Kocakerim, 2004; Ekmekyapar (2014); Bryden K O, 1975 y D.Bingol (2005) todos los mencionados, investigaron la cinética de la lixiviación de la malaquita con diferentes reactivos, con un modelo de núcleo decreciente para partícula reducida con control de reacción de superficie y control de difusión de película.

Para la determinación del mejor modelo, se tomó cada modelo para ajustar a nuestros datos experimentales, usando la extensión "Solver" del software Excel, para minimizar la suma de residuos cuadrados SR, donde se interactuó cambiando sucesivamente los valores de la constante de velocidad con el orden de la reacción, al modelo que mejor se ajuste, hasta obtener el valor más pequeño posible de la SR (Calla-Choque & Lapidus, 2021).

Extracción del Cu respecto al tiempo de lixiviación



La figura 57 muestra los resultados para las codificaciones con diferentes temperaturas y concentraciones, donde el F100 corresponde a la fracción convertida X=0.471 el cual es 47.1 % de extracción Cu, mientras que el F103 corresponde a X=0.932, 93.2% de extracción de Cu, siendo este último valor, quien se sometió al estudio como muestra la tabla 37. Los 2 primeros minutos denotan la primera etapa, donde se evidencia la curva para todos los valores; siendo la prueba codificada F103 el más perceptible, se conjetura que tuvo mayor influencia la temperatura en ese breve momento, que, según Fogler, 2008 presume que se debe al choque de las moléculas de los reactantes, que vio favorecido al valor de la constante de velocidad.

Tabla 36

COD.	T (min)	Absorbancia	Conc. M/L	Conc. g/L	% extracc.
F103	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
F103	2.0000	0.3300	0.0625	3.9745	64.2095
F103	4.0000	0.3340	0.0633	4.0226	64.9878
F103	8.0000	0.3680	0.0697	4.4321	71.6033
F103	15.0000	0.3680	0.0697	4.4321	71.6033
F103	30.0000	0.4220	0.0800	5.0825	82.1103
F103	45.0000	0.4300	0.0815	5.1788	83.6669
F103	60.0000	0.4520	0.0857	5.4438	87.9475
F103	80.0000	0.4780	0.0906	5.7569	93.0065
F103	100.0000	0.4790	0.0908	5.7690	93.2010

F103 mayor recuperación del cobre



Fracción reaccionada experimental y simulada

Los resultados que muestran la figura 58, pertenecen al valor obtenido experimentalmente y al valor simulado, prueba F103, de la extracción del cobre respecto al tiempo, para una temperatura de 50 °C, una concentración de 0.1 mol, tamaño de partícula de malla -200, velocidad de agitación de 300 rpm y pH 10; la distribución de los datos tiene un

$$y = 0.778553842X^{0.238645086} \tag{146}$$

ajuste potencial, de acuerdo a la ecuación 146.

Al ubicar los valores de la constante de velocidad K y el orden de la reacción n, se convergió al valor mínimo de SR, resultando que el modelo cinético de Avrami, es el que mejor se ajusta al proceso evaluado, obteniendo la linealización y el coeficiente de determinación como indica la figura 59.

Predicción del modelo de Avrami a 50 °C



El modelo desarrollado que mejor podría representar el estudio cinético de la lixiviación

$$ln\left(\frac{1}{1-x}\right) = 0.834578804t^{0.3} \tag{147}$$

$$ln\left(\frac{1}{1-x}\right) = 0.6461t^{0.3} \tag{148}$$

de Cu para la etapa I, distingue la ecuación 147, en tanto la etapa II por la ecuación 148

Predicción del modelo de Avrami a 55.18 °C



La figura 60 corresponde a la prueba F105, donde se observa la extracción del cobre respecto al tiempo, para una extracción de 87.55%, con una temperatura de 50 °C, una concentración de 0.075 mol, tamaño de partícula malla -200, velocidad de agitación de 300 rpm y pH 10.

Figura 61

Predicción del modelo de Avrami a 37.5 °C



La figura 61 corresponde a la prueba F107, donde se observa la extracción del cobre respecto al tiempo, para una extracción de 89.5%, con una temperatura de 37.5 °C, una concentración de 0.11 mol, tamaño de partícula malla -200, velocidad de agitación de 300 rpm y pH 10.

Figura 62

Predicción del modelo de Avrami a 25 °C



La figura 62 corresponde a la prueba F102, donde se observa la extracción del cobre respecto al tiempo, para una extracción de 77.8%, para una temperatura de 25 °C, una concentración de 0.1 mol, tamaño de partícula malla -200, velocidad de agitación de 300 rpm y pH 10.

Predicción del modelo de Avrami a 19.82 °C



La figura 63 corresponde a la prueba F104, donde se observa la extracción del cobre respecto al tiempo, para una extracción de 62.8%, con una temperatura de 19.82 °C, una concentración de 0.075 mol, tamaño de partícula malla -200, velocidad de agitación de 300 rpm y pH 10.

4.5.1. Energía de activación

La energía de activación, indica si el proceso de lixiviación es controlado por la reacción de superficie o control de difusión de película, estas menciones pueden cerciorarse con las afirmaciones de Bryden, (1975) que al estudiar la malaquita, indica, si el valor de la energía de activación era superior a 48.5 kJ/mol, el proceso de la lixiviación era controlada por la reacción en superficie; de la misma manera Carpio, (2019) en su estudio menciona si la energía de activación se encuentra muy cercano y bordea a 40 kJ/mol el proceso se desarrolla por reacción de superficie, sin embargo Liu Zhi et al,. (2012) afirma si la energía de activación era inferior a 26.75kJ/mol el proceso de lixiviación es inferior a 25.4kj/mol el proceso es controlado por

difusión, teniendo estos enunciados, se aplicó la propuesta de un concepto relacionando la constante de velocidad con la energía de activación dependiente de la temperatura, como muestra la ecuación 17, adaptándolo a la ecuación 143, denominada la ecuación de Arrhenius; presenta la siguiente expresión en base a los datos experimentales obtenidos:

Tabla 37

Constante de velocidad respecto a la temperatura

DCC	T (C)	T (K)	k	1/T	lnk	T ⁻¹ .10 ⁻³ (K ⁻¹)
Axial Inferior	19.8223	292.9723	0.012911171	0.003413292	4.34966241	3.413291618
Menor	25	298.1500	0.044914724	0.003354016	3.102989614	3.354016435
Medio	37.5	310.6500	0.137557748	0.003219057	1.983711468	3.219056816
Mayor	50	323.1500	0.233166312	0.003094538	1.456003295	3.09453814
Axial Superior	55.1777	328.3277	0.15589702	0.003045738	1.858559621	3.045737819

Figura 64

Constante de velocidad respecto a la temperatura



$$nk = lnA - \frac{Ea}{RT} \tag{149}$$

$$Ea = 64.66738016 \frac{kJ}{mol}$$
(150)

$$Ea = 55.83587935 \frac{kJ}{mol}$$
(151)

Entonces, la etapa I tendrá un valor de 64.667 kJ/mol, en tanto la etapa II 55.836 kJ/mol siendo este último valor la etapa controlante del proceso, por su proximidad a los valores propuestos de Ekmekyapar, Liu Zhi y Habashi; también debido a que el proceso tuvo una duración de 98 minutos y fue la etapa que más saturó la lixiviación, concluyendo que la etapa que gobierna fue por Shrinking Core Model con control de reacción de superficie, este resultado tiene consistencia con las afirmaciones de los autores anteriormente mencionados.

CONCLUSIONES

Al finalizar el presente estudio cinético del proceso de lixiviación con EDTA de minerales oxidados de cobre, permitió llegar a las siguientes conclusiones como se muestra a continuación:

- Se estudió la cinética del proceso de lixiviación con EDTA de minerales oxidados de cobre, de la zona de Taypitunga – Canas - Cusco.
- Se evaluó las variables, como la concentración del agente lixiviante EDTA y la temperatura del proceso de lixiviación, siendo la concentración la variable más influyente, ya que al incrementar la concentración del EDTA de 0.0397 mol a 0.1 mol aumenta el porcentaje de extracción de 43% y 45.14 % a 93% y 91.1%.
- Se determinó que el modelo cinético de Avrami, es el que representa y ajusta mejor los datos experimentales del proceso de lixiviación, definido por $ln\left(\frac{1}{1-x}\right) = 0.6461t^{0.3}$.
- Se determinó que el proceso de lixiviación está dado por dos etapas, la etapa I durante los 2 primeros minutos y la etapa II hasta concluir los 100 min restantes, presentando un comportamiento de curva tipo potencial, figurado por la ecuación $y = 0.7786X^{0.23865}$, con energías de activación de 64.66738 kJ/mol para la etapa I y 55.83588 kJ/mol para la etapa II, deduciendo que la segunda etapa es quien gobierna el proceso por Shrinking Core Model con control de reacción de superficie.

