

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO-PUNO

FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA E INGENIERÍA METALÚRGICA

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA METALÚRGICA



“LIXIVIACIÓN DE COBRE CON EDTA EN MINERALES OXIDADOS DE
COBRE DE LA COMPAÑÍA MINERA TINTAYA ANTAPACCAÿ”

TESIS

TESIS PRESENTADA POR:

ANGELO BUSTAMANTE CUADROS

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

INGENIERO METALURGISTA

PROMOCIÓN 2012

PUNO - PERU

2016

“UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO PUNO”

FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA Y METALÚRGICA

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA METALURGICA

“LIXIVIACIÓN DE COBRE CON EDTA EN MINERALES OXIDADOS DE COBRE DE LA COMPAÑÍA MINERA TINTAYA ANTAPACCA Y”

TESIS

Presentada a la Coordinación de la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica, como requisito para optar el Título de Profesional de:

INGENIERO METALURGISTA

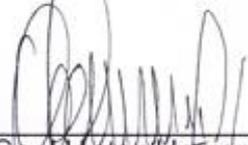
APROBADO POR:

PRESIDENTE : 

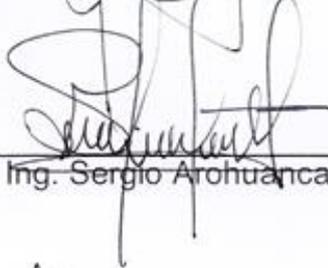
 Dr. Dante Atilio Salas Ávila

PRIMER MIEMBRO : 

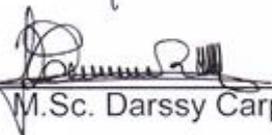
 M.Sc. Esteban Rey Chávez Gutiérrez

SEGUNDO MIEMBRO: 

 M.Sc. Hector Herrera Córdova

DIRECTOR : 

 Ing. Sergio Arohuanca Mamani

ASESORA : 

 M.Sc. Darssy Carpio Ramos

Área : Metalurgia extractiva
 Tema : Mineralogía

DEDICATORIA

Esta tesis la dedico a mi Dios, quien supo guiarme por el buen camino, darme fuerzas para seguir adelante y no desmayar en los problemas que se presentaban, enseñándome a encarar las adversidades sin perder nunca la dignidad ni desfallecer en el intento.

A mi familia quienes por ellos soy lo que soy. Para mis padres y hermano por su apoyo, consejos, comprensión, amor, ayuda en los momentos difíciles y por apoyarme con los recursos necesarios para estudiar. Me han dado todo lo que soy como persona, mis valores, mis principios, mi carácter, mi empeño, mi perseverancia, mi coraje para conseguir mis objetivos.

A mis docentes universitarios que me enseñaron a valorar el estudio y superarme cada día, en especial a la Ingeniera Darssy Carpio quien me apoyo asesorándome, encargada de encarar la complicada tarea de transferir sus conocimientos y apoyo en la ejecución de esta tesis.

También dedico este proyecto a mi novia, Mi compañera inseparable de cada jornada. Ella representó gran esfuerzo y tesón en momentos de decline y cansancio. A ellos este proyecto, que sin ellos, no hubiese podido ser.

AGRADECIMIENTOS

Al finalizar este trabajo le agradezco a Dios por haberme acompañado y guiado a lo largo de mi carrera, por ser mi fortaleza en los momentos de debilidad y brindarme una vida llena de aprendizaje, experiencias y sobre todo felicidad.

Es inevitable que te asalte un muy humano egocentrismo que te lleva a concentrar la mayor parte del mérito en el aporte que has hecho. Sin embargo, el análisis objetivo te muestra inmediatamente que la magnitud de ese aporte hubiese sido imposible sin la participación de personas e instituciones que te han facilitado las cosas para que este trabajo llegue a un feliz término. Por ello, es para mí un verdadero placer utilizar este espacio para ser justo y consecuente con ellas, expresándoles mis agradecimientos.

Le doy gracias a mis padres Angel y Danny por apoyarme en todo momento, por los valores que me han inculcado, por haberme dado la oportunidad de tener una excelente educación en el transcurso de mi vida, sobre todo por ser un excelente ejemplo de vida a seguir.

A mi hermano Fabrizio por ser parte importante de mi vida y representar la unidad familiar, por ser un ejemplo de desarrollo profesional y llenar mi vida de alegrías.

A la UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO, por darme la oportunidad de estudiar y ser un profesional.

A mi asesora de tesis, MSc. Darssy Carpio Ramos, por su esfuerzo y dedicación, quien con sus conocimientos, su experiencia, su paciencia y su motivación ha logrado en mí que pueda terminar mis estudios con éxito.

También agradezco a mis docentes universitarios, porque durante toda mi carrera profesional, han aportado con un granito de arena a mi formación.

A Anly, mi enamorada, por ser una parte importante en mi vida, por el apoyo recibido desde el día que la conocí, por todo el apoyo recibido para la realización de esta tesis, por todos los consejos y apoyo recibido en los momentos difíciles de mi vida.

Son muchas las personas que han formado parte de mi vida profesional a las que les encantaría agradecerles su amistad, consejos, apoyo, ánimo y compañía en los momentos más difíciles de mi vida. Algunas están aquí conmigo y otras en mis recuerdos y en mi corazón, sin importar en donde estén quiero darles las gracias por formar parte de mí, por todo lo que me han brindado y por todas sus bendiciones.

Para ellos: Muchas gracias y que Dios los bendiga.

ÍNDICE

	Nº Pág.
PÁGINA DE ROSTRO.....	I
PÀGINA DEL DICTAMEN DEL JURADO.....	II
DEDICATORIA.....	III
AGRADECIMIENTOS.....	IV
ÍNDICE.....	V
LISTADO DE FIGURAS.....	VIII
LISTADO DE TABLAS.....	IX
LISTADO DE ABREVIATURAS Y SIGLAS.....	IX
RESUMEN.....	X
ABSTRACT.....	XI
CAPÍTULO I	
PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN	
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	1
1.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA.....	2
1.3. JUSTIFICACIÓN.....	2
1.4. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	3
1.5. HIPÓTESIS DE LA INVESTIGACIÓN.....	4
CAPÍTULO II	
MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL	
2.1. ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN.....	5
2.2. MARCO REFERENCIAL.....	10
2.2.1. MINERALES OXIDADOS DE COBRE.....	10
2.2.2. COBRE.....	11
2.2.3. PRODUCTO DE SOLUBILIDAD (KPS).....	12
2.2.4. PH.....	13
2.2.5. INFLUENCIA DEL pH EN LA SOLUBULIDAD.....	14
2.2.6. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EL AUMENTO DE CONCENTRACIÓN DEL REACTIVO EN LA CINETICA DE REACCIÓN.....	16

2.2.7. TAMPON QUÍMICO.....	18
2.2.8. TAMPÓN BICARBONATO DE SODIO.....	18
2.2.9. MECANISMO DE ACTUACIÓN DE LAS SOLUCIONES TAMPÓN.....	19
2.2.10. CÁLCULO DEL PH DE DISOLUCIONES TAMPÓN.....	20
2.2.11. AGENTE QUELANTE.....	21
2.2.12. CLASES DE AGENTES QUELANTES.....	22
2.2.13. SELECTIVIDAD DE LA QUELACIÓN.....	22
2.2.14. COORDINACIÓN DE LIGANDOS.....	23
2.2.15. EL EDTA.....	24
2.2.16. EL EDTA COMO AGENTE QUELANTE.....	25
2.2.17. LIXIVIACIÓN.....	29
2.2.18. QUELACIÓN DEL COBRE.....	32
2.2.19. HIDROXIDO DE SODIO.....	33

CAPÍTULO III METODOLOGÍA

3.1. PREVIO AL TRABAJO DE EXPERIMENTACIÓN.....	34
3.2. PROCEDIMIENTO REALIZADO EN EL PROGRAMA STATGRAPHICS.....	36
3.2.1. TABLA ANOVA.....	38
3.2.2. COEFICIENTES DEL MODELO.....	38
3.2.3. MATRIZ DE ALIAS.....	39
3.2.4. MATRIZ DE CORRELACIÓN.....	40
3.2.5. INFLUENCIA.....	41
3.3. CÁLCULOS ESTEQUIOMETRICOS PREVIOS A LA LIXIVIACIÓN DE MINERAL OXIDADO DE COBRE.....	42
3.4. METODOLOGÍA.....	45
3.1.1. PREPACIÓN DE LA SOLUCIÓN LIXIVIANTE.....	45
3.1.2. PROCEDIMIENTO PARA LIXIVIAR LAS MUESTRAS DE LA HOJA DE TRABAJO RESULTENTE DEL PROGRAMA "STATGRAPHIG".....	46

CAPÍTULO IV**EXPOSICIÓN DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

4.1. EXPOSICIÓN DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	48
4.1.1. EFECTOS ESTIMADOS PARA EL PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN (%).....	49
4.1.2. ANÁLISIS DE VARIANZA PARA PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN.....	51
4.1.3. COEFICIENTE DE REGRESIÓN PARA PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN.....	52
4.1.4. GRADO DE CONFIANZA.....	56
4.1.5. MATRIZ DE CORRELACIÓN PARA LOS EFECTOS ESTIMADOS	56
4.1.6. RESULTADOS ESTIMADOS PARA PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN.....	57
4.1.7. CAMINO DE MÁXIMO ASCENSO PARA PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN.....	60
4.1.8. OPTIMIZAR RESPUESTA.....	63
CONCLUSIONES.....	65
RECOMENDACIONES.....	66
BIBLIOGRAFÍA.....	67

INDICE DE FIGURAS

		Nº
		Pág.
Figura Nº 1	Formula del EDTA.....	26
Figura Nº 2	Coordinación de EDTA con un ion M ²⁺ (cortesía Chapter).....	27
Figura Nº 3	Diagrama de Pareto.....	50
Figura Nº 4	Gráfica del efecto de la concentración de EDTA.....	53
Figura Nº 5	Gráfica del efecto del pH.....	54
Figura Nº 6	Gráfica del efecto de la temperatura.....	55
Figura Nº 7	Gráfica del efecto del tiempo de agitación.....	55
Figura Nº 8	Superficie de respuesta estimada Tiempo de Agitación 150 min, pH 12,75.....	59
Figura Nº 9	Superficie de respuesta estimada Temperatura 25 °C Tiempo de agitación 150 min.....	59
Figura Nº 10	Superficie de respuesta estimada Concentración de EDTA 0,15 molar, Tiempo de agitación 150 min.....	60
Figura Nº 11	Contornos de la superficie de respuesta estimada Tiempo de agitación 150 min, pH 12,75.....	61
Figura Nº 12	Contornos de la superficie de respuesta estimada Temperatura 25 °C , pH 12,75.....	62
Figura Nº 13	Contornos de la superficie de respuesta estimada Concentración de EDTA 0,15 molar y Tiempo de agitación 150 min.....	63

INDICE DE TABLAS

		Nº Pág.
Tabla Nº 1	Kps de algunos compuestos empleados.....	13
Tabla Nº 2	Parámetros de lixiviación empleados.....	35
Tabla Nº 3	Interacciones entre las pruebas y las variables.....	36
Tabla Nº 4	Definición de variables.....	36
Tabla Nº 5	Factores experimentales.....	37
Tabla Nº 6	Selección de diseño experimental.....	37
Tabla Nº 7	Modelo inicial.....	37
Tabla Nº 8	Tabla nova.....	38
Tabla Nº 9	Coefficientes de modelo.....	38
Tabla Nº 10	Matriz de alias.....	39
Tabla Nº 11	Matriz de correlación.....	40
Tabla Nº 12	Influencia.....	41
Tabla Nº 13	Porcentaje de recuperación.....	48
Tabla Nº 14	Efectos estimados para el porcentaje de recupera...	49
Tabla Nº 15	Análisis de varianza para porcentaje de recuperación.....	51
Tabla Nº 16	Coefficiente de regresión para porcentaje de recuperación.....	52
Tabla Nº 17	Matriz de correlación para los efectos estimados...	56
Tabla Nº 18	Resultados Estimados para Porcentaje de recuperación.....	57
Tabla Nº 19	Camino de Máximo Ascenso para Porcentaje de recuperación.....	60
Tabla Nº 20	Optimizar Respuesta.....	64