RECOMENDACIONES

- Se recomienda la implementación de equipos y mejora del laboratorio de hidrometalurgia y Análisis Químico de la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica, para este tipo de investigación tecnológica.
- Se sugiere la elección de un reactor automatizado para el proceso, así evitar sesgos de medición en la investigación.
- Estudiar el proceso de lixiviación y su respectivo comportamiento cinético a diferentes tamaños de partícula y para diferentes minerales.
- Realizar una comparación de consumo de reactivo EDTA frente al ácido sulfúrico, y, la recuperación de estos agentes lixiviantes para su posterior estudio de costos en una aplicación industrial.

REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA

- Aktaş, E., Demirkıran, N., Ekmekyapar, A., & Künkül, A. (2014). Leaching of malachite ore in ammonium sulfate solutions and producction of copper oxide. 12.
- Astucuri, V. (1984). Principios de hidrometalurgia y algunas aplicaciones (2 ed., Vol. 2). Lima: Impreso Lima.
- Avery, H. E. (2002). Cinetica quimica basica y mecanismos de reaccion. Madrid: Reverté S.A.
- Avrami, M. (1939). Kinetics of Phase Change. I General Theory. The Journal of Chemical Physics, 7(12), 1103–1112. https://doi.org/10.1063/1.1750380
- Baba, A. A., Ghosh, M. K., Pradhan, S. R., Rao, D. S., Baral, A., & Adekola, F. A. (2014).
 Characterization and kinetic study on ammonia leaching of complex copper ore.
 Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition), 24(5), 1587–1595. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63229-5
- Banks, D. A., & Yardley, B. W. D. (1992). Crush-leach analysis of fluid inclusions in small natural and synthetic samples. Geochimica et Cosmochimica Acta, 56(1), 245–248. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90129-7
- Bingöl, D., & Canbazoğlu, M. (2004). Cinética de disolución de malaquita en ácido sulfúrico. 72, 159–165.
- Bingöl, D., & Canbazoğlu, M. (2004). Dissolution kinetics of malachite in sulphuric acid. Hydrometallurgy, 72(1–2), 159–165. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2003.10.002
- Bingöl, D., Canbazoğlu, M., & Aydoğan, S. (2005). Dissolution kinetics of malachite in ammonia/ammonium carbonate leaching. Hydrometallurgy, 76(1–2), 55–62. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.09.006

- Bracamonte , D. G., Luna, D. S., & Jimenez, J. A. (2012). Graphing of courves of Complexometrics Valuations and Graph of Distribution Species of EDTA, Using the Approach of structured Programming. Entre ciencia e ingenieria.
- Brown, T. L., Lemay, E. H., Bursten, B. E., & Burdge, J. R. (2004). The central science chemistry solutions (Novena ed., Vol. 9). Mexico: Pearson Education.
- Bustamante, A. (2016). Lixiviación De Cobre Con Edta En Minerales Oxidados De Cobre De La Compañía Minera Tintaya Antapaccay. Universidad Nacional del Altiplano.
- Calla-Choque, D., & Lapidus, G. T. (2021). Jarosite dissolution kinetics in the presence of acidic thiourea and oxalate media. Hydrometallurgy, 200(September 2020), 105565. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105565
- Canal Cespedes, A. F. (2018). Simulacion del proceso de flotacion inversa de concentrados de minerales de Wolframio y Pirita. UNSA, 107.
- Carpio, D. A. (2019). Evaluación Cinética Del Proceso De Lixiviación De Evaluación Cinética Del Proceso De Lixiviación De Etilendiaminotetraacetato Disódico En Medio Básico. Repositorio UNSAA, 102.
- Cashman, D. P. (2020). Why the lower reported prevalence of asthma in patients diagnosed with COVID-19 validates repurposing EDTA solutions to prevent and manage treat COVID-19 disease. Medical Hypotheses, 144, 110027. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mehy.2020.110027

Castellan, G. W. (1987). Fisicoquimica (Segunda ed.). Maryland: Pearson.

Chang, R., & Goldsby, K. A. (2013). Chemistry (Undecima ed., Vol. 11). China: CTPS.

- Choi, E., & Kim, S. (2019). Surface pH buffering to promote degradation of mesoporous silica nanoparticles under a physiological condition. Journal of Colloid and Interface Science, 533, 463–470. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.08.088
- Chukiwanka, A. (2018). validación de un método analítico por espectroscopía de absorción atómica para la determinación de cobre, Molibdeno Y Hierro En Muestras Geológicas. Arequipa: UNSA.
- Cognis. (2010). Copper leaching: Training course material. Tucson, AZ, USA: Cognis Mining Chemicals Technology.
- Constable, P. D. (2014). Acid-Base Assessment: When and How To Apply the Henderson-Hasselbalch Equation and Strong Ion Difference Theory. Veterinary Clinics of North America: Food Animal Practice, 30(2), 295–316. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cvfa.2014.03.001
- Cui, H., Duhoranimana, E., Karangwa, E., Jia, C., & Zhang, X. (2018). Sodium sulfite pH-buffering effect for improved xylose-phenylalanine conversion to N-(1-deoxy-d-xylulos-1-yl)-phenylalanine during an aqueous Maillard reaction. Food Chemistry, 246, 442–447. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.12.020
- Dana, H. (1965). Manual de Mineralogia (Segunda ed.). Barcelona, España: Reverte S.A.
- Davenport, w. G., King, M., Schlesinger, M., & Biswas, A. K. (2000). Extractive Metallurgy Of Copper (Fourth ed., Vol. 4). EE.UU.: Pergamon.
- Ding, W., Huang, X., Zhang, W., Wu, F., & Li, J. (2019). Sulfite activation by a low-leaching silica-supported copper catalyst for oxidation of As(III) in water at circumneutral pH. Chemical Engineering Journal, 359, 1518–1526.
 https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.020

- Ekmekyapar, A., Demirkıran, N., Künkül, A., & Aktaş, E. (2015). Leaching Of Malachite Ore In Ammonium Sulfate Solutions And Production Of Copper Oxide. ICIC Express Letters, 32(11), 155–165. https://doi.org/10.24507/icicel.12.10.1071
- Faleiros, A. C., Rabelo, T. N., Thim, G. P., & Oliveira, M. A. S. (2000). Kinetics of phase change. Materials Research, 3(3), 51–60. https://doi.org/10.1590/s1516-14392000000300002
- Feng, D., & van Deventer, J. S. J. (2010). Thiosulphate leaching of gold in the presence of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA). Minerals Engineering, 23(2), 143–150. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.11.009
- Flashka, H. A. (1964). EDTA Titrations (Sexta ed.). New York: Headington Hill Hall .
- Fogler, S. H. (2008). Elementos de la ingenieria de las reacciones químicas (Cuarta ed.). Mexico: Pearson.
- Gary, D. C. (2009). Quimica Analitica (sexta ed.). Mexico: The McGraw-Hill.
- Gordon, M. H. (1997). Cinetica Quimica. Buffalo, New York: Reverté s.a.
- Gouda, A., Soavi, F., & Santato, C. (2020). Eumelanin electrodes in buffered aqueous media at different pH values. Electrochimica Acta, 347, 136250. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136250
- Guimarães, J. R. C., Rios, P. R., & Alves, A. L. M. (2019). An alternative to Avrami equation. Materials Research, 22(5), 1–8. https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0369
- Habashi, F. (1969). Principles of extractive metallurgy (Vol. 1). Montana College of Mineral Science and Technolog: CRC Press.

Harris, D. C. (2012). Analisis Quimico Cuantitativo / Daniel C. Harris. https://bibliotecavirtual.uis.edu.co/login?url=http://search.ebscohost.com/login.aspx?dire ct=true&db=cat00066a&AN=BUIS.10-147319&lang=es&site=eds-live

- Hart, R. J. (2000). Ethylenediaminetetraacetic Acid and Related Chelating Agents. Massachusetts 02173, U. S. (d. g.). . doi:https://doi.org/10.1002/14356007.a10_095
- Herrera, H. C. (2019). "Estudio cinético de la lixiviacion del cobre a partir de la malaquita mediante soluciones diluidas de ácido cítrico". Escuela De Posgrado Unidad De Posgrado De La Facultad De Ingenieria De Procesos - UNSA.
- Hong Yong, S. M., & Wadsworth, E. (1992). Cinética de los Procesos de la Metalurgia Extractiva. Mexico: Trillas.
- Housecroft, C. E., & Sharpe, A. G. (2005). Inorganic Chemistry (Segunda ed., Vol. 2). Edimburgh Gate, England: Pearson.
- Huheey, J. E., Keiter, E. A., & Keiter, R. L. (1993). Inorganic Chemistry, Principles of structures and Reactivity (Fourth ed., Vol. 4). United Estates: Harper Collins College Publishers.
- Izquierdo, J. F., Cunill, F., Tejero, J., Iborra, M., & Fité, C. (2004). Cinetica de las reacciones Quimicas. Barcelona: Edicions de la Universitat De Barcelona.
- Jarošíková, A., Ettler, V., Mihaljevič, M., Kříbek, B., & Mapani, B. (2017). The pH-dependent leaching behavior of slags from various stages of a copper smelting process:
 Environmental implications. Journal of Environmental Management, 187, 178–186.
 https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.11.037

- Ke, J. J., Yue, L. D., & Liu, W. D. (1986). Kinetics of dissolution of synthetic scheelite by an alkaline EDTA leach solution. Hydrometallurgy, 16(3), 325–334. https://doi.org/10.1016/0304-386X(86)90007-1
- Khanna, Y. P., & Taylor, T. J. (1988). Comments and recommendations on the use of the Avrami equation for physico-chemical kinetics. Polymer Engineering & Science, 28(16), 1042–1045. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pen.760281605
- Konishi, Katoh &, A. (2012). Lixiviación de cobre de Covellita natural en soluciones alcalinas de Na4EDTA.
- Kumar, A. (2014). Coordination Chemistry (cuarta ed., Vol. 4). Nueva Delhi, India: Aaryush Educations. doi:University of Delhi
- Landaverde, M. (2011). Investigacion De La Demanda Comercial Y Calidad Fisicoquimica Del Bicarbonato De Sodio. Universidad de el Salvador.
- Larst, S. W. (1989). Analisis de varianza (ANOVA). El Sevier, 259-272.
- Lazo, M. (2019). Análisis del método de muestreo de detritos de los taladros para voladura y control de envío de mineral en la Mina Justa, San Juan de Marcona - Nasca - Ica . Lima: Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- Lee, J. D. (1991). Concise inorganic chemistry. JAPAN: Chapman & Hall Japan. Thomson Publishing Japan, Hirakaw~cho .

Levenspiel, O. (1962). Engineering flow and heat exchange. Oregon EEUU: Reverté.

- Levenspiel, O. (2004). Ingenieria de las reacciones quimicas. (tercera ed.). Mexico: Limusa Wiley. doi:https://doi.org/10.1007/978-1-4899-7454-9
- Liu, Z. X., Yin, Z. L., Hu, H. P., & Chen, Q. Y. (2012). Dissolution kinetics of malachite in ammonia/ammonium sulphate solution. Journal of Central South University of

Technology (English Edition), 19(4), 903–910. https://doi.org/10.1007/s11771-012-1091-5

- Llorens, S. R. (2005). Metalurgia de crisol: la obtención de cobre en la prehistoria de la Península Ibérica. revista de la Sociedad Española para la Defensa del Patrimonio Geológico y Minero, 87-94.
- Logan, S. R. (2000). Fundamental of Chemical Kinetics (Vol. 2). (U. o. Ulster, Ed.) Madrid: Addison Wesley.
- Montgomery, D. C. (2004). Diseño y Analisis de Experimentos. Mexico: Universidad Estatal De Arizona.
- Murr, L. (1980). Theory and practice of copper sulfide leaching in dumps and in-situ. Minerals Science and Engineering. New York.
- Novic, A., O'Brien, D. K., Hawker, D., Lewis, S., & Mueller, J. (2017). Monitoreo de concentraciones y cargas de herbicidas durante un evento de inundación: una comparación del muestreo aleatorio con el muestreo pasivo. Ciencia y tecnología ambientales.
- Pearson, R. G. (1967). Chemistry in Britain. 3, 103.

Petruk, W. (2000). Applied Mineralogy In The Mining Industry. (L. o.-i.-P. Data, Ed.) Ottawa, Ontario, Canada: El Sevier - Oxford. Obtenido de https://www.elsevier.com/books/applied-mineralogy-in-the-mining-industry/petruk/978-0-444-50077-9

Pribil, R. (1972). Analytical Applications of EDTA and Related compounds (First ed., Vol. 2). Australia: Library of Congress Catalog Card.

- Rathika, R., Srinivasan, P., Alkahtani, J., Al-Humaid, L. A., Alwahibi, M. S., Mythili, R., & Selvankumar, T. (2021). Influence of biochar and EDTA on enhanced phytoremediation of lead contaminated soil by Brassica juncea. Chemosphere, 271, 129513. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129513
- Romero, A. A., & Flores, S. L. (2010). La influencia de la velocidad de agitación en la lixiviación dinámica de minerales alterados. Instituto de Investigaciones FIGMMG.
- Romero, A., Flores, S., & Arevalo, W. (2010). Analisis granulometrico para la produccion industrial del cobre a partir de la calcopirita. UNMSM.
- Romero, H., Guerrero, R., & Mora, M. (2020). Effect of the speed of the agitation on the kinetics of the leaching with thiourea of gold-floated minerals. Universidad tecnica de Machala. doi:http://dx.doi.org/10.14482/inde.38.1.531.3
- Sancho , J., Verdeja, L. F., & Ballester, A. (2000). Metalurgia Extractiva (Vol. Volumen II). madrid, España: Editorial Síntesis, S.A.
- Scheffel, R. (2002). Copper Heap leach design and practice. In A. L. Mular, D. N. Halbe& D. J. Barratt(Eds), Mineral processing plant design, practice, and control. (Vol. 2). Lttleton.
- Schlesinger, M. E., King, M. J., Davenport, W. G., & Sole, K. C. (2011). Extractive Metallurgy Of Copper (5 ed., Vol. 5). (U. o.–R. Arizona, Ed.) Oxford, EEUU: El sevier LTD.
 Obtenido de https://www.elsevier.com/books/extractive-metallurgy-of-copper
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, J. F., & Crouch, S. R. (2008). Fundamentos de Quimica Analitica. Thomson.

Smith, J. M. (1991). Chemical ingeneering kinetics (sexta ed.). Tlalplan: Continental.

Smith, J. M. (1991). Ingenieria De la Cinética Quimica (Sexta ed.). Mexico: McGRAW-HILL.

Smith, R. M., & Martell, A. E. (1987). Critical stability constants, enthalpies and entropies for the formation of metal complexes of aminopolycarboxylic acids and carboxylic acids.
Science of the Total Environment, The, 64(1–2), 125–147. https://doi.org/10.1016/0048-9697(87)90127-6

Sosa, P. (2015). El largo y sinuoso camino de la Química. 263–266.

- Tamura, H., Ito, N., Kitano, M., & Takasaki, S. (2001). A kinetic model of the dissolution of copper(II) oxide in EDTA solutions considering the coupling of metal and oxide ion transfer. Corrosion Science, 43(9), 1675–1691. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00171-2
- Teran, J., & Leon , K. (2018). Influencia de la concentracion de etilendiaminatetraacetato de sodio y tiempo de residencia sobre la recuperacion de cobre mineral tipo oxido, Salpo, La libertad. UPN.
- Thomas, P., Rumjit, N. P., Lai, C. W., & Bin Johan, M. R. (2021). EDTA functionalised cocoa pod carbon encapsulated SPIONs via green synthesis route to ameliorate textile dyes -Kinetics, isotherms, central composite design and artificial neural network. Sustainable Chemistry and Pharmacy, 19, 100349.

https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100349

- Vargas, M., & Cruz, V. (2004). Diagrama de Pourbaix y el efecto de la actividad, para sistemas M-H2O. Sociedad Mexicana de Electroquímica.
- Vega, J. (2015). Comminucion de minerales . Redalyc, 128-179.
- Vignes, A. (2011). Extractive Metallurgy I. London UK: FSC.
- Vinichuk, M., Bergman, R., Sundell-Bergman, S., & Rosén, K. (2021). Response of spring wheat and potato to foliar application of Zn, Mn and EDTA fertilizers on 137Cs uptake.