LISTADO DE ABREVIATURAS Y SIGLAS

- | | |
|-------------------------------|----------|
| 1. Etilendiaminotetraacético: | EDTA |
| 2. Toneladas métricas: | TM |
| 3. Estados Unidos de América: | E.E.U.U. |
| 4. Producto de solubilidad: | KPS |
| 5. Numero de moles: | mol |
| 6. Laboratorio: | lab |
| 7. Gramos: | g |



RESUMEN

En la actualidad la ley exige mantener ciertos parámetros en la lixiviación de minerales, con el fin de preservar el medio ambiente. Por lo cual la finalidad del presente trabajo de investigación ha sido proponer una alternativa al empleo de reactivos convencionales así como la reducción del consumo de ácidos. Para ello se buscó estudiar la factibilidad de la lixiviación de minerales oxidados de cobre en solución de Etilendiaminotetraacétato de sodio (EDTA) en un medio básico sobre el mineral oxidado de cobre. En este trabajo se empleó el método descriptivo experimental, para desarrollar la hoja de trabajo se empleó el programa "Statgraphics", y las pruebas resultantes de la hoja de trabajo se llevaron a cabo en el laboratorios de la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica de la U.N.A. Puno. De las cuales se concluyó que:

De acuerdo con los estudios realizados en el presente trabajo y en concordancia con anteriores investigaciones si es posible lixiviar cobre a partir de mineral oxidado de cobre.

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 que 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. Demostrándose que los resultados obtenidos son coincidentes con los resultados obtenidos por Carpio D. (2013), validando así el presente trabajo de investigación.

Palabras clave: Lixiviación, minerales, concentración, cobre, pruebas.

ABSTRACT

At present the law requires to maintain certain parameters in the leaching of minerals in order to preserve the environment. Therefore the purpose of this research has been to propose an alternative to the use of conventional reagents and reducing consumption of acid. To do this we sought to study the feasibility of leaching copper oxide ores solution of sodium ethylenediaminetetraacetate (EDTA) in a basic medium of oxidized copper ore. This paper describes the experimental descriptive method was used to develop the worksheet the "Statgraphics" program and evidence from the worksheet were carried out in the laboratories of the Professional School of Metallurgical Engineering U.N.A. was used Fist. Which concluded that:

According to studies conducted in this work and in line with previous research if possible leached copper from oxidized copper ore.

Increasing the concentration of EDTA of 0.1 to 0.2 molar, the temperature of 20 ° C to 30 ° C and the stirring time 120 minutes to 180 minutes copper recovery increases. Also the recovery of copper ions is higher in a basic medium, increasing the recovery to 12.5 Cu pH reduced to pH 13.5. Demonstrating that the results obtained are consistent with the results obtained by Carpio D. (2013), thus validating this research.

Keywords: Leaching, minerals, concentration, copper tests.

CAPÍTULO I

PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Luego de revisar textos y artículos expuestos donde se señalan los parámetros y materiales usados hasta la actualidad en la lixiviación de minerales de cobre. Siendo el cobre lixiviado en una solución acuosa y empleando mayormente como agente lixivante, soluciones de ácido sulfúrico. Se han venido realizando estudios acerca de procesos con el fin no solo de reducir la contaminación si no de optimizar y reducir costos del proceso de lixiviación. Estos se basan en el uso de agentes lixivantes de naturaleza química y bioquímica, tales como el uso de las sales de fierro (III) y fierro (II), así como el empleo de microorganismos llamados bacterias. En ambos casos estos se dan en medio acuoso, con alto contenido de ácido sulfúrico. Si bien estos procesos son eficientes al optimizar y reducir costos de operación siguen siendo altamente contaminantes, debido principalmente al alto contenido de ácido sulfúrico. En la actualidad la ley exige mantener ciertos parámetros en la lixiviación de minerales, con el fin de preservar el medio ambiente. Por lo cual la finalidad del presente trabajo de investigación ha sido proponer una alternativa al empleo de reactivos convencionales así como la reducción del consumo de ácidos en minerales conteniendo ganga de carbonatos calcareos. Para ello se busca estudiar la factibilidad de lixiviación de

solución con Etilendiaminotetraacétato de sodio (EDTA) en un medio básico sobre el mineral oxidado de cobre.

1.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

1.2.1. PROBLEMA GENERAL

¿Es posible lixiviar cobre a partir de un mineral oxidado de cobre de la Compañía Minera Tintaya Antapaccay con EDTA?

1.2.2. PROBLEMAS ESPECÍFICOS

¿Cómo influye la concentración de EDTA en la lixiviación de mineral oxidado de cobre de la Compañía Minera Tintaya Antapaccay con EDTA?

¿Qué efecto tiene el PH en la lixiviación de mineral oxidado de cobre de la Compañía Minera Tintaya Antapaccay con EDTA?

¿Cómo influye la temperatura en la lixiviación de mineral oxidado de cobre de la Compañía Minera Tintaya Antapaccay con EDTA?

¿Qué efecto tiene el Tiempo de agitación en la lixiviación de mineral oxidado de cobre de la Compañía Minera Tintaya Antapaccay con EDTA?

1.3. JUSTIFICACIÓN

Frente a la contaminación y al excesivo consumo de ácido sulfúrico, que genera la lixiviación de minerales oxidados de cobre (carbonatados con gangas de caliza y dolomita), se pretende proponer una nueva alternativa, usando como agente lixivante EDTA. El cual tiene alto poder quelatante con metales de transición, alta selectividad y su posterior reutilización que podría traducirse en un ahorro considerable de reactivo, generando dividendos económicos nada despreciables. Este trabajo también pretende contribuir al acervo bibliográfico de la especialidad a través de la recopilación de investigaciones realizadas a otros autores como Konoshi, Kamura Katoh, (Cinética de la disolución de scheelita en

soluciones acuosas Na_4EDTA), Tomasek (La disolución de los sulfuros de cobre secundario utilizando agentes formadores de complejos-EDTA, EDA). Parte I: covellina disolución en EDTA y EDA), entre otros, Así mismo se pretende demostrar experimentalmente la disolución de cobre de la C.I.A. Minera Tintaya Antapaccay, con el reactivo propuesto a través de pruebas de laboratorio, validando el proceso con una metodología a seguir y ciertos parámetros seleccionados en base a los antecedentes en el trabajo. De ser factible el presente trabajo de investigación, permitirá realizar futuros estudios afines y a mayor escala, pasando directamente al proceso de electrodeposición a pH básico con un ahorro considerable de energía frente a los métodos convencionales, y a una reutilización posterior de reactivo debido a su gran afinidad por los protones.

1.4. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.4.1. OBJETIVO GENERAL

- Lixiviar cobre a partir de un mineral oxidado de cobre de la Compañía Minera Tintaya Antapaccay empleando una solución de EDTA

1.4.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Determinar la influencia de la concentración de EDTA en la lixiviación de cobre a partir de un mineral oxidado de cobre de la Compañía Minera Tintaya Antapaccay con EDTA.
- Encontrar qué efecto tiene el PH en la lixiviación de cobre a partir de un mineral oxidado de cobre de la Compañía Minera Tintaya Antapaccay con EDTA

- Determinar el efecto de la temperatura en la lixiviación de cobre a partir de un mineral oxidado de cobre de la Compañía Minera Tintaya Antapaccay con EDTA.
- Determinar qué efecto tiene el tiempo de agitación en la lixiviación de cobre a partir de un mineral oxidado de cobre de la Compañía Minera Tintaya Antapaccay con EDTA.

1.5. HIPÓTESIS DE LA INVESTIGACIÓN

1.5.1. HIPOTESIS GENERAL.

- Al trabajar con EDTA se lixiviará mineral oxidado de cobre de la Compañía Minera Tintaya Antapaccay con EDTA.

1.5.2. HIPOTESIS ESPECÍFICA.

- A una mayor concentración de EDTA es mayor la recuperación de cobre en la lixiviación mineral oxidado de cobre de la Compañía Minera Tintaya Antapaccay con EDTA.
- A una mayor temperatura aumenta la recuperación de cobre en la lixiviación mineral oxidado de cobre con EDTA en la Compañía Minera Tintaya Antapaccay con EDTA.
- Trabajando en un rango de PH básico se elevara la recuperación de iones cobre en la lixiviación mineral oxidado de cobre de la Compañía Minera Tintaya Antapaccay con EDTA.
- Trabajando con un mayor tiempo de agitación en la lixiviación de mineral oxidado de cobre se elevara la recuperación de cobre de la Compañía Minera Tintaya Antapaccay con EDTA.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL

2.1. ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN

Uno de los procesos de extracción de cobre muy usados en la metalurgia es la lixiviación, este es un proceso de carácter hidrometalúrgico, el cual consiste en la obtención de cobre que se encuentra en minerales oxidados tales como la azurita $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$, malaquita $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, Tenorita CuO , crisocola $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Etc. los cuales son solubles en agentes tipo ácido o alcalino a temperatura ambiente, siendo separados mayormente a través de la aplicación de una disolución de ácido sulfúrico y agua siendo el consumo de ácido sulfúrico entre 0,4 a 0,7 TM de este por tonelada de cobre recuperado.

Uno de los inconvenientes para lixiviar minerales oxidados de cobre de tipo básico es el consumo excesivo de ácido. Frente a un alto consumo de ácido, al lixiviar minerales de cobre que contienen carbonatos con gangas de caliza y dolomita, surgió como la necesidad de investigar nuevos agentes lixiviantes que podrían amenguar el problema. Es así como en la planta de Kennecott Alaska (E.E.U.U.), surgió una alternativa de solución, proponiendo un nuevo agente lixiviante como es el amoniaco, (Habashi, 1979, 1983; Alguacil, 1999), citados por bingó et al. (2004) cuyos resultados fueron buenos en selectividad y bajo consumo de reactivos. Así mismo la empresa Anaconda instaló una Planta de

Lixiviación Amoniacal en Montana (E.E.U.U.). Mientras que la empresa Minera La Escondida en Chile, en la década de los 90, aplicó un método de lixiviación con amoníaco para lixiviar concentrados sulfurados de cobre a nivel de planta, a temperatura ambiente insuflando oxígeno (Revista Minera Chilena, N° 220, octubre 1999), pero la desventaja de este método indicó niveles de presión por encima de las condiciones normales y equipos adecuados para ello.

Por otro lado Bingol et al. (2004) investigaron la cinética de la disolución de la malaquita con carbonato de amonio en presencia de hidróxido de amonio a temperatura ambiente logrando resultados satisfactorios con altas recuperaciones. Algunos investigadores aplicaron otros agentes lixiviantes, (Qudenne, 1983); mencionado por Bingol et al. (2004), los cuales no se aplican en gran medida.

Las nuevas tecnologías han llevado en las últimas décadas a investigar a nivel de laboratorio las reacciones que tienen lugar los elementos de transición con ligandos de complejos; tales como los agentes quelantes en medio alcalino, basándose en aplicaciones de titulación volumétrica, que tuvieron lugar en la mitad de los años treinta, cuando la firma German I.G. Farbenindustrie introdujo al mercado, el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), el cual posee una remarcada habilidad para formar quelatos solubles muy estables, con los metales de transición, incluyendo los metales de los grupos I y II de la tabla periódica (Flaschka, 2002). A finales de la segunda guerra mundial se consolidaron algunos alcances acerca de los agentes quelantes. Schwarzenbach, (1945) profesor de la Universidad de Zurich, Switzerland y sus colaboradores iniciaron estudios fisicoquímicos sobre los complejos metálicos del EDTA y sus compuestos, incluyendo los valores de las constantes de

estabilidad y su mecanismo de reacción, usándolo en el año 1946 como valorante en el análisis volumétrico, para prevenir los interferentes e incrementar su selectividad (Flaschka, 2002).

Tales resultados fueron corroborados con estudios que han sido llevados a cabo con el propósito de evaluar la lixiviación de minerales sintéticos y naturales con EDTA.

Muestras de minerales de covelita (CuS) natural polidispersadas de 0,5 g fueron lixiviadas con solución de EDTA al 0,1 M, un rango de pH entre 7 y 13, Temperaturas: 20 °C, 40 °C y 60 °C, con agitación mecánica dos veces al día; dando como resultado altas recuperaciones a una concentración de 0,069 M de EDTA a 23 °C y a un pH de 10,97. La velocidad de disolución lineal del cobre aumenta al aumentar el pH desde 7, llegando a un máximo cerca de 10; descendiendo a pH 11 y luego subiendo levemente a elevar más el pH (Tohasek et al. 1981).

La disolución de Cu_2S con el incremento de la presión de oxígeno usando EDTA dio lugar a las siguientes conclusiones: la velocidad de disolución aumento con el incremento de la concentración de EDTA y pH. Lograron los más altos valores de pH entre 11-12. (Tomasek et al. 1981 cita a Bartecky y Duda, 1976).

Continuaron investigando con un método idéntico, pero esta vez la disolución de chalcocita natural con EDTA en un rango de concentración entre 0,029 y 0,201 molar con un pH comprendido entre 7,5 y 13; al efecto de la temperatura fue estudiado entre 20, 40 y 60 °C. Los resultados fueron similares a los logrados con la covelita. La dependencia de la velocidad lineal de disolución de cobre sobre los valores de pH tiene una increíble analogía con la lixiviación de la covelita. Con diferencia de la etapa intermedia formando la covelita. Para este

fin pasaron 0,5 g de mineral y se lixiviaron con 500 ml de solución de EDTA; con agitación mecánica intermitente (Tomasek et al. 1982). Un incremento de pH al lixiviar Cu_2S con EDTA, aumentando la presión de oxígeno dio como resultado un incremento en la velocidad de disolución logrando los más altos valores en la región de pH entre 11,-12. Así mismo la velocidad de disolución se incrementó con el aumento de la concentración de EDTA. (Tomaseck et al. 1981 menciona a Bartecky y Duda, 1976).

Investigaron la aplicación EDTA a carbonatos y silicatos. Logrando altas velocidades de lixiviación a pH entre 9 – 9,5. La extracción de cobre se incrementó con el incremento de la concentración y temperatura (Tomasek et al. 1981 mencionando a Bauer y Lindstrom, 1971).

Estudiaron la lixiviación de cobre desde las partículas de chalcocita (Cu_2S) natural, con soluciones alcalinas en Na_4EDTA , en presencia de oxígeno a presión atmosférica, agitación constante y temperatura entre 348 y 367 K, pesando 0,25.0,5 g de chalcocita del tamaño deseado a concentraciones entre 40, 60 120 mol m^{-3} de EDTA a pH entre 12,7 a 13,5 con NaOH. La fuerza iónica fue mantenida constante a 2400 mol m^{-3} Na_2SO_4 . La fase gaseosa fue O_2 o la mezcla de N_2 y O_2 las cuales fueron saturadas con vapor de agua. La fracción molar de oxígeno fue desde 0,753-0,0859. La duración del experimento fue entre 480 minutos. Tuvieron reacciones consecutivas, donde el producto sólido de la 1ra reacción (covelita) llegó a ser el reactante para la 2da reacción. Y finalmente obtuvieron Cu_2EDTA_3 . Concluyendo que el cobre lixiviado dentro de las soluciones alcalinas era inminentemente consumidas por la quelación del cobre (II) con EDTA (Konishi et al. 1991).

La lixiviación de cobre a partir de covelita (CuS) natural en soluciones alcalinas conteniendo oxígeno con Na_2EDTA , a presión atmosférica y a temperatura entre 74.85 y 93.85 también se investigó obteniendo resultados satisfactorios (Konishi et al. 1994).

La lixiviación de óxido de cobre (II) comercial sinterizado dentro de un disco con resina, fue llevada a cabo con soluciones de EDTA a concentraciones $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, en una cantidad de $0,475 \text{ dm}^3$ y $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de NaClO_4 , a temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 5 h de lixiviación. Donde la extracción de iones Cu^{2+} a las condiciones experimentales mencionadas fue aumentada a partir de pH 4 siendo esta, mayor a pH 7,5 y descendiendo a incrementar el pH hasta 11. Las altas concentraciones de EDTA dieron como resultado altas extracciones de Cu (II) disuelto y por tanto promovió la disolución del CuO . Al aumentar el pH a partir de 8,5 hasta 11 aproximadamente, las pendientes del tiempo de lixiviación vs extracción de Cu (II) fueron menores cada vez respectivamente (Tamura et al. 2000).

Investigaron la solución de Cu_2S en soluciones de EDTA con insuflación de oxígeno. Determinando que a presiones altas de oxígeno y pH altos lograron una influencia positiva solamente sobre los procesos cinéticos. La disolución de Cu_2S en soluciones acuosas de EDTA se dio en dos pasos con la formación de CuS intermedio. En soluciones acuosas de EDTA se dio en dos pasos con la formación de CuS intermedio. En soluciones ácidas y neutras, Siendo los productos finales de la disolución azufre e ion complejo $\text{Cu}(\text{EDTA})^{2-}$ (Lucjusz y Bartecki, 2003).

2.2. MARCO REFERENCIAL

2.2.1. MINERALES OXIDADOS DE COBRE

Los minerales oxidados son producto de la combinación del oxígeno con un elemento, entre ellos se cuenta oligisto, corindón, casiterita, bauxita. Los minerales que mayormente se encuentran son: malaquita, azurita, crisocola, cuprita y brochantita. De los cuales el mineral que más abunda es la malaquita.

La malaquita es un mineral del grupo V (carbonatos) según la clasificación de Strunz, de fórmula química $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (Dihidroxido de carbonato de cobre (II)). Posee un 57,0% de cobre. Su nombre viene del latín malachites, en alusión a su color. En la antigüedad era usada como colorante, pero hoy en día su uso es más bien como piedra semipreciosa.

Los yacimientos más importantes de este mineral están en Colombia, Congo (Zaire), norte de Sudáfrica, Zimbabue, Rusia, Namibia, Hungría y Estados Unidos.

Composición química de algunos minerales oxidados son azurita, malaquita, brochantita, calcantita, atacamita, crisocola, cuprita. El procesamiento del mineral de óxido de cobre se realiza a través de un proceso hidrometalúrgico llamado extracción por solvente/ electrodeposición.

Los óxidos son minerales en los que el oxígeno forma enlaces con los metales, sólo oxígeno en el caso de los óxidos, y oxígeno con hidrógeno (OH^-) en los hidróxidos. Comprenden unos 250 minerales aproximadamente.

2.2.2. COBRE

El cobre (del latín cuprum, y éste del griego kypros), cuyo símbolo es Cu, es el elemento químico de número atómico 29. Se trata de un metal de transición de color rojizo y brillo metálico que, junto con la plata y el oro, forma parte de la llamada familia del cobre, se caracteriza por ser uno de los mejores conductores de electricidad (el segundo después de la plata). Gracias a su alta conductividad eléctrica, ductilidad y maleabilidad, se ha convertido en el material más utilizado para fabricar cables eléctricos y otros componentes eléctricos y electrónicos.

El cobre es el tercer metal más utilizado en el mundo, por detrás del hierro y el aluminio. La producción mundial de cobre refinado se estimó en 15,8 Mt en el 2006, con un déficit de 10,7 % frente a la demanda mundial proyectada de 17,7 Mt.⁸ Los pórfidos cupríferos constituyen la principal fuente de extracción de cobre en el mundo.⁹

El cobre pertenece al mismo grupo de la tabla periódica que la plata y el oro. Estos tres metales son resistentes a la corrosión y relativamente inertes. En la mayoría de sus compuestos, el cobre puede tener valencia (estado de oxidación) +1 o valencia +2. Las soluciones acuosas de iones cobre en estado de oxidación +2 presentan un color azul, mientras que los iones cobre en estado de oxidación +1, son incoloros. El cobre y los compuestos de cobre les confieren un color verdoso a las llamas.

El cobre y las aleaciones de cobre son especialmente resistentes a la corrosión en comparación a otros metales de uso común, gracias a su capacidad para formar compuestos estables que le ayudan a protegerse contra los ataques de la corrosión. Cuando se expone a la atmósfera, en la superficie del cobre y sus

aleaciones se forman capas protectoras de óxido y sales básicas poco solubles. El cobre puede alearse con algunos elementos que influyen de forma positiva en la formación de dichas capas.

2.2.3. PRODUCTO DE SOLUBILIDAD (KPS)

El producto de solubilidad se define como la constante de equilibrio de la reacción química en la que aparece un sólido iónico como reactivo y sus correspondientes iones disueltos en agua como productos.

La disolución ha de estar saturada de iones, con el máximo de iones posibles disueltos en el equilibrio. En el producto de solubilidad solo aparecen las concentraciones en moles por litro de los iones elevadas a sus coeficientes estequiométricos porque el sólido tiene actividad uno.

Se llama solubilidad molar s a la concentración de sólido disuelto expresada en moles por litro de disolución. La solubilidad molar es:

El valor de s depende del producto de solubilidad K_{ps} , que a su vez depende de la temperatura. Como toda constante de equilibrio K_{ps} es adimensional.

Hay dos formas de expresar la solubilidad de una sustancia: como solubilidad molar, número de moles de soluto en un litro de una disolución saturada (mol/L); y como solubilidad, número de gramos de soluto en un litro de una disolución saturada (g/L). Todo esto ha de calcularse teniendo en cuenta una temperatura que ha de permanecer constante y que suele ser la indicada en las condiciones estándar o de laboratorio ($P=101$ kPa, $T=25^{\circ}\text{C}$).