Journal of Environmental Radioactivity, 227, 106466. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106466

- Wang, X., Ma, L., Wu, J., Xiao, Y., Tao, J., & Liu, X. (2020). Effective bioleaching of lowgrade copper ores: Insights from microbial cross experiments. Bioresource Technology, 308, 123273. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123273
- Wang, Z., Wu, S., & He, Z. (2019). Production of electricity and water in an osmotic microbial fuel cell by using EDTA-Na2 as a recoverable draw solute. Science of The Total Environment, 677, 382–389.
 https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.319
- Zhang, K., Dai, Z., Zhang, W., Gao, Q., Dai, Y., Xia, F., & Zhang, X. (2021). EDTA-based adsorbents for the removal of metal ions in wastewater. Coordination Chemistry Reviews, 434, 213809. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213809

ANEXOS

ANEXO 1. MATRIZ DE CONSISTENCIA

ESTUDIO CINÉTICO DEL	PROCESO DE LIXIVIACIÓN CON EI	DTA DE MINERALES OXIDADOS DE C	OBRE PROVENIENTE	DE LA ZONA DE	
	ΤΑΥΡΙΤ	UNGA, CANAS, CUSCO.			
PLANTEAMIETO DE	OBJETIVOS	HIPOTESIS	VARIABLES	METODOLOG	IA
PROBLEMA					
Problema general:	Objetivo General:	HG: Sí, es viable estudiar la	DEPENDIENTE	Тіро	de
¿Es viable estudiar la cinética	Estudiar la cinética del proceso	cinética del proceso de lixiviación			
del proceso de lixiviación con	de lixiviación con EDTA de	con EDTA de minerales oxidados	 Porcentaje de 	investigación.	
EDTA de minerales oxidados	minerales oxidados de cobre,	de cobre, de la zona de	extracción.		
de cobre, de la zona de	de la zona de Taypitunga –	Taypitunga – Canas - Cusco.		Tecnológico)
Taypitunga – Canas - Cusco?	Canas - Cusco.				
				cuantitativo	
,	,			Nival	da
ESPECÍFICOS	ESPECÍFICOS	ESPECÍFICOS	INDEPENDIENTE	NIVEI	ae
PF1 : ¿Cuáles son las variables	OF1 [.] Evaluar las variables [.]	H1: Al incrementar la	• Temperatura	investigación.	
influventes en la cinética del	concentración del EDTA v	concentración del EDTA y la	 Concentración 		
proceso de lixiviación con	temperatura para el proceso	temperatura, mayor velocidad de	de EDTA	Correlacional	у
EDTA de minerales oxidados	de lixiviación con EDTA de	extracción de cobre de la zona de			
de cobre, de la zona de	minerales oxidados de cobre,	Taypitunga – Canas - Cusco.		descriptivo.	
Taypitunga – Canas - Cusco?	de la zona de Taypitunga –	H2: El modelo cinético de Avrami			
PE2: ¿Es posible determinar	Canas - Cusco.	es el más próximo a representar		Diseño	
un modelo cinético que	OE2: Determinar el modelo	el proceso de lixiviación con		experimental.	
represente el	cinético que represente el	EDTA de minerales oxidados de		Central compue	esto.
comportamiento del proceso	comportamiento del proceso	cobre, de la zona de Taypitunga –			
de lixiviación con EDTA de	de lixiviación con EDTA de los	Canas - Cusco.			
minerales oxidados de cobre,	minerales oxidados de cobre,				
de la zona de Taypitunga –	de la zona de Taypitunga –				
Canas - Cusco?	Canas - Cusco.				

ANEXO 2. OPERACIONALIZACIÓN DE VARIABLES

VARIABLE NOMINAL	DEFINICION DE LAS VARIABLES	DEFINICION OPERACIONAL	INDICADOR	UNIDAD	INSTRUMENTO DE MEDICION
% De extracción	Disolución del metal de interés	Cantidad del elemento de interés que se disuelve por acción del reactivó tiosulfato de sodio	Gramo/tonelada	%	Espectrofotómetro
Temperatura	Energía interna de un sistema termodinámico	Magnitud de calor medible en el proceso de lixiviación Permite pasar el	Grados kelvin	Kelvin	Termómetro
Concentración de EDTA	Porcentaje de solución lixiviante en la solución	Elemento valioso de un estado nativo a un estado iónico	Gramo de reactivo/kg de mineral	ppm	Titulación
Ph	Indicador del grado de alcalinidad o acidez de un medio acuoso.	Es la determinación experimental del pH del medio en el cual se trabaja.	Cantidad de oxidrilos que se encuentran en el medio acuoso		Ph-metro
Tamaño de partícula.	Análisis de tamaño de mineral	Es el tamaño que se adecua a los diferentes procesos de extracción, que tiene una variación de pulg a micrones	Tamaño	um	Tamices
Velocidad de agitación	Grado de rotación circular continua de hélices o paletas planas	Permite incrementar el área de contacto entre la superficie y la solución lixiviante.	Cantidad de oxidrilos que se encuentran en el medio acuoso	rpm	Velocimetro

COD.	T (min)	Absorbancia	Conc. M/L	Conc. g/L	% extracc.	COD.	T (min)	Absorbancia	Conc. M/L	Conc. g/L	% extracc.
F100	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	F103	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
F100	2.0000	0.1620	0.0307	1.9511	31.5210	F103	2.0000	0.3300	0.0625	3.9745	64.2095
F100	4.0000	0.1780	0.0337	2.1438	34.6342	F103	4.0000	0.3340	0.0633	4.0226	64.9878
F100	8.0000	0.2000	0.0379	2.4088	38.9148	F103	8.0000	0.3680	0.0697	4.4321	71.6033
F100	15.0000	0.2001	0.0379	2.4100	38.9343	F103	15.0000	0.3680	0.0697	4.4321	71.6033
F100	30.0000	0.2022	0.0383	2.4353	39.3429	F103	30.0000	0.4220	0.0800	5.0825	82.1103
F100	45.0000	0.2120	0.0402	2.5533	41.2497	F103	45.0000	0.4300	0.0815	5.1788	83.6669
F100	60.0000	0.2280	0.0432	2.7460	44.3629	F103	60.0000	0.4520	0.0857	5.4438	87.9475
F100	80.0000	0.2380	0.0451	2.8664	46.3087	F103	80.0000	0.4780	0.0906	5.7569	93.0065
F100	100.0000	0.2420	0.0459	2.9146	47.0869	F103	100.0000	0.4790	0.0908	5.7690	93.2010
F102	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	F105	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
F102	2.0000	0.2060	0.0390	2.4810	40.0823	F105	2.0000	0.3260	0.0618	3.9263	63.4312
F102	4.0000	0.2760	0.0523	3.3241	53.7025	F105	4.0000	0.3320	0.0629	3.9985	64.5986
F102	8.0000	0.2840	0.0538	3.4204	55.2591	F105	8.0000	0.3940	0.0747	4.7453	76.6622
F102	15.0000	0.2980	0.0565	3.5891	57.9831	F105	15.0000	0.3960	0.0751	4.7693	77.0514
F102	30.0000	0.3440	0.0652	4.1431	66.9335	F105	30.0000	0.4040	0.0766	4.8657	78.6080
F102	45.0000	0.3520	0.0667	4.2394	68.4901	F105	45.0000	0.4110	0.0779	4.9500	79.9700
F102	60.0000	0.3820	0.0724	4.6007	74.3273	F105	60.0000	0.4480	0.0849	5.3956	87.1692
F102	80.0000	0.3980	0.0754	4.7934	77.4405	F105	80.0000	0.4490	0.0851	5.4077	87.3638
F102	100.0000	0.4000	0.0758	4.8175	77.8297	F105	100.0000	0.4500	0.0853	5.4197	87.5584
F107	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	F104	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
F107	2.0000	0.2560	0.0485	3.0832	49.8110	F104	2.0000	0.1880	0.0356	2.2642	36.5799
F107	4.0000	0.2940	0.0557	3.5409	57.2048	F104	4.0000	0.1940	0.0368	2.3365	37.7474
F107	8.0000	0.3280	0.0622	3.9504	63.8203	F104	8.0000	0.2500	0.0474	3.0110	48.6435
F107	15.0000	0.3500	0.0663	4.2153	68.1010	F104	15.0000	0.2830	0.0536	3.4084	55.0645
F107	30.0000	0.3980	0.0754	4.7934	77.4405	F104	30.0000	0.2860	0.0542	3.4445	55.6482
F107	45.0000	0.4160	0.0788	5.0102	80.9429	F104	45.0000	0.2880	0.0546	3.4686	56.0374
F107	60.0000	0.4380	0.0830	5.2752	85.2235	F104	60.0000	0.2880	0.0546	3.4686	56.0374
F107	80.0000	0.4520	0.0857	5.4438	87.9475	F104	80.0000	0.3170	0.0601	3.8179	61.6800
F107	100.0000	0.4600	0.0872	5.5401	89.5041	F104	100.0000	0.3230	0.0612	3.8901	62.8475