Tabla N° 1: Kps de algunos elementos

Carbonato de cobre	CuCO ₃	25 °C	1×10 ⁻¹⁰	P
Hidróxido de cobre (II)	Cu(OH) ₂	18 °C-25 °C	6×10 ⁻²⁰	P
Hidróxido de cobre (II)	Cu(OH) ₂	25 °C	4.8×10 ⁻²⁰	w ₁
Sulfuro de cobre (II)	CuS	18 °C	8.5×10 ⁻⁴⁵	C, L
Cloruro de cobre (I)	CuCl	18 °C-20 °C	1.02×10 ⁻⁶	C
Hidróxido de cobre (I) (en equilib. con Cu ₂ O + H ₂ O)	Cu(OH)	25 °C	2×10 ⁻¹⁵	w ₁
Sulfuro de cobre (I)	Cu ₂ S	16 °C-18 °C	2×10 ⁻⁴⁷	C, L
Hidróxido de hierro (III)	Fe(OH) ₃	18 °C	1.1×10 ⁻³⁶	C, L
Carbonato de hierro (II)	FeCO ₃	18 °C-25 °C	2×10 ⁻¹¹	P
Hidróxido de hierro (II)	Fe(OH) ₂	18 °C	1.64×10 ⁻¹⁴	C, L
Hidróxido de hierro (II)	Fe(OH) ₂	25 °C	1×10 ⁻¹⁵ ; 8.0×10 ⁻¹⁶	P; w ₂
Sulfuro de hierro (II)	FeS	18 °C	3.7×10 ⁻¹⁹	C, L

Fuente legend: L=Lange's 10th ed.; C=CRC Handbook of Chemistry and Physics 44th ed.; P=General Chemistry by Pauling, 1970 ed

2.2.4. PH

El pH es una medida de acidez o alcalinidad de una disolución. El pH indica la concentración de iones hidronio [H₃O]⁺ presentes en determinadas disoluciones. La sigla significa 'potencial hidrógeno', 'potencial de hidrógeno' o 'potencial de hidrogeniones' (pondus hydrogeni o potentia hydrogeni; del latín pondus, n. = peso; potencia, f. = potencia; hydrogenium, n. = hidrógeno). Este término fue

acuñado por el químico danés S. P. L. Sorensen (1868-1939), quien lo definió en 1909 como el opuesto del logaritmo en base 10 (o el logaritmo del inverso) de la actividad de los iones hidrógeno. Esto es:

$$PH = -\log_{10} [aH^+]$$

Desde entonces, el término "pH" se ha utilizado universalmente por lo práctico que resulta para evitar el manejo de cifras largas y complejas. En disoluciones diluidas, en lugar de utilizar la actividad del ion hidrógeno, se le puede aproximar empleando la concentración molar del ion hidrógeno.

Por ejemplo, una concentración de $[H_3O^+] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$ (0,0000001) es simplemente un pH de 7, ya que $pH = -\log [10^{-7}] = 7$

En disolución acuosa, la escala de pH varía, típicamente, de 0 a 14. Son ácidas las disoluciones con pH menores que 7 (el valor del exponente de la concentración es mayor, porque hay más iones en la disolución) y alcalinas las de pH superiores a 7. Si el disolvente es agua, el pH = 7 indica neutralidad de la disolución.

2.2.5. INFLUENCIA DEL pH EN LA SOLUBILIDAD

Si al disolverse parcialmente una sustancia poco soluble origina iones H_3O^+ o OH^- , o bien reacciona químicamente para originarlos, al variar la acidez del medio también cambiará la solubilidad de la sustancia.

Los casos más importantes son la solubilidad de hidróxidos y la de sales que se hidrolizan. De esta forma se disuelven carbonatos, sulfuros, fosfatos, etc. La solubilidad de estos aumenta a pH bajos, porque los iones básicos reaccionan con el agua debido a que los aniones se protonan en disolución ácida (Harris 2007).

En el caso del agua H^+ y OH^- tiene lugar en toda la disolución acuosa de acuerdo a la reacción (Redmore, 1991)



Dónde: K_w es el producto iónico

En el caso de los carbonatos se desprende CO_2 , ya que el ácido carbónico, H_2CO_3 , que se forma es inestable y se descompone.

Solubilidad de hidróxidos

Al añadir $Fe(OH)_3(s)$ a agua se establece el equilibrio $Fe(OH)_3(s) \leftrightarrow Fe^{3+}(aq) + 3 OH^-(aq)$.

¿Qué sucede al añadir disolución de una sustancia básica, por ejemplo NaOH, sólido o disuelto? Aumenta la $[OH^-]$, con lo que, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, el equilibrio de solubilidad del $Fe(OH)_3$ se desplaza a la izquierda, y disminuye su solubilidad.

¿Y qué sucederá al añadir una sustancia ácida, por ejemplo disolución de HCl? Aumenta la $[H_3O^+]$ y disminuye la $[OH^-]$, con lo que, de acuerdo con el principio

de Le Chatelier, el equilibrio de solubilidad del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se desplaza a la derecha, y aumenta su solubilidad.

2.2.6. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EL AUMENTO DE CONCENTRACIÓN DEL REACTIVO EN LA CINÉTICA DE REACCIÓN

La Cinética Química estudia dos aspectos de una reacción química: la velocidad de la reacción que mide la variación de la concentración de reactivos y productos con el tiempo, y el mecanismo de la reacción para pasar de reactivos a productos.

La velocidad de una reacción se define como la disminución de la concentración de un reactivo o el aumento de la concentración de un producto con el tiempo. Se expresa en términos de la concentración de uno de los reactivos o productos que intervienen en la reacción, siempre como una magnitud positiva y con unidades de concentración dividido por tiempo (M/s).

La velocidad de reacción de una reacción química depende, principalmente, de los siguientes factores:

- La naturaleza de las sustancias que reaccionan
- La concentración de dichas sustancias
- La temperatura
- La acción de catalizadores

En cualquier estudio cinético se determina la concentración de alguna de las especies que intervienen en la reacción en un determinado momento a una temperatura fija. Se determina la cantidad de reactivo que queda o de producto

que se forma cuando ha transcurrido cierto tiempo. Conociendo las cantidades iniciales de reactivos se calcula la variación de la concentración con el tiempo.

Existen dos tipos de métodos experimentales para determinar las concentraciones, conocidos como método químico y método físico:

En el método químico se retira una parte del sistema en reacción a intervalos fijos de tiempo, para efectuar un análisis y determinar la cantidad de reactivo o de producto, con lo cual se calcula la velocidad de reacción.

En el método físico se mide alguna propiedad física de alguna especie de la reacción que es proporcional a su concentración, como por ejemplo la emisión o absorción de luz, la presión de los gases, la conductividad de las disoluciones...

Los métodos físicos son preferibles a los químicos porque éstos necesitan modificar o parar el sistema de reacción.

En general puede decirse que la velocidad de una reacción aumenta al elevar la temperatura (como valor medio podemos decir que un aumento de 10 grados en la temperatura duplica la velocidad de la reacción). Esto es debido a que el aumento de temperatura incrementa la energía media y la velocidad de las moléculas reaccionantes, aumentando el número de choques entre ellas y el número de moléculas que alcanza o supera la energía de activación, necesario para que el choque entre ellas sea eficaz. En 1889, Svante Arrhenius estableció empíricamente que las constantes de velocidad.

Si los reactivos están en disolución, cuanto mayor sea su concentración, más alta será la velocidad de la reacción en la que participen, ya que, al haber más partículas en el mismo espacio, aumentará el número de colisiones.

El ataque que los ácidos realizan sobre algunos metales con desprendimiento de hidrógeno es un buen ejemplo, ya que este ataque es mucho más violento cuanto mayor es la concentración del ácido.

2.2.7. TAPON QUÍMICO

Un tapón, buffer, solución amortiguadora o solución reguladora es la mezcla en concentraciones relativamente elevadas de un ácido débil y su base conjugada, es decir, sales hidrolíticamente activas. Tienen la propiedad de mantener estable el pH de una disolución frente a la adición de cantidades relativamente pequeñas de ácidos o bases fuertes. Se puede entender esta propiedad como consecuencia del efecto ion común y las diferentes constantes de acidez o basicidad: una pequeña cantidad de ácido o base desplaza levemente el equilibrio ácido-base débil, lo cual tiene una consecuencia menor sobre el pH.¹ Cada sistema buffer tiene su propio rango efectivo de pH, el cual dependerá de la constante de equilibrio del ácido o base empleado. Son importantes en el laboratorio y en la industria, y también en la química de la vida. Tampones típicos son el par amoníaco-cación amonio, ácido acético-anión acetato, anión carbonato-anión bicarbonato, ácido cítrico-anión citrato o alguno de los pares en la disociación del ácido fosfórico.

2.2.8. TAMPÓN BICARBONATO DE SODIO

Tal y como se ha comentado anteriormente, el tampón bicarbonato está compuesto por ácido carbónico (H_2CO_3) y bicarbonato (HCO_3^-) y el valor de su pKa es de 6,1. Es el tampón más importante de la sangre (pH=7,4), representa el 75 % de la capacidad buffer total de la sangre. También está presente en el líquido intersticial. Es un tampón muy eficaz porque la relación $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$ es

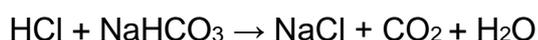
muy alta, lo que supone una alta capacidad para amortiguar los ácidos. Supone una ventaja el hecho que se trata de un sistema abierto ya que el CO_2 puede ser eliminado en la respiración muy rápidamente, los H^+ se pueden eliminar por vía renal y el HCO_3^- puede reemplazarse en la orina. En realidad, este tampón está compuesto por dos equilibrios, pues el ácido carbónico forma CO_2 , generando una molécula de H_2O .

2.2.9. MECANISMO DE ACTUACIÓN DE LAS SOLUCIONES TAMPÓN

Para poder entender con claridad el mecanismo que utiliza el organismo para evitar cambios significativos de pH, pondremos un ejemplo de actuación del tampón de más importancia en el organismo, el equilibrio de ácido carbónico (H_2CO_3) y bicarbonato (HCO_3^-), presente en el líquido intracelular y en la sangre. Como producto del metabolismo se produce CO_2 que al reaccionar con las moléculas de agua produce ácido carbónico, un compuesto inestable que se disocia parcialmente y pasa a ser bicarbonato según el siguiente equilibrio:



Entonces, el bicarbonato resultante se combina con los cationes libres presentes en la célula, como el sodio, formando así bicarbonato sódico (NaHCO_3), que actuará como tampón ácido. Supongamos que entra en la célula un ácido fuerte, por ejemplo, ácido clorhídrico (HCl):



Como se puede ver en la anterior reacción el efecto ácido clorhídrico queda neutralizado por el bicarbonato de sodio y resultan como productos sustancias que no provocan cambios en el pH celular y lo mantienen en su valor normal, que es 7,4.

2.2.10. CÁLCULO DEL PH DE EN UNA SOLUCIÓN TAMPÓN

Frecuentemente se utiliza la ecuación de Henderson-Hasselbalch para el cálculo del pH en soluciones reguladoras. Sin embargo, debe aclararse que esta ecuación no es aplicable en todos los casos, ya que para su deducción se realiza una serie de suposiciones. Esta ecuación suele proporcionar resultados incorrectos cuando las concentraciones del ácido y su base conjugada (o de la base y su ácido conjugado) son bajas. Para el cálculo del pH, se debe saber el pKa del ácido y la relación entre la concentración de sal y ácido, como se observa a continuación

$$pH = pKa + \log\left(\frac{[S]}{[A]}\right)$$

Dónde: S es sal, A es ácido

Recordemos que pKa de un ácido débil se obtiene a partir de su constante de acidez (Ka) y es específico para cada ácido.

Supongamos que disponemos de una determinada cantidad de un ácido débil, por ejemplo, ácido láctico de concentración 10 mm. Sabemos, que la concentración de su sal conjugada, el lactato, es de 2 mm y que el pKa ácido del ácido láctico es 3,86. Por tanto, podemos calcular el pH del ácido láctico en una solución acuosa sin ningún tipo de sistema tamponador con la ecuación de Henderson-Hasselbalch:



$$pH = 3,86 - \log(2 \text{ mm} / 10\text{mm}) = 3,86 - 0,7 = 3,16$$

Por tanto, el pH de una solución acuosa de ácido láctico de concentración 10 mM, sin la intervención de ningún tampón es 3,16. Es decir que si esto se produjese en el líquido intracelular y no existieran las soluciones amortiguadoras su pH estándar de 7,4 bajaría bruscamente hasta 3,16. Sin embargo, esto no ocurre en nuestro organismo gracias a los tampones químicos.

Si reflexionamos sobre la ecuación de Henderson-Hasselbalch se deduce que el pH del sistema amortiguador depende de la proporción relativa entre sal y ácido, y no de sus concentraciones absolutas. Es decir que si vamos añadiendo agua al sistema variarán las concentraciones absolutas de cada sustancia, pero no su cociente de concentraciones. No obstante, si la dilución es muy grande, el equilibrio del ácido y su sal conjugada se desplaza hacia los productos y, por tanto, aumenta la sal y disminuye el ácido, entonces el cociente sal/ácido aumenta muy significativamente.

2.2.11. AGENTE QUELANTE

Un quelatante, o *secuestrante*, o *antagonista* de metales pesados, es una sustancia que forma complejos con iones de metales pesados. A estos complejos se los conoce como quelatos, palabra que proviene de la palabra griega *chele* que significa "garra".

Los quelatos son complejos formados por la unión de un metal y un compuesto que contiene dos o más ligandos potenciales. El proceso de formación del quelato se conoce como quelatación o quelación. El producto de tal reacción es un anillo heterocíclico. Un quelatante es un ligando polidentado que se coordina a un ion central por dos o más átomos dativos. Los anillos de 5 a 6 miembros poseen más estabilidad, por lo que se diseñan quelatantes polidentados, es decir, multiligantes, para lograr complejos de alta estabilidad. La formación de quelatos polidentados da por resultado un compuesto

mucho más estable que cuando el metal se une solamente con un átomo ligante (monodentado). Esto se debe sobre todo a efectos entrópicos, ya que después de la primera coordinación las demás etapas suelen producirse liberando los ligandos coordinados anteriormente y aumentando así la entropía del sistema.

La estabilidad de los quelatos varía con el metal y con los átomos ligantes. Por ejemplo, el mercurio y el plomo tienen mayor afinidad por el azufre y el nitrógeno que por el oxígeno. Estas diferencias sirven como base de la acción de los quelatantes en el cuerpo humano.

Los quelatos resultantes que se forman en el cuerpo son solubles en agua y se excretan intactos en gran parte por la orina, a una velocidad más rápida que la esperada para el metal en sí.

2.2.12. CLASES DE AGENTES QUELANTES

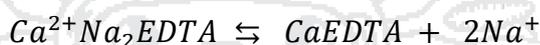
Pueden dividirse en dos tipos de sustancias: orgánicas e inorgánicas. Dentro de los quelantes orgánicos se tiene los poliaminocarboxilos, principalmente las sales de EDTA, DTPA y NTA. Los secuestrantes inorgánicos comprenden principalmente los polifosfatos de los cuales el más ampliamente utilizado es el. Los quelantes poliaminocarboxílicos más utilizados son comúnmente designados por sus nombres abreviados (siglas). Estos secuestrantes de presentan principalmente en sus formas ácidas o de sales alcalinas: sódicas amónicas y de aminas (Othmer, 1954).

2.2.13. SELECTIVIDAD DE LA QUELACIÓN

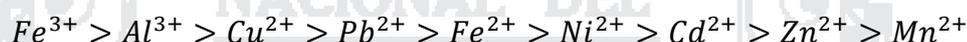
Cuando en un sistema hay más de un metal presente, se formara primero un quelato cuya constante de estabilidad sea más grande o, dicho de otra manera,

el metal condicha constante desplazara a los metales con una constante de estabilidad menor (Fuerstenau et al. 1999).

Los metales monovalentes son retenidos únicamente mediante interacciones débiles de intercambio catódico, por los que son desplazados rápidamente por metales pesados (Cruz et al. 2007). Así muestra en las ecuaciones (4) y (5) (Di Palma, 2009).

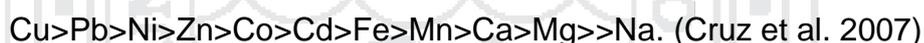


La secuencia de estabilidad de los iones complejos de EDTA es como sigue:



(Cruz et al.20072007, cita Klamberg et al. 1989).

Las estabilidad es de los quelatos metálicos de EDTA se afectan marcadamente por la presencia de otros iones metálicos bivalentes. El cobre y otros metales divalentes pesados forman quelatos con el grupo activo con una selectividad que, en la mayoría de los casos, siguen el siguiente orden:



2.2.14. COORDINACIÓN DE LIGANDOS

En química de coordinación, un ligando es un ion o molécula que se une a un átomo de metal central para formar un complejo de coordinación. El enlace entre el metal y el ligando generalmente involucra la donación de uno o más pares de electrones del ligando. La naturaleza del enlace metal-ligando oscila entre el enlace covalente y el enlace iónico. Los ligandos en un complejo dictan la reactividad del átomo central, incluyendo las tasas de sustitución del ligando, la reactividad de los ligandos a sí mismos, y redox. Los ligandos se clasifican de

muchas maneras: su carga, su tamaño, la identidad del átomo de coordinación, y el número de electrones donados al metal.

Los ligandos simples, como el agua o el anión cloruro, sólo forman un enlace con el átomo central y por ello se llaman monodentados. Algunos ligandos son capaces de formar múltiples enlaces de coordinación, y se describen como bidentados, tridentados, etc. El EDTA es hexadentado, lo cual le da una gran estabilidad a sus complejos.

El proceso de enlace al ion metálico por más de una posición de coordinación por ligando se llama quelación. Los compuestos que forman complejos de esta forma se llaman agentes quelantes o quelatos, y, generalmente, tienen mucha mayor tendencia a formar complejos que sus homólogos monocoordinantes. Uno de estos agentes quelantes, de importancia industrial, es el EDTA.

2.2.15. EL EDTA

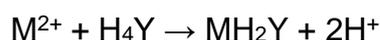
El ácido etilendiaminotetraacético, también denominado EDTA o con menor frecuencia AEDT, es una sustancia utilizada como agente quelatante que puede crear complejos con un metal que tenga una estructura de coordinación octaédrica. Coordina a metales pesados de forma reversible por cuatro posiciones acetato y dos amino, lo que lo convierte en un ligando hexadentado, y el más importante de los ligandos quelatos.

EDTA, ácido etilendiaminotetraacético, tiene cuatro carboxilos y dos grupos amino; grupos que pueden actuar como donantes de pares electrones, o bases de Lewis. La capacidad de EDTA para potencialmente donar sus seis pares de electrones para la formación de enlaces covalentes coordinados a cationes metálicos hace al EDTA un ligando hexadentado. Sin embargo, en la práctica EDTA suele estar parcialmente

ionizado, y, por tanto, formar menos de seis enlaces covalentes coordinados con cationes metálicos.

El disodio EDTA se utiliza comúnmente para estandarizar las soluciones acuosas de cationes de metales de transición. Tenga en cuenta que la forma abreviada de $\text{Na}_{4-x}\text{H}_x\text{Y}$ se puede utilizar para representar a cualquier especie de EDTA, con la designación de x número de protones ácidos enlazados a la molécula de EDTA.

EDTA forma un complejo octaédrico con la mayoría de cationes metálicos $2+$, M^{2+} , en solución acuosa. La razón principal de que el EDTA se utiliza de manera amplia en la normalización de los cationes metálicos de soluciones es que la constante de formación para la mayoría de complejos cationes metálicos con EDTA es muy alta, lo que significa que el equilibrio de la reacción:



Se encuentra ahora a la derecha. Llevar a cabo la reacción en una solución tampón básico elimina H^+ , cuando este se forma, lo que también favorece la formación de los complejos de EDTA con cationes metálicos como producto de la reacción. Para la mayoría de los propósitos se puede considerar que la formación de los complejos EDTA con cationes metálicos es completa, y esta es la principal razón por el cual el EDTA se utiliza en valoraciones/estandarizaciones de este tipo.

2.2.16. EL EDTA COMO AGENTE QUELANTE

La propiedad poco usual del EDTA es su capacidad para quelar o complejar iones metálicos en una relación compleja metal: EDTA 1:1. La forma completamente deprotonada del EDTA permite que se una a los iones metálicos (Flashka, 1964): formando complejos con casi todos los iones metálicos polivalentes con muchos cationes monovalentes, incluyendo metales alcalinos. Los cuales son retenidos únicamente mediante interacciones débiles de intercambio catiónico, por lo que son desplazados rápidamente por metales

pesados (Cruz et al. 2007). Estos metales pesados son los elementos de transición que a través de sus orbitales “d” que se encuentran semilleros, permiten recibir pares electrónicos del ligando EDTA. Esto se explica a través del enlace de Lewis el cual el ion metálico central de un complejo es ácido de Lewis, que se caracteriza por aceptar pares de electrones de los ligandos, mientras que los grupos ligando del complejo son donadores de electrones constituyéndose como bases de Lewis (Cruz et. al 2007).

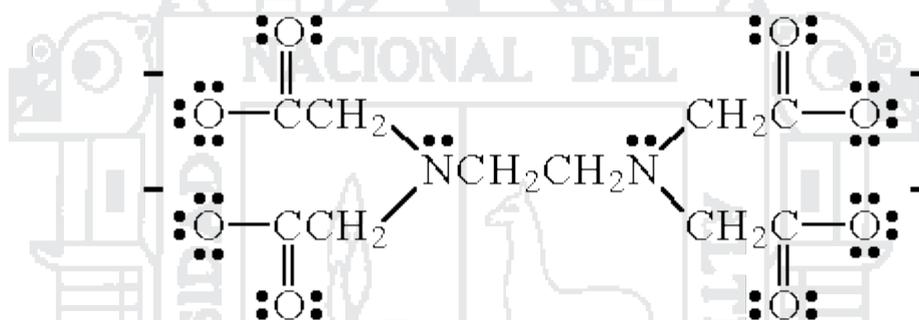
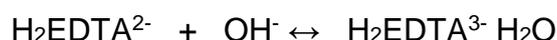
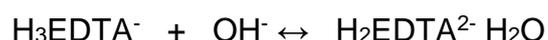


Figura N° 1: Formula del EDTA

Figura: ión EDTA⁴⁻ cuando ioniza a partir de etilendiaminotetraacetato sódico (Chem Purdue)

A pH bajos (3-4), los compuestos de EDTA llegan a estar cada vez más protonados, siendo las especies protonadas H₂EDTA²⁻ y H₃EDTA⁻ (Rubio et al. 1978 quien cita a Martell, 1971). El incremento del pH no presenta la cantidad total de iones OH⁻ liberados por que algunos de estos son consumidos en la deprotonación de las especies de EDTA en solución de acuerdo a:



Es también posible que se puedan producir otras reacciones con el OH⁻ (Rubio et al. 1978). El EDTA coordina a metales de forma reversible a cuatro posiciones

acetato a través de cuatro oxígenos y dos nitrógenos con el amino lo que lo convierte en un ligando hexadentado, puede formar complejos con un metal que tenga una estructura de coordinación octaédrica (figura z).

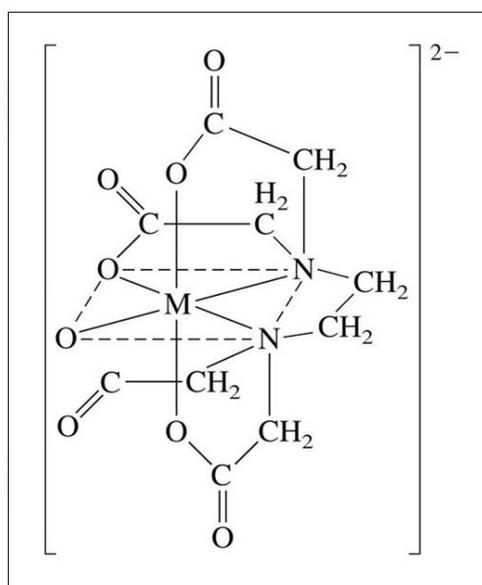
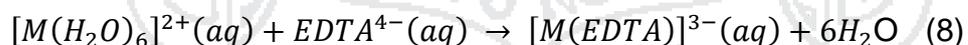


Figura N° 2: la coordinación del EDTA con un metal

Figura 1: Coordinación de EDTA con un ion M^{2+} (cortesía Chapter)

Estos complejos de EDTA, son obtenidos por la acción de los cationes con el $EDTA^{4-}$ en soluciones acuosas. La reacción es de sustitución del agua coordinada por el $EDTA^{4-}$ como indica la reacción 8 (Mitchel, 1997).