ANEXO 3. RESULTADOS DE LIXIVIACIÓN

ANEXO 4. GESTOR BILBIOGRAFICO MENDELEY

Mendeley Desktop File Edit View Tools Help											-	đ	×
Add Folders Sync	⑦ Help							C	入 ▼ Search			franklin	2
My Library	*		All D)ocu	ments Edit Settings 💥								
All Documents				_					~				
🕒 Recently Added		×	•	E	Authors	Title	Yea	r Published In	Added	^	Details Notes Contents		
Recently Read		☆	٠		Wang, Xingjie; Ma, Liyuan; Wu, Jiangjun; Xiao, Yunhua;	Effective bioleaching of low-grade copper ores from microbial cross experiments	: Insights 2020	Bioresource Technology	Ago. 26				
Y Favorites		☆	•		Banks, D A; Yardley, B W D	Crush-leach analysis of fluid inclusions in small synthetic samples	natural and 1992	Geochimica et Cosmochimica A	Ago. 18				
& My Publications		☆	•		Khanna, Y P; Taylor, T J	Comments and recommendations on the use o equation for physico-chemical kinetics	f the Avrami 1988	Polymer Engineering \&	Abr. 24				
Unsorted Insorted Interpretation		☆	•	A	Faleiros, A.C.; Rabelo, T.N.; Thim, G.P.; Oliveira, M.A.S.	Kinetics of phase change	2000	Materials Research	Abr. 23				
Articulos para leer en español Citas articulos amrco teorico		☆	•		Avrami, Melvin	Kinetics of Phase Change. I General Theory	1939	The Journal of Chemical Physics	Abr. 23				
Litas libro		☆	•	A	Guimarães, José Roberto Costa; Rios, Paulo Rangel;	An alternative to Avrami equation	2019	Materials Research	Abr. 23				
citas planteamiento de problema citas resultados	~	☆	•	A	Calla-Choque, D.; Lapidus, G. T.	Jarosite dissolution kinetics in the presence of thiourea and oxalate media	acidic 2021	Hydrometallurgy	Abr. 23				
Filter by Authors	• ^	☆	•	A	Liu, Zhi Xiong; Yin, Zhou Lan; Hu, Hui Ping: Chen, Oi Yuan	Dissolution kinetics of malachite in ammonia/am sulphate solution	nmonium 2012	Journal of Central South Universit	Abr. 12			lo cto d	
All Adekola, F A		☆	•	A	Smith, Robert M.; Martell, Arthur E.	Critical stability constants, enthalpies and entr formation of metal complexes of aminopolycarl	opies for the 1987 boxylic acid	Science of the Total Environme	Abr. 8			lected	
Adekola, F. A. Agacayak, Tevfik		☆	•	<u> </u>	Konishi, Katoh &, Asai	Lixiviación de cobre de Covellita natural en soli alcalinas de Na4EDTA	uciones 2012		Abr. 5				
Aktaş, E Al-Humaid, L A		☆	•	4	Harris, DANIEL C	ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO / Daniel C	. Harris. 2012		Mar. 29				
Alkahtani, Jawaher Alves, André Luiz Moraes		☆	•		Ekmekyapar, A; Demirkıran, N; Künkül, A; Aktaş, E	LEACHING OF MALACHITE ORE IN AMMONIUN SOLUTIONS AND PRODUCTION OF COPPER O	4 SULFATE 2015 XIDE	ICIC Express Letters	Mar. 24				
Alwahibi, Mona S Aplicada, Informática		☆	•	~	Edta, De Especies; De, Enfoque; Bracamonte, D G;	Complejométricas y Diagrama de Distribución G Curves of Complexometrics Valuations and Gra	Graphing of 2012 aph of Distri		Mar. 24				
Arias, v Avrami, Melvin Avdoňan, S.		$\overrightarrow{\omega}$	•		Sosa, Plinio	El largo y sinuoso camino de la Química	2015		Mar. 24				
Baba, A A Baba, A. A.		☆	•	A	Liu, Zhi Xiong; Yin, Zhou Lan; Hu, Hui Ping; Chen, Qi Yuan	Dissolution kinetics of malachite in ammonia/am sulphate solution	nmonium 2012	Journal of Central South Universit	Mar. 24				
Banks. D A <	>	$\dot{\omega}$	•		Constable, Peter D	Acid-Base Assessment: When and How To App	bly the 2014	Veterinary Clinics	Mar. 15	v			
T						0% × Retrieving groups							

ANEXO 5. SOTWARE ESTADISTICO DESIGN - EXPERT 11



ANEXO 6. EXTENCIO DE EXCEL - SOLVER

Archiv	D	Inicio	Ins	ertar Dis	posición	de página	Fórmulas	Datos	Revisar	Vista	Program	nador Ayı	uda	Q (0	Qué dese	a hacer?					5	合 Com	partir
25		*		fx																			
4	A	1	в	c	D	E	F	G	н	T	1	K	L	N	1	N	0	Р	Q	R	1	s	1
								. (0.)		1. <u>1-1</u>								-					
	_							• 1/3 ln	(1-a) - 1-a	(1-a) x = 0	kt					Títu	ilo del gi	ráfico		-			
-														1		-	P.	-	-				
t (mi	n)	% ext	traccion	x			x n	n	mm	error				0.8									
		D	0	0			0	0	0 0	0		0		0.7									
		2 64.2	2094764	0.64209476			0.36196666	0.0118	0.0118	-1.71E-07		0.2801281		0.6	-		14		-				-
		4 64.9	9877731	0.64987773			0.46687372	0.0236	0.0236	3.8164E-12		0.18300401		0.5									
)		8 71.6	5032949	0.71603295			0.58391159	0.0472	0.0472	-2.012E-11		0.13212136		0.4									
	1	5 71.6	5032949	0.71603295			0.69257018	0.0885	0.0885	2.7755E-12		0.02346277		0.5									-
	3	0 82.1	1103001	0.821103	_	-	0.80292172	0.177	0.177	2.7755E-11		0.01818128		0.1									
	4	5 83.6	5668935	0.83666894			0.85770689	0.2655	0.2655	-5.551E-12		-0.021038		0									_
	6	0 87.9	9475253	0.87947525		-	0.89081295	0.354	0.354	-1.11E-11		-0.0113377		D	20	40	50	80	100	120			_
	8	93.0	0064537	0.93006454			0.918/3326	0.4/2	0.472	0		0.01133128						×					
	10	0 93.4	2010279	0.93201028			0.936/9/41	0.59	0.59	3.3306E-11	_	-0.004/8/1											
										-1 ///95-11/						1	Y						
		x		v		-		1	itulo del gra	afico		-	07										
5		~	0	0			0.3						0.7										
1			2	0.06596259			0.75						0.6					y = 0.0059x					
			4	0.06899393			0.25						0.5					R = 0.9642	-				
Ĩ			8	0.10176976			0,2						0.5				1	and and a state of the state of					
1			15	0.10176976			1						0.4				and a state of the						
			30	0.20108175			0.15						0.3										
			45	0.22541525			0.1						9.3			and the second s							
			60	0.31915399		i							0.2					-					
			80	0.54044618			0.05																
1			100	0.55397707			•						0.1										
6							0 0	0 4	0 60	80	100	120	0	1				77	_				
							-0.05	-		1	1		0	20	0 4	40	60	80 1	00 120				
1			_			1														-			
		1.	Louga auto	can I was	tion 1		1	11			1 meres			I.I.I				-	-			_	

ANEXO 7 y 8. RESULTADOS DE LABORATORIOS (PUCP Y BIZALAB)



Pages 1 de 2

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA

ANEXO 9 y 10. RESULTADOS DE LABORATORIOS (BIZALAB Y ACTLABS)

DIZAL ada.		NFORME DE ENSAYO
BLALODI		P21-325
LANDRATORY DE MYDETICADON Y MERINGGERARIA LA ACTIVIDAD MERINA E INDANTINAL	A SOLICITUD DE:	ESPECIALISTAS EN MINERIA Y CONSTRUCCION SA
	POR CUENTA DE:	ESPECIALISTAS EN MINERIA Y CONSTRUCCION SA
	ASUNTO:	Analisis Químico
	CONTACTO:	JHOAN LAZARO
	TIPO DE MJESTRA(S):	Pulpas
INFORME DE ENSAVO	CANTIDAD DE MUESTRA(S):	1
INFORME DE ENSATO	CONDICIONES DE RECEPCION:	En bolsa de plástico
	FECHA DE RECEPCIÓN:	Lunes, 21 de Junio de 2021
	FECHA DE REPORTE	Viernes, 25 de Junio de 2021
NÁLISIS MINERALÓGICO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X	INSTRUCCIONES DE ENSAYO	Code ME4-Cu Cobre por Digestion Total
DE DOS MUESTRAS		Code VH-ME-ICP2 Analisis por ICP-OEB Agua Regia
	TOTAL DE PAGINAS: 11 (Induida esta)	
Para	Los resultados corresponden al ensayo soliv recibida (s)	citado en la (s) muestra (s)
EMCO S.A.C	Los endayos se realizaron en : ACTLABS SKYLINE PERU SAC, Calle Martin de Marua Nº 170-174 Urb. Maranga-San Mozel, Lima - Peru	
General: Erika Gabriel		Here Vertrailed Case
		Jefe de Laboratorio
rimera Información 14-Jul-2021		ACTLABS SKYLINE PERU SAC
Responsabilidad: Los resultados de los entrayos pertenecen solo a las muestras ensayadas y no deben como una certificación de conformidad con Normas del Producto a como certificado del Elsterna de entidad que lo produce.		
		and a second
	by principal is prepared in rules with	I DEVECTION DIVISION AND AND AND AND AND AND AND AND AND AN

ANEXO 11 Y 12. HERRAMIENTAS DE GESTIÓN (PETS Y PETAR)