La reacción de los iones metálicos tiene lugar en todo el rango de pH; siempre y cuando, a ciertos pH's el ión metálico este en forma de quelato (solubilizado) o precipitado como hidróxido, según sea el valor de pK o $pMOH$ (kps). Otros aniones presentes pueden competir con el complejante según su concentración y pH (Rubio et al. 1978 cita a Martell et al. 1975).

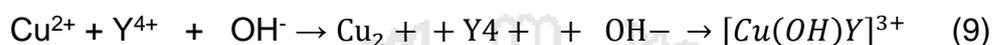
Para el caso específico de la quelación del hierro en presencia de otros iones; indican, que el complejo Fe-EDTA predomina en las disoluciones ácidas debido

a su gran estabilidad; así el ligando EDTA muestra preferencia por Fe (II Y III) a pesar de las altas concentraciones de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} en las disoluciones del suelo; excepto en los suelos alcalinos, donde las concentraciones de estos iones es alta y la muy baja solubilidad del hidróxido de Fe(III) favorecen la formación de complejos divalentes con EDTA (Vandevivere et al. 2001). Smith y Martell, (1977) mencionan que los agentes complejantes de EDTA forman complejos estables de cobre en un amplio rango de pH. Basados en los diagramas de fracciones de EDTA en función del pH señalan que el EDTA es el siguiente quelante más efectivo para extender la región de solubilidad del cobre (Cruz et al. 1997).

Cuando se lixivia iones de Cu^{2+} en presencia de Fe^{3+} la interferencia del hierro en la complejación del cobre con EDTA, podría ser esperada debido a su alta constante de estabilidad ($\log K$) para la formación de complejos de EDTA. El $\log k$ para el Fe^{2+} -EDTA (14,3 a 25 °C y $\mu = 0,1$) es algo bajo; sin embargo la competitividad de las especies de Fe por la complejación con EDTA podría ser limitada por la baja solubilidad acuosa del Fe a pH Básico. Aquellos suelos que tienen elevado contenido de calizas (CaCO_3) producen un efecto tamponque dificulta la solubilidad de los óxidos e hidróxidos de Fe. Por lo tanto, los factores que determinan la disponibilidad del Fe en el suelo, son el pH el tipo de mineral del que procede, Así mismo ocurre en suelos alcalinos y calizos (pH 7,5 a 8,5) en los que el Fe se encuentra en forma de óxidos e hidróxidos de baja solubilidad (Pociecha et al. 2001).

La ausencia de Na_4EDTA en un proceso de lixiviación hace que el ión Cu^{2+} lixiviando en solución alcalina sea hidrolisado y los productos hidrolíticos formados se adhieran a la superficie de las partículas de mineral, evitando que

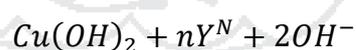
la lixiviación continúe. Sin embargo la presencia de Na_4EDTA el ión Cu^{2+} lixiviando ($\text{pH} = 13.5$ a temperatura $358\text{ }^\circ\text{C}$, insuflando oxígeno por la reacción anódica es inminentemente consumido a través de la siguiente quelación (konishi et al. 1991).



Además indican que es ampliamente aceptado que la quelación del ión cobre con el ligando EDTA libre ocurre instantáneamente e irreversiblemente (Konishi et al. 1994).

Al parecer el hidróxido de sodio es el lixivante, mientras que el EDTA actúa recién sobre el ion Cu^{2+} para quelarlo. Si se lixiviera solo con NaOH , inicialmente lixiviaría el mineral, pero al cabo de unos minutos se saturaría, debido a la presencia del precipitado de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ formado. Sin embargo de estos planteamientos se deriva el interés para la comprobación o corrección de estas afirmaciones.

Propusieron entre otras una ecuación que expresa la lixiviación del hidróxido cúprico actuación (10) (Tomasec y Neumann, 1981)



2.2.17. LIXIVIACIÓN

La lixiviación es un proceso por el cual se extrae uno o varios solutos de un sólido, mediante la utilización de un disolvente líquido. Ambas fases entran en contacto íntimo y el soluto o los solutos pueden difundirse desde el sólido a la fase líquida, lo que produce una separación de los componentes originales del sólido.

Algunos ejemplos son:

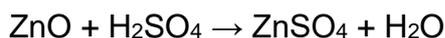
- El azúcar se separa por lixiviación de la remolacha con agua caliente.
- Los aceites vegetales se recuperan a partir de semillas (como los de soja y de algodón) mediante la lixiviación con disolventes orgánicos.
- La extracción de colorantes se realiza a partir de materias sólidas por lixiviación con alcohol o soda.

Dentro de ésta, tiene una gran importancia en el ámbito de la metalurgia, ya que se utiliza mayormente en la extracción de algunos minerales como oro, plata y cobre. También se utiliza en Tecnología Farmacéutica.

En metalurgia extractiva se conoce como lixiviación al proceso de extraer desde un mineral una especie de interés por medio de reactivos que la disuelven o transforman en sales solubles. En otras palabras, en la lixiviación se recuperan especies útiles desde una fase líquida, correspondiente a la sustancia o una sal de esta en disolución acuosa. Los minerales que usualmente son lixiviados son aquellas menas oxidadas (óxidos, carbonatos, sulfatos, silicatos, etc.).

La lixiviación es una técnica ampliamente utilizada en metalurgia extractiva que convierte los metales en sales solubles en medios acuosos. En comparación con las operaciones pirometalúrgicas, la lixiviación es más fácil de realizar y mucho menos dañina, ya que no se produce contaminación gaseosa. Sus principales inconvenientes son su alta acidez de trabajo y en algunos casos sus efluentes residuales tóxicos, y también su menor eficiencia causada por las bajas temperaturas de la operación, que afectan dramáticamente las tasas de reacción química.

El mineral usado para el proceso de lixiviación puede ser o bien oxidado o bien sulfurado. Por ejemplo, para un mineral oxidado, una reacción de lixiviación ácida simple puede ser ilustrada mediante la reacción de lixiviación del óxido de zinc:

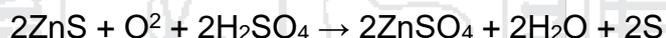


En esta reacción el ZnO sólido se disuelve, formando sulfato de zinc disuelto en agua.

En muchos casos pueden ser usados otros reactivos para lixiviar óxidos. Por ejemplo, en la metalurgia del aluminio, el óxido de aluminio reacciona con soluciones alcalinas:



La lixiviación de sulfuros es un proceso más complejo debido a la naturaleza refractaria de minerales de sulfuro. Esto implica a menudo el uso de recipientes a presión, llamados autoclaves. Un buen ejemplo del proceso de autoclave de lixiviación se puede encontrar en la metalurgia del zinc. Se describe mejor por la siguiente reacción química:



Esta reacción se produce a temperaturas superiores al punto de ebullición del agua, creando así una presión de vapor dentro del recipiente. El oxígeno se inyecta a presión, haciendo que la presión total en la autoclave sea mayor a 0,6 MPa.

La lixiviación de los metales preciosos como el oro puede llevarse a cabo con cianuro o el ozono bajo condiciones suaves.

El cobre nativo, que hoy raramente se utiliza con fines industriales, ya que es preferible extraer de los minerales más abundantes como cuprita, la calcopirita, covelina y la tetraedrita.

Se encuentra en cantidades relativamente pequeñas en:

- Europa Alemania Finlandia, Rusia en Hesse-Nassau de Cornualles (Reino Unido), en Puget Théniers (Francia);

- Italia Val di Cecina (provincia de Pisa) Impruneta ([provincia [de Florencia]]) Valmalenco (Provincia de Sondrio) y Saint-Marcel (Valle de Aosta);
- América del Sur: Bolivia, Chile;
- EE.UU.: Lago Superior (muestras de varias toneladas), Arizona, Nueva Jersey y Nuevo México.

En un mineral oxidado, el material del mineral ha sido oxidado o erosionado, posiblemente en un área que es atípica de los yacimientos sulfuros primarios, y para los cuales se requiere algún tipo de procesamiento especial.

Incluso el uso de los óxidos es hoy muy limitado debido a la baja cantidad de mineral disponible. En el caso de los óxidos es posible seguir a un procedimiento de producción similar a la de hierro.

2.2.18. QUELACIÓN DEL COBRE

El cobre es un elemento de transición interna que posee 29 pares de electrones, pero cuando forma compuestos (hidróxidos, carbonatos, etc.), trabaja a menudo con su mayor valencia, implicando la pérdida de sus electrones. La mayoría de compuestos en estado acuoso se disuelven parcial o totalmente dando lugar al ion Cu^{2+} y sus radicales respectivos. Este ion con $27 e^-$ reacciona con el agente complejante (EDTA) a pH básico, formando un ion complejo estable a través de enlaces covalentes coordinados, en donde el cobre puede aceptar 4 o 6 pares electrónicos enlazables; es decir 8 a 12 e^- libres respectivamente del EDTA, de los cuales 4 e^- corresponden a 8 e^- a 4 oxígenos.

Un pH alcalino, corresponde a cierta concentración de iones hidroxilo, provocara la formación de partículas insolubles de óxidos e hidróxidos metálicos, sustrayendo el ión metálico del quelato formado. Este antagonismo determinara

la elección del secuestrante, y el más apto será el que para un metal y pH determinado tenga la máxima constante de estabilidad.

2.2.19. HIDROXIDO DE SODIO

El hidróxido de sodio (NaOH) o hidróxido sódico, también conocido como soda cáustica o sosa cáustica, es un hidróxido cáustico usado en la industria (principalmente como una base química) en la fabricación de papel, tejidos, y detergentes. Además, se utiliza en la industria petrolera en la elaboración de lodos de perforación base agua. A nivel doméstico, son reconocidas sus utilidades para desbloquear tuberías de desagües de cocinas y baños, entre otros.

A temperatura ambiente, el hidróxido de sodio es un sólido blanco cristalino sin olor que absorbe la humedad del aire (higroscópico). Es una sustancia manufacturada. Cuando se disuelve en agua o se neutraliza con un ácido libera una gran cantidad de calor que puede ser suficiente como para encender materiales combustibles. El hidróxido de sodio es muy corrosivo. Generalmente se usa en forma sólida o como una solución de 50%.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

3.1. PREVIO AL TRABAJO DE EXPERIMENTACIÓN

Se trabajó con 40 Kg de mineral, **con una ley de cabeza 3,73 % de cobre en el mineral oxidado de cobre**. El cual fue chancado y pulverizado en el laboratorio de Concentración de Minerales de la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica U.N.A. Puno, hasta una granulometría de -200. Luego este fue cuarteado hasta que quedaron 2 kg de mineral del cual se tomaron 1000 g los cuales fueron enviados a los Laboratorios Analíticos del Sur para el análisis químico de cobre y el análisis de la composición del mineral.

La ley de cabeza del mineral oxidado de cobre es de 3,73 % empleando la cantidad de 20 g por muestra esto nos da como contenido por muestra de 0,746 g de cobre.

Se trabajó con Etilendiaminotetraacético (EDTA), bicarbonato de sodio e hidróxido de sodio. El EDTA. Las especificaciones del EDTA fórmula (Na_3EDTA), concentración del EDTA a un 87% a un pH 11.7 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{ONa}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Estos conceptos, junto con los conceptos teóricos encontrados ayudaron a validar las pruebas preliminares y subsecuentemente en las pruebas experimentales definitivas del trabajo cuyas metodologías se basaron en

pruebas parecidas realizadas antes por Bingol et al. (2004); Konishi et al. (1991); Tomasek et al. (1982). Carpio (2013). Para conocer el proceso en forma experimental se hizo lo siguiente:

Se trató de lixiviar muestras de mineral de 2 gramos. Cada una bajo los siguientes parámetros de temperatura a 20 y 25 °c, pH de 12 a 13,5 y tiempo de agitación de 120 y 180 minutos además de esto con una cantidad de 2 g de EDTA por muestra. Logrando obtener resultados positivos. Estas pruebas lixiviaron los dos gramos de mineral oxidado de cobre encontrándose una baja concentración de cobre en los resultados a simple vista, por la tonalidad que los productos lixiviados presentaban.

Lo que se desea encontrar es el porcentaje de recuperación que nos da la lixiviación, manejando las siguientes variables: de concentración de EDTA, temperatura, pH y tiempo para lo cual se empleó el programa de simulación llamado "STADGRAPHICS XVI.I". Para conocer el proceso experimental se procedió de la siguiente manera.

Se manejaron como variables

Tabla N° 2 : Statgraphics

PARAMETROS DE LIXIVIACION EMPLEADOS				
Valores	Min	Unid.	Max	Unid.
Concentración de EDTA	0,1	molar	0,2	molar
pH	12		13,5	
Tiempo de agitación	120	min	180	Min
Temperatura	20	°C	30	°C

Fuente: Elaboración propia

Al trabajar con estos valores en el programa Statgraphics nos da el número de pruebas a ejecutar en este caso 16 y un punto centro además las variables de cada una de las pruebas.

Tabla N° 3: INTERACCIONES ENTRE LAS PRUEBAS Y LAS VARIABLES Statgraphics

NUMERO DE CADA PRUEBA	Concentración de EDTA (M)	PH	Temperatura (°c9	Tiempo (min.)
1	0,1	12	20	120
2	0,2	12	20	120
3	0,1	12	30	120
4	0,2	12	30	120
5	0,1	12	20	180
6	0,2	12	20	180
7	0,1	12	30	180
8	0,2	12	30	180
9	0,15	12,75	25	150
10	0,1	13,5	20	120
11	0,2	13,5	20	120
12	0,1	13,5	30	120
13	0,2	13,5	30	120
14	0,1	13,5	20	180
15	0,2	13,5	20	180
16	0,1	13,5	30	180
17	0,2	13,5	30	180

Fuente: Elaboración propia

Para las pruebas se emplearon 20 g de mineral cuya ley según el análisis resultado es del 3,73%

3.2. PROCEDIMIENTO REALIZADO EN EL PROGRAMA STATGRAPHICS

Definir las variables respuesta a ser medidas

Tabla N° 4: Statgraphics

Nombre	Unidades	Analizar	Objetivo	Destino	Impacto	Sensibilidad	Bajo	Alto
Porcentaje de Recuperación de cobre	%	Media	Maximizar		3,0	Medio	0,0	100,0

Fuente: Elaboración propia

Definir los factores experimentales que van a variar

Tabla N° 5: Statgraphics

Nombre	Unidades	Tipo	Papel	Bajo	Alto	Niveles
A:Concentración de EDTA	molar	Continuo	Controlable	0,1	0,2	
C:pH		Continuo	Controlable	12,0	13,5	
B:Temperatura	°C	Continuo	Controlable	20,0	30,0	
D:Tiempo	min.	Continuo	Controlable	120,0	180,0	

Fuente: Elaboración propia

Seleccione el diseño experimental

Tabla N° 6: Statgraphics

Tipo of	Diseño	Puntos Centrales	Punto Central	Diseño es	Número de	Total
Factores	Tipo	Por Bloque	Colocación	Aleatorizado	Replicaciones	Ejecuciones
Proceso	Factorial 2 ⁴	1	Espaciado	No	0	17

Fuente: Elaboración propia

Total	Error
Bloques	D.F.
1	6

Número de muestras por ejecución: 1

Indicar el modelo inicial a ajustar a los resultados del experimento

Tabla N° 7: Statgraphics

Factores	Modelo	Coeficientes	Efectos excluidos
Proceso	lineal (efectos principales)	5	0

Fuente: Elaboración propia

3.2.1. TABLA ANOVA

Tabla N° 8: Statgraphics

Origen	D.F.
Modelo	4
Error total	12
Falta de ajuste	12
Error puro	0
Total (correr.)	16

Fuente: Statgraphics

La tabla ANOVA muestra los grados de libertad posibles para estimar el error experimental. Habitualmente se utilizan dos estimaciones: el error total, que incluye los grados de libertad que han sido utilizados para estimar los efectos que no están en el modelo actual, y el error puro que proviene solamente de las ejecuciones replicadas. En este caso, el error total tiene 12 grados de libertad, mientras que el 0 de los grados de libertad provienen del error puro. En general, es una buena idea tener al menos tres o cuatro grados de libertad en el error para que los efectos estimados sean estadísticamente significativos. En otro caso, los contrastes estadísticos tendrán muy poca potencia.

3.2.2. COEFICIENTES DEL MODELO

Tabla N° 9: Statgraphics

				Potencia at	Potencia	Potencia
Coeficiente <i>t</i>	Standard Error	VIF	R-Cuadrado	SN = 0.5	SN = 1.0	SN = 2.0
A	0,25	1,0	0,0	15,16%	45,22%	95,58%
B	0,25	1,0	0,0	15,16%	45,22%	95,58%
C	0,25	1,0	0,0	15,16%	45,22%	95,58%
D	0,25	1,0	0,0	15,16%	45,22%	95,58%

Alpha = 5,0%, Error total de sigma estimado con 12 d.f.

Fuente: Elaboración propia

Esta tabla muestra los errores estándar de los coeficientes en el modelo ajustado, como un múltiplo del error experimental sigma. El error estándar más

pequeño será el que estima los coeficientes de forma más precisa. También se incluyen los factores de inflación de la varianza VIF, que miden el aumento de la varianza de los factores estimados debido a la falta de ortogonalidad en el diseño. VIF's por encima de 10, de los cuales hay 0, son usualmente considerados para indicar problemas serios de falta de ortogonalidad. El estadístico R-cuadrado mide el grado de correlación de los coeficientes con otros coeficientes.

La tabla también muestra la potencia del diseño para cada efecto. La potencia se define como la probabilidad de identificar un efecto de una magnitud dada como estadísticamente significativo cuando se analizan los datos. Se muestra para 3 ratios señal-ruido, donde SN se define como dos veces la magnitud del coeficiente de regresión dividido por la desviación estándar del error experimental. Por ejemplo, la probabilidad de obtener un resultado significativo para el efecto A cuando este efecto es la mitad del error experimental sigma es igual a 15,16%.

3.2.3. MATRIZ DE ALIAS

Tabla N° 10: Statgraphics

Efecto	AA	AB	AC	AD	BB	BC	BD	CC	CD	DD
constante	0,9412				0,9412			0,9412		0,9412
A										
B										
C										
D										

Fuente: Elaboración propia

La matriz de alias indica la extensión de la anchura de los efectos que van a ser estimados que son confundidos con efectos que no están en el modelo actual. Cada fila representa un efecto que va a ser estimado. Un valor no nulo en una celda indica que el efecto en la columna correspondiente, multiplicado por el

valor en la celda, se añade al efecto estimado cuando se ajusta el modelo. Puede utilizar Opciones de Análisis para cambiar los efectos que son incluidos en el modelo y las Opciones de Panel para seleccionar el orden máximo para los efectos confundidos.

3.2.4. MATRIZ DE CORRELACIÓN

Tabla N° 11: Statgraphics

	A	B	C	D
A	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000
B	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000
C	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000
D	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000

Fuente: Elaboración propia

La matriz de correlación muestra las correlaciones entre las columnas de la matriz de diseño. Un diseño perfectamente ortogonal mostrará una matriz diagonal con 1's en la diagonal y 0's fuera de ella. Cualquier término distinto de cero implica que los estimados de los efectos correspondientes a esa fila y columna estarán correlacionados. En este caso, no hay correlación entre ninguno de los efectos. Esto significa que se obtendrán estimados 'limpios' para todos esos efectos.

3.2.5. INFLUENCIA

Tabla N° 12: Statgraphics

N° de Prueba	Leverage	Localización
1	0,308824	Otro
2	0,308824	Otro
3	0,308824	Otro
4	0,308824	Otro
5	0,308824	Otro
6	0,308824	Otro
7	0,308824	Otro
8	0,308824	Otro
9	0,0588235	Estrella
10	0,308824	Otro
11	0,308824	Otro
12	0,308824	Otro
13	0,308824	Otro
14	0,308824	Otro
15	0,308824	Otro
16	0,308824	Otro
17	0,308824	Otro

Leverage medio = 0,294118

Fuente: Elaboración propia

Esta tabla muestra el leverage para cada ejecución en el diseño de experimentos. Leverage es un estadístico que mide la influencia de cada ejecución en la determinación de los coeficientes del modelo estimado. En este caso, una ejecución media tendrá un leverage de 0,294118. Ejecuciones con leverage alto tendrán un impacto alto inusual en el modelo ajustado comparado con otras ejecuciones. No hay ejecuciones con más de 3 veces el leverage medio.

3.3. CALCULOS ESTEQUIOMETRICOS PREVIOS A LA LIXIVIACIÓN DE MINERAL OXIDADO DE COBRE

Antes de llevar a cabo las pruebas en el laboratorio se decidió usar 20 g de mineral. Luego se realizaron los cálculos estequiométricos, (considerando la solubilidad del EDT y la molaridad deseada de 0,1 y 0,2 molar) para saber la cantidad de EDTA a emplear.

$$\begin{array}{r} 20 \text{ g de mineral} \text{ ----- } 100\% \\ X \text{ ----- } 3,73 \end{array}$$

$$X = 0,746 \text{ g de cobre Cu en el mineral}$$

Por estequiometria y solubilidad se calculó la cantidad de EDTA. La reacción molar del Cu al EDTA es de 1:1 debido a la forma completamente deprotonada del EDTA permite que se unan a los iones metálicos (Flecha, 1964) por lo tanto:

$$0,746 \text{ g Cu} \times \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,546 \text{ g Cu}} = 0,0117395272$$

$$0,0117395272 \text{ mol de Cu} \times \frac{1 \text{ mol de EDTA}}{1 \text{ mol Cu}} = 0,0117395272 \text{ mol de EDTA}$$

Puesto que la investigación fue basada en minerales oxidados de cobre, entonces había una parte de EDTA que podría tal vez reaccionar con el mineral sulfurado de cobre y con otras sustancias, aunque se sabe que para lixiviar un mineral sulfurado previamente se tiene que tostar con el fin de oxidarlo (Tomasec et al.1981; konishi et al. 1990). Reduciendo así la cantidad útil de EDTA.