		SSOM	A		Lindigo: bi	an-silar on-u/r
Armuna Aliad del Custo	PETAR T	RABAJO	EN CALIEN	ITE	Pecha	12/03/2021
	1.202.80	and the second			Phy	gima: 1 de 1
HA:		NŬ	MERO:			
EA:		LUK	SAR:			
RA INICIO:	10.00	HO	RA FINAL:			_
and the second s	1. DESCR	RIPCIÓN DEL	TRABAJO :			
Se denomina mabaja en calien	te si generera llama abier	Ta, Esquitras	Incandescenti	es superficies	callennes o punti	os de reminion
		V PARTICIP	ANTES DEL TR	ABAID		
1	at the other black	T Partical A	ANTES DEL TH		FIRMA DE	FIRMA DE
NOMBRES Y APEL	IDOS	OCUPAC	ION	N° DNI	INICIO	TÉRMINO
				1222	10000	
				12 2 2 2		1
				1.	(h	1
				.1 2		50 m - 10
				1. 200 201	1	10000
	3. EQUIPO DE PRO	TECCIÓN PE	RSONAL REQU	JERIDO		
Casco con barbique	0	ALC: NO	Botas y/o	zapatos de seg	uridad	
Lentes de seguridad		-4.5	Ropa de ci	uero o recubrir	niento ignifugo	
Guantes de cuero co	an caña larga	- 1 X	Caretas, y	lentes de solda	SF.	
Respirador con filtro	para humos metálicos		Gorra de o	ouero tipo mon	a	
Protector auditivo		1.1	Arnés y lin	ica de anciaje (esistente al fueg	D
Se entificò que toda mác Se entificò que toda mác línea a tierra? Se monitoreó la atmósfe deficienda o exceso de os Ze verificó que los mater líquidos inflamables, trapa encuentrea dentro de un trabajo, hayan sido retirar Se requiere colocar man para los combustibles no (11) m.2	upo para trabago en calier una de soldadura cuente ra? no gases inflamables, igeno. (0%LEL) iales combustibles, entre s, restos de aceite, etc. q radio de once (11) m. del do? tas, biombos u otros sepa removibles dentro de los o	ellos	Astronomic and a stronomic and a stronomi	sieron o separa aarticulas calier ulpos cerrados do los liquidos uenta con un e erifica la ausen 30 minutos de o caliente? onocimientos b	ron ductos o faj- tes a lugares ale cilindros, tanqu o vapores inflam quipo contra inci más cercana? cia de partes cali spués de haber 1 ásicos de primer	amientos) as que puedan ejados? ies y otros. Se nables? endio y conoce ientes antes, erminado el ros auxilios:
			quemadur	ras?	1.000	
	5. HERRAMIE	INTA, EQUIP	OS Y MATERIA	AL.		
	5. HERRAMIE 6. PROC	EDIMIENTO	OS Y MATERIA	AL		
AUTORIZACIÓN Y SUPERV Supervis	sión or de Trabajo		Jefe	de Area don	de se realiza e	el Trabajo
Nombre			-	2		



1. OBJETIVO

Establecer orientación y Mantener los lugares de trabajos limpios y ordenados con el fin de conseguir un mejor aprovechamiento del espacio, una mejora en la eficacia y seguridad del trabajo y en general, un entorno más cómodo y agradable.

ALCANCE

Es aplicable a todo el personal, estudiante en el laboratorio de ingenieria quimica en la Universidad Nacional de San ANtrio Abad del Cusco..

REFERENCIAS LEGALES Y OTRAS NORMAS

- 3.1. DS Nº. 024: 2016 EM: Reglamento de Seguridad y Salud Ocupacional en Minería
- 3.2. D.S. 023-2017- EM: Modificatoria del Reglamento de Seguridad y Salud Ocupacional en Minera
- Ley General de Seguridad y Salud en el Trabajo Ley 29783, su Reglamento DS 005:2012-TR y Modificatorias.
- 3.4. Otras Normas Legales y Reglamentarias aplicables a las actividades, identificadas en la Matriz de Requisitos Legales y Otros Requisitos Legales de la UNSAAC.
- 3.5. Estándares Corporativos de Seguridad y Salud Ocupacional.
- 3.6. Estándares Corporativos de Gestión Ambiental.
- 3.7. Visión, Misión, Valores, Políticas, Reglamentos, Códigos de Ética y otros lineamientos de la UNSAAC

3.8. PLA-SR-SIG-03 Plan de Vigilancia, prevención y control de covid-19 en el trabajo-Ingeniería Metalurgica

- 3.9. R.M-No.128-2020 MINEN/DM: Protocolo Sanitario para la implementación de medidas de prevención y respuesta frente al COUID-19 en las actividades del Subsector Mineria, el Subsector Hidrocarburos y Subsector Electricidad.
- 3.10. R.M.No.239-2020 MINSA: Lineamientos para a vigilancia de la salud de los trabajadores con riesgo de exposición a COVID-19.
- R.M.No.265-2020 MINSA: Modificatoria de Lineamientos para la vigilancia de la salud de trabajadores con riesgo de exposición a COVID-19.
- 3.12. RM 283-2020 MINSA: Modificatoria Lineamientos para la Vigilancia, Prevención y Control de la Salud de los Trabajadores con Riesgo del Exposición a COVID-19.
- 3.13. RM 448-2020 MINSA: Modificatoria Lineamientos para la Vigilancia, Prevención y Control de la Salud de los Trabajadores con Riesgo del Exposición a COVID-19.
- 3.14. RM 972-2020: Modificatoria Lineamientos para la Vigilancia, Prevención y Control de la Salud de los Trabajadores con Riesgo del Exposición a COVID-19.
- 3.15. ISO 45001:2018: Sistema de Gestión de Seguridad y Salud en el Trabajo, punto 8.1 Planificación y control operacional.

4. DEFINICIONES Y ABREVIATURAS

 Frente de Trabajo: Lugar específico donde se desarrolla una o más actividades, controladas por un responsable.

4.2. Equipo: cualquier máquina, aparato, instrumento o instalación utilizado en el trabajo.

Elaborado por: RESIDENTE DE OBRA	Nevtsado por: INGENIERO SSOMA	Aprobedo por:
Fecha: 25/11/2020	Fechs: 30/11/2020	Fecha: 22/01/2021

Las versiones impresas son copias no controladas. Asegurarse de que sea la última versión
ANEXO 13 y 14. HERRAMINETAS DE GESTION (IPERC Y OT)

			SSOMA		College BEALEDOALD	12	1.1	OPERACIONE	S	Dodgo: B&R-BIG-FOR-10	
Berner Marriel Cam-	OENTPICACIÓ	IPE IN DE PELIGROS, EVALUAC	NC CONTINUO IÓN DE RIESGOS Y DETERMINACIÓN D	CONTROLES	Autor 2010010	(N 100	erstalaut Finances de San-	and and a second of	1000	Version: 02	
	-				-	Antonio Alinet dal Canas		ORDEN DE TRABAJO		Fenha: 21/04/2021	
	HALL A	BATHLOT	CTALDIALIUM DE RIESOUS	LABOR / LUGAR :		-			Q *	Página: 1 de 1	
DATUS DE LUS TRADALADORES PARTICIPANTES	OF IN ACTIVIDAD	Datasetter A	- 11	INVID:	IONA:	AREA			HORA INICIAL	¢.	
	1	b	9 22 29 1	FEDHA:	NDEA:	LUGAR			HORA FINAL	1	
-		Shur S.	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	D D Activitied Rationana	CI ADALIDADA	ECCUA			TURNO		
		Nie	6	1 2) Activitization No. Nationarias		FEGRA			TORNO	ь	
		Mean Mg.	Massian	4 Decs.	-	TRABAJO	AREALIZAR				
		Ange in careton	Press Fel. 121 Art 1	DESCRIPCION OF LA ACTIVIC	IAD:	1					
Stages in Separate	-	Englis same	ineral de la maral de la Compañía de	-	-	PLANIFIC	ACIÓN DEL TRABA	: 01			
Torget de label inne jancieres in		-				1. Es un Ti	rabajo Rutinario?			SI NO	
		Seterac Separated [] Land Candidae: Normal [] Anor	Companyate []	-		2. Requier	e un Análisis de Trab	ajo Seguro (ATS)?		SI NO	
70,010		tings the		DATROLES	Even	3. Requier	e un Permiso Escrito	de Alto Riesgo (PETAR)?		SI NO	
Trante Parene DAMART	South Public	E PASAR7 Neder Barch	FUENTE L'Immander Sa	PUEDO HACERO antesciare (Control più Imperiorano dana stat Communicationalitza	Marg Made	 Realizar 	el Llenado del Form	ato IPERC en el frente y/o lugar d	e trabajo,		
Desetta of Roycest, Process, Service	Million Laterations, Ambas del Company Administrations, Ambas del Company Administrations, Ambas del Company Administrations, Ambas del Million Laterative del Protection Ambas Personales					5. Orden y Limpieza realizar antes, durante, y después del Proceso.					
						6. Eliminar	las Condiciones Sub	estandar de riesgo bajo identifica	dos, antes de contir	iuar la taréa. 🔛	
	-					7. Si no ha	y condiciones segura	is para trabajar, no hacer nada y	comunicar al superv	isor.	
					- 1111	8					
						9					
						10. Proced	imiento o Instruccion	es a Seguir:			
					1.4.5	_					
		1111				1					
						(s. 2011)					
						-					
-	_					3					
	1	1111				10.000					
	-					-					
						_					
	1					10					
	-						TRAE	AJADOR	INGENIER	O / SUPERVISOR	
DIENCA PARA CONTROLAR EL FELIDRO Y REDI	CR IS RIDGO					÷	NOMBRES	FIRMA	NO	ABRE Y FIRMA:	
Santauton.						-	THE MERICE O		-		
Composide Ingenetia Seffattación, Alertas y/o Compose Administrativ 1980	95.					-					
IT DO DE LOS SUPERVISIONES QUE VERIER AN LA	RECUCIÓN SEBURA D	E LA TARDA									
HORA ARE	LIGOS Y NOMBRES O	EL SUPERVISOR	FIRMA	RECOMENDACIÓN (SI hay acto RECOMENDACIÓN (SI hay	o postador sub extinitar()/ v stro que mejorart	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·					
						1					
			-								
			+ +						-		
						-			-		

ANEXO 15 y 16. HERRAMINETAS DE GESTION (IPERC Y PETAR EN EL DESARROLLO EXPERIMENTAL)

-		55	OMA			Código: S	SR-SIG-FOR-077		
Contrareidad Nacional de Son		(and a				Ve	Vereión; 03 Fecha: 12/03/2021 Página: 1 de 1		
Antonio Abud del Cuero	PETA	R TRABA	JO EI	N CALIEN	TE	Piecha			
PERIIA			NÚM	FRO:					
AREA: Jacksentonn			LUGA	R: Tas	metalvisio	Ţ.	1000		
HORA INICIO:			HORA	FINAL		-			
	1, DE	SCRIPCION	DELTR	LABAJO :	langle a	a en anterio	culiente		
Uso del reactor is	stermine of	TENDERG	envires.		fair inter the	- September	CLIMACOL		
Se denomina trabajo en caliente	si generarà llama al	sierta, esqui	rtas ini	candescente	s, superficies c	illentes a punto	zs de ignición		
and the second	(soldadu	ira, esmerila	de, av	(corte, etc)	EALO.		-		
	2. RESPONSION	LESTPART	CIFAR	TES DEL IND	10,00	FIRMA DE	FIRMA DE		
NOMBRES Y APELLIC	DOS	ocu	расю	N	Nº DNI	INICIO	TÉRMINO		
1 Ahoun Anthony hagaro 18	lamani j	tesista	_	1	4/51				
2 Enindin Joanano Pao	bei 7	tesista	_		70 7578 5	000			
3			-						
5		-	-		1				
6		-			1				
low with the second	3. EQUIPO DE P	ROTECCIÓN	PERS	ONAL REQU	ERIDO	ridad			
Lentes de seguridad			V	Bona de ca	ero o recubrim	iento ignifugo	-		
Guantes de cuero con	caña larga		-	Caretas, y	entes de soldai				
Respirador con filtro p	oara humos metálico	5	V	Gorra de c	uero tipo monja	1			
Protector auditivo		and the second second	1100	Arnés y lin	ea de anclaje re	sistente al fueg	30		
(1) Els inspeccionó el/los equil ése verificó que toda máqu liene as tierra? Elsen atmósfera? deficiencia o excetos de celá ése verificó que los materia líquidos inflamables, trapos encuentren dentro de un ra trabajo, frayan sodo retirado ése requiere colocar manta para los combustibles no re (11) m.?	po para trabajo en co ina de soldadura cue ina de soldadura cue ina constanta cue enco (054EL) iles combustibles, en crestos de aceite, et idio de once (11) m. 67 s, biombos u otros se movibles dentro de l	sliente? inte con les, tóxicos, tre ellos c, que se det área de eparadores los once		plastico ini 2Se proteg trasladar p 2En los equi han purgai 2El vigia cu la ubicació 2El vigia ve durante y trabajo en 2Tienen co quemadur	titos interno? (según indican los procedimiento protegieton o separaron ductos o fajas que pu ladar particulas calientes a lugares alejados? I los equipos cerrados: cilindros, tanques y otro- purgado los figuidos o vapores inflamables? vigía cuenta con un equipo contra incendio y ce iblicación de la alarma más cercana? vigía ventíca la suvencia de partes calientes an ante y 30 minutos después de haber terminado bajo en caliente? enen conocimientos básicos de primeros auxilio emaduras?				
	5. HERRAN	VIENTA, EQ	UIPOS	Y MATERIA	NL.	6	-		
			_						
		-							
	6. PS	ROCEDIMIE	NTO A	SEGUIR			-		
							-		
- AUTORIZACIÓN Y SUPERVIS	IÓN	-	-		-	-	-		
Superviso	r de Trabajo			Jefe	de Área dono	te se realiza	el Trabajo		
		-	_	15		6			
Nombras			6		White and the second second	and in the second se			
Nombre:		-	4	Nomb	Dr. Antonio Rar	niro Jegris Ruan	alam		

Waterstall Patrice de Ser											
Annual Mart of Carr											
HOMPHES V APILLIDOS	PHOMA	A461)	NY 30 SIN	WARDIN DE MENO	*	ATEA : LAADA / LLASAR :	In Chamica				
DATION DE LON TRANSLORDINES REATER DA NT	DADIUTSA ALTINO	Column and a			1.	H MAR:	OT TONA _				
From Anthony 20,000 M	200	Parageophi,	1		a	IMPREA J	UNBARC-				
waters) reprint a south	Seren 1	Annpolat		H Cat		ALTIVIDAD AN	ALIZADA				
		Masor.	14 18			1) Authitat Butwerle	_				
		-	-	Manimum Peday	-	niteen Tij Transburg de Alta Kietato					
		har	1	THINASIS		4) (2000					
			- Longer	100 TEL	-14	THE DESCRIPCION OF LA ACTIVIDAD					
"Norges de Seguridad: sus parases, investe, not			maria			de partivor in	in del				
*Allingen die Sal inf. Radie. Sowie Taurier, 1	amatin lots to the	and the second second	-		-	nacion, etc.					
	Theorem Street Barry	Separated \$4	Salut Geogra	Consequence 1			-				
-11/910	-	1 Sector	1000			on regime	logs.				
STATE PROFILE	ANI COD						Renta				
Instant Install Installation		100-	tel -		C III II	-10.01	Line				
Joden y himpiesa	tropiesarea	ates									
Reactivos	Jerikación Que mocuros	48	1000	ademado	de SI	nonks contribud	8				
t mbgo en Caliente	Quemallung	THE	050	Use de EAS adequados							
Instrumentos de Ordeio	Coiles		In	Inspection ander de usar y uso de Espes							
iso de Equipos	cours, herniters ade Epes adecuado, como submies, etc.						He.				
negata Aethoa	shak Ekcha	0 450	05	o de Epp.	P.						
tushinas de trabajo prologrados	Dolores Calls	ordies	5 Bu	star una	picstu	a esponémica ad	earoida -				
	1						(A)				
a hard a start											
	or b. exam										
NUMER.		-	-				-				
Antonion, Alexan processmen Anna usediv	N.	-			-		-				
THE OF THE STATE OF T	INTERIO INTERIO DE LA TANK	4	-	-							
HORA ANY	UDOA Y HOMMORY DES SLIPEN	MISON .	-	PHINA		MEDIDA COMUNICITIVA (3) hay min o con INCOMUNDACIÓN (3) faux alexi	g ca majoraj				
				milimit	there and	*****					
		-	Drat	tonio Ramiro.	lesús Bud	eno Lazo	1000				
		_	_	CIP. 46	442						
					-						

0	OPERACIONES	S Códi	go: S&R-SIG-FOR-104	DR-104 Colourddad Flacional de Sar		OPER	Código: S&R-SIG-FOR-	
Universidad Nacional de San			Versión: 02			ter Creation and C		Versión: 02
Antanio Abad dal Cusoo	ORDEN DE TRA	BAJO	Fecha: 21/04/2021	(10) Anton	o Abad del Cusca	ORDEN D	E TRABAJO	Fecha: 21/04/2021
U			Página: 1 de 1	-	4	. 1	and the state of the second	Página: 1 de 1
AREA : Lriborybio)	HORA INICIAL :		AREA :	Labereterio	Hidrocashis	15 HORA INIC	IAL :
LUGAR : Tosporphi	5 Durmicon	HORA FINAL :		LUGAR :	Interiorie	(Drivera	HORA FINA	AL :
EECHA .	a Orining	TUPNO		FECHA .	moconorie	12.12000	TURNO	
		10000		FEGNA .		at a cre	TURNO	
TRABAJO A REALIZAR:				TRABAJO A	REALIZAR:	studio Lineta	tv.	and the second
the second second								
PLANIFICACIÓN DEL TRABAJ	10 :			PLANIFICAC	IÓN DEL TRABA.	JO :		
1. Es un Trabajo Rutinario?			SI DRB	1. Es un Trab	ajo Rutinario?			SI IND
2. Requiere un Análisis de Traba	ajo Seguro (ATS)?	11 1 1 1 1 1 M	LAS INO	2. Requiere u	n Análisis de Trab	ajo Seguro (ATS)?	and the second s	EST INO
3. Requiere un Permiso Escrito	de Alto Riesgo (PETAR)?		USK INO	3. Requiere u	n Permiso Escrito	de Alto Riesgo (PETA	(R)?	DET IND
4. Realizar el Llenado del Forma	ato IPERC en el frente v/o lugar d	le trabajo.		4. Realizar el	Llenado del Forma	ato IPERC en el frente	e y/o lugar de trabajo.	
5. Orden y Limpieza realizar anti	es, durante, y despues del Proce	160.		5. Orden y Li	mpieza realizar ant	tes, durante, y despue	is del Proceso.	
7 Si no hay condiciones segurar	s para trabajar inp hacer pada vi	comunicat al supervisor	X	7 Sino have	ondicinoes sentita	s nara trabajar no ha	cer nada y comunicar al s	upervisor
				0				/
				0				
8								
9				9			- 20 2 2 3	-
a 9 10. Procedimiento o Instruccione	es a Seguir:			9 10. Procedim	iento o Instruccion	es a Seguir.		
o 9 10. Procedimiento o Instrucciona	es a Seguir:			9 10. Procedim	iento o Instruccion	es a Seguir.		
a 9 10. Procedimiento o Instrucciona	es a Seguir:			9 10. Procedim	iento o Instruccion	es a Seguir.		
a 9 10. Procedimiento o Instrucciona	es a Seguir:			9 10. Procedim	iento o Instruccion	es a Seguir:		
o 9 10. Procedimiento o Instruccione	es a Seguir:			9 10. Procedim	iento o Instruccion	es a Seguir.		
o 9 10. Procedimiento o Instruccione	es a Seguir:			9 10. Procedim	iento o Instruccion	es a Seguir.		
a 9 10. Procedimiento o Instruccione	es a Seguir:			9 10. Procedim	iento o Instruccion	es a Seguir.		
a 9 10. Procedimiento e Instruccione	es a Seguir:			9 10. Procedim	iento o Instruccion	es a Seguir.		
a 9 10. Procedimiento o Instruccions	es a Seguir:			9 10. Procedim	iento o Instruccion	es a Seguir.		
a 9 10. Procedimiento o Instrucciona	es a Seguir:			9 10. Procedim	iento o Instruccion	es a Seguir:		
o 9 10. Procedimiento o Instruccione	es a Seguir:			9 10. Pracedim	iento o Instruccion	es a Seguir.		
o 9 10. Procedimiento o Instruccione	es a Seguir.			9 10. Procedim	iento o Instruccion	es a Seguir.		
o 9 10. Procedimiento o Instruccione 	es a Seguir:	INGENIERO / S	UPERNSOR	9 10. Procedim	iento o Instruccion	es a Seguir.	ING	ENIERO /SUPERVISOR
o 9 10. Procedimiento e Instruccione TRABJ	es a Seguir: AJADOR	INGENIERO / S NOVIČE Y	UPERMSOR FIRMA:	9 10. Procedim	iento o Instruccion	es a Seguir. SAJADOR	INGI	ENIERO / SUPERVISOR NOMBRE Y FIRMA:
o 9 10. Procedimiento o Instruccions TRABJ NOMBRES	AJADOR	INGENIERO / S NOVØRE V	UPERVISOR FIRMA:	9 10. Procedim	iento o Instruccion TRAB NOMBRES	es a Seguir.	ING	ENIERO / SUPERVISOR NOMBRE Y FIRMA:
o 9 10. Procedimiento o Instrucciona TRABJ NOMBRES Jhourn Anthony Page	AJADOR	INGENIERO / S NOWBREY	UPERVISOR /FRMA:	9 10. Procedim	iento o Instruccion TRAB NOMBRES	es a Seguir:	INGI	ENIERO / SUPERVISOR NOMBRE Y FIRMA:
о 9 10. Procedimiento o Instrucciona 10. Procedimiento o Instrucciona TRABJ TRABJ NOMBRES Thean Anthony Page Feaultelin Walland	AJADOR HUMA HOMA AJADOR HIRMA HUMA HUMA HUMA HUMA HUMA HUMA	INGENIERO / S NOVIRE V	UPERVISOR /FRMA:	9 10. Procedim	iento o Instruccion TRAB NOMBRES	es a Seguir:	ING	ENIERO / SUPERVISOR NOMBRE Y FIRMA:
а 9 10. Procedimiento e Instruccione TRABJ TRABJ NOMBRES Jhourn Anthony Page Fernician Movard	AJADOR MU Mamani Hima Yatha Hima	INGENIERO / S NOWREY	UPERVISOR (FRMA:	9 10. Procedim	iento o Instruccion TRAB NOMBRES	es a Seguir.	ING FIRMA	ENIERO / SUPERVISOR NOMBRE Y FIRMA:
о 9 10. Procedimiento o Instruccions TRABJ NOMBRES Jhann Anthony Page Faundelin Wallatts	AJADOR HU Mamon Hudd Raebha Hudd	INGENIERO / S NOVEREY		9 10. Procedim	iento o Instruccion TRAB NOMBRES	es a Seguir.	FIRMA INGI	ENIERO / SUPERVISOR NOMBRE Y FIRMA:
а 9 10. Procedimiento o Instruccions 10. Procedimiento o Instruccions TRABJ TRABJ NOMBRES Jhourn Anthony Ingen Houm Mangards	AJADOR HU Mamani Hull Parthi 2441		UPERVISOR FRMA:	9 10. Procedim	iento o Instruccion TRAB NOMBRES	es a Seguir:	FIRMA INGI	ENIERO / SUPERVISOR NOMBRE Y FIRMA:
g 9 10. Procedimiento o Instruccione TRABJ TRABJ NOMBRES Jhaan Anthony Page Feautain Mariato	AJADOR HIGHAN HIMA Bachu HIMA	INGENIERO / S NOVERE V CONVERT	UPERVISOR FIRMA:	9 10. Procedim	Instruction	es a Seguir:	FIRMA	ENIERO / SUPERVISOR NOMBRE Y FIRMA

ANEXO 17 y 18. HERRAMINETAS DE GESTION (ORDEN DE TRABAJO)

ANEXO 19. FORMATO DE TOMA DE DATOS EN EL DESARROLLO EXPERIMENTAL

UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO														
	UNSAAC					FORMATO: OBSERVACION DE DESARROLLO EXPERIMENTAL								
Código: San Antonio Abad del Cusco Fecha de Elabora					ración: Ver pie de pág		EDTA							
Tipo de Proceso: Desarrollo experimental					Proceso: Exp. Laboratorio Sub-Proceso:							No Aplica		
					SIS	TEMA DE GE	EMA DE GESTIÓN							
Encargado de laboratorio				Jefe laboratorio		Otr	os	FECHA	1 de	Agosto de	2021			
NOMBRE:						ÁR	EA:							
	№ PI	RUEBA]	COD:	F				OBSERVACION	ES				
PARA REGIST	PARA REGISTRAR LAS OBSERVACIONES INGRESAR CORRECTAMENTE EL FORMATO													
Tiempo	N⁰	Etapa/anali	sis			Descripcio	n			Alicuota	Condicion	Check		
	1													
	1													

	1													
	1				*****	******	******							

ANEXO 20 Y 21. FOTOGRAFIAS DEL DESARROLLO EXPERIMENTAL (IN SITU)







ANEXO 22 Y 23. FOTOGRAFIAS DEL DESARROLLO EXPERIMENTAL (PREPARACION MECANICA)



ANEXO 24. FOTOGRAFIA DEL DESARROLLO EXPERIMENTAL (LABORATORIO DE HIDROCARBUROS)



ANEXO 25. FOTOGRAFIAS DEL DESARROLLO EXPERIMENTAL (ENSAMBLAJE DEL REACTOR)



ANEXO 26. FOTOGRAFIAS DEL DESARROLLO EXPERIMENTAL (SOLUCION PATRON PARA LA CALIBRACION)



ANEXO 27. FOTOGRAFIAS DEL DESARROLLO EXPERIMENTAL (LONGITUD DE ONDA MAXIMA)

ANEXO 28. FOTOGRAFIAS DEL DESARROLLO EXPERIMENTAL (VALORACION DE EDTA)