Para una molaridad de 0,1:

$$\frac{0,0117395272 \text{ mol de EDTA}}{0,1 \text{ mol/L}} \times \frac{1000 \text{ ml solución}}{1 \text{ L sol}} = 117,3952 \text{ ml de solución}$$

$$\frac{0,1 \text{ mol de EDTA}}{1000\text{ml de solución}} \times \frac{372,2422 \text{ g de EDTA}}{1 \text{ mol de EDTA}} \times 117,3952 \text{ ml de solución}$$

$$= 4,369947 \text{ g EDTA}$$

Para una molaridad de 0,2:

$$\frac{0,2 \text{ mol de EDTA}}{1000\text{ml de solución}} \times \frac{372,2422 \text{ g EDTA}}{1 \text{ mol de EDTA}} \times 117,3952 \text{ ml de solución}$$

$$= 8,7398895 \text{ g EDTA}$$

Para una molaridad de 0,15:

$$\frac{0,15 \text{ mol de EDTA}}{1000\text{ml de solución}} \times \frac{372,2422 \text{ g EDTA}}{1 \text{ mol de EDTA}} \times 117,3952 \text{ ml de solución}$$

$$= 6,5549 \text{ g EDTA}$$

Siendo que para el primer caso se requiere 4,369947 g de mineral, en el segundo caso 8,7398895 g y en el punto centro 6,5549 g de EDTA. Para realizar las pruebas estas se calculan para el caso 1 con una molaridad de 0,1 y 120 ml de solución que emplearon:

$$\begin{array}{l} 4,369947 \text{ g de EDTA} \text{ ----- } 117,3952 \text{ ml de solución} \\ X \text{ ----- } 120 \text{ ml de solución} \\ X = 4,4669 \text{ g de EDTA} \end{array}$$

Además se considera el porcentaje de concentración del reactivo EDTA Insuquímica, siendo este de 87%.

$$\begin{array}{l} 4,4669 \text{ g de EDTA} \text{ ----- } 87\% \text{ de concentración} \\ X \text{ ----- } 100\% \text{ de concentración} \\ X = 5,1343 \text{ g de EDTA} \end{array}$$

Para ambos casos se agregó el 21,75% de EDTA, considerando en contenido de otros metales contenidos en el mineral que pudieran consumir reactivo.

$$\frac{121,77 \times 5,1343 \text{ g de EDTA}}{100} = 6,2521 \text{ g de EDTA}$$

Para el caso 2 con una molaridad de 0,2 y 60 ml de solución se emplearon:

$$\begin{array}{l} 8,7398895 \text{ g de EDTA} \text{ ----- } 117,3952 \text{ ml de solución} \\ X \text{ ----- } 120 \text{ ml de solución} \end{array}$$

$$X = 8,9338 \text{ g de EDTA}$$

Además se considera el porcentaje de concentración del reactivo EDTA Insuquímica, siendo este de 87%.

$$\begin{array}{l} 8,9338 \text{ g de EDTA} \text{ ----- } 87\% \text{ de concentración} \\ X \text{ ----- } 100\% \text{ de concentración} \end{array}$$

$$X = 10,2687 \text{ g de EDTA}$$

Para ambos casos se agregó el 21,77% de EDTA, considerando en contenido de otros metales contenidos en el mineral que pudieran consumir reactivo.

$$\frac{121,77 \times 10,2687 \text{ g de EDTA}}{100} = 12,5042 \text{ g de EDTA}$$

Para el caso 3 del punto medio, con una molaridad de 0,15 y 120 ml de solución se emplearon:

$$\begin{array}{l} 6,5549 \text{ g de EDTA} \text{ ----- } 117,3952 \text{ ml de solución} \\ X \text{ ----- } 120 \text{ ml de solución} \end{array}$$

$$X = 6,7003 \text{ g de EDTA}$$

Además se considera el porcentaje de concentración del reactivo EDTA Insuquímica, siendo este de 87%.

6,7003 g de EDTA - - - - - 87 % de concentración

X - - - - - 100% de concentración

X = 7,7015 g de EDTA

Para ambos casos se agregó el 21,77% de EDTA, considerando en contenido de otros metales contenidos en el mineral que pudieran consumir reactivo.

$$\frac{121,77 \times 7,7015 \text{ g de EDTA}}{100} = 9,3781 \text{ g de EDTA}$$

Ahora considerando las 17 pruebas de la hoja de trabajo.

3.4. METODOLOGÍA

En este trabajo se empleó el método descriptivo experimental. Para desarrollar la hoja de trabajo se empleó el programa “Statgraphics”, y las pruebas resultantes de la hoja de trabajo se llevaron a cabo en los laboratorios de la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica de la U.N.A. Puno.

3.4.1. PREPACIÓ DE LA SOLUCIÓN LIXIVIANTE

Se emplearon fioas de 250 ml. Para preparar las soluciones lixiviantes a diferentes pH. Para lo cual se siguió el siguiente procedimiento: se pesó en una balanza “Sartorius” de cuatro decimales, 7 g de bicarbonato de sodio (NaHCO_3 pro. Anal). Se colocó en una fiola de 250 ml según como correspondía a la prueba a realizar dependiendo de la concentración de Na_2EDTA , requerida para realizar dicha prueba. Por otro lado se pesó el Na_2EDTA , 6,2520 g, 12,5042 g, y

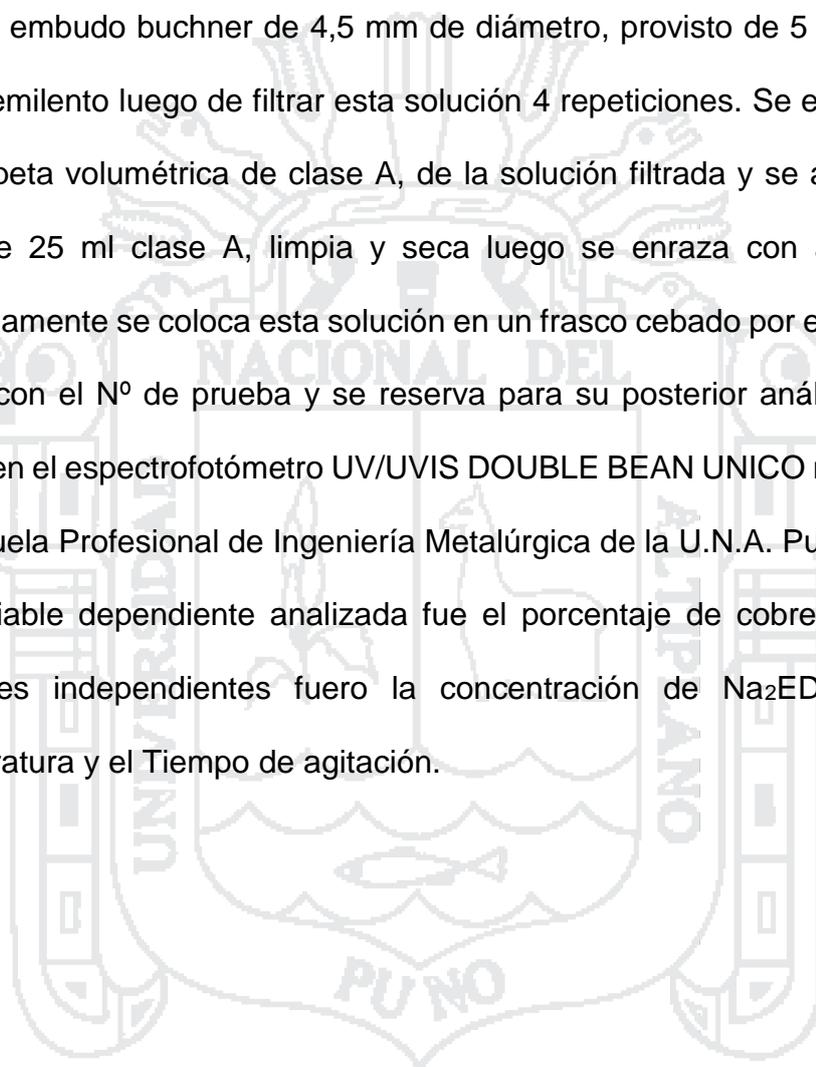
9,3781 g. cantidades requeridas para realizar cada prueba de acuerdo a los cálculos realizados, en una balanza “Sartorius” de cuatro dígitos y se colocó en la misma fiola, seguidamente se midió el pH en un pH-metro 827 lab METROHM después se fue añadiendo gota a gota la solución de hidróxido de sodio previamente preparada, hasta alcanzar el pH deseado en cada prueba ya se de 12 ó de 13,5 este procedimiento se repitió en las 17 pruebas según los que indicaba la hoja de trabajo que dio como resultado del programa “Statgraphig”

3.4.2. PROCEDIMIENTO PARA LIXIVIAR LAS MUESTRAS DE LA HOJA DE TRABAJO RESULTENTE DEL PROGRAMA “STATGRAPHIG”

Para el caso de las pruebas realizadas a temperatura ambiente se ha tratado de mantenerlas a un promedio de 20 °C, midiendo esta cada 20 minuto y en el caso de las pruebas a más temperatura se empleó un equipo que elevaba la temperatura y la mantenía estable (AREC heating magnetigstirrer) la temperatura se mantuvo a un promedio de 30 °C midiendo esta con un termómetro con un rango de 0 a 100 °C., cada 5 minutos. En cada caso se colocaron las muestras en un vaso de precipitados de 500 ml de capacidad, limpio y seco, seguidamente se añadió con sumo cuidado 20 gr. de mineral pesados en una balanza “Sartorius” de cuatro dígitos. Se añadieron 120 ml de las fiolas de 250 ml ya que estas se cálculos que la molaridad del Na₂EDTA, se registró la temperatura con un termómetro de rango de 0 a 50 °C. Siendo esta cercana a 20 °C y el tiempo con un teléfono celular sincronizado con un contador de tiempo universal por internet. Se pasó a agitar por tiempos de 120 y de 180 minutos según la hoja de trabajo que dio como resultado el programa “Statgraphig” durante este tiempo se midió la temperatura en intervalos de

tiempo de cada 5 minutos. Todas las muestras se lixiviaron a con la misma velocidad de agitación siendo de 600 rpm/min. Seguidamente se cogieron 10 ml de solución lixiviada y esta se filtró en un dispositivo de filtración al vacío, provisto de un kitasato de 500 ml de capacidad limpio y seco y una trompa de trompa de agua y embudo buchner de 4,5 mm de diámetro, provisto de 5 capas de papel filtro semilento luego de filtrar esta solución 4 repeticiones. Se extraen 2 ml con una pipeta volumétrica de clase A, de la solución filtrada y se agregan en una fiola de 25 ml clase A, limpia y seca luego se enraza con agua destilada. Seguidamente se coloca esta solución en un frasco cebado por esta solución, se rotula con el N^o de prueba y se reserva para su posterior análisis químico de cobre en el espectrofotómetro UV/UVIS DOUBLE BEAN UNICO modelo 4802 de la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica de la U.N.A. Puno

La variable dependiente analizada fue el porcentaje de cobre obtenido y las variables independientes fueron la concentración de Na₂EDTA, el pH, la temperatura y el Tiempo de agitación.



CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.5. RESULTADOS

De la hoja de trabajo del programa **Statgraphics**, se realizaron las 17 pruebas y 5 pruebas preliminares, que este programa nos da como base para trabajar. Estas se analizaron en los laboratorios de la **Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica**, con el fin de conocer el contenido de cobre en las soluciones lixiviadas con EDTA.

Resultados análisis

Laboratorio de análisis Instrumental EPIM – UNA – PUNO

PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN

Tabla N° 13: Recuperación de Cu en porcentaje

No de prueba	solución (ml)	EDTA (g)	[EDTA]	pH	Temperatura °C	Tiempo Min.	Extracción de Cu en (g/ l)	Porcentaje de Extracción (%)
1	120	6,252	0,1	12,0	20,0	120,0	4.288	34,4879
2	120	12,5042	0,2	12,0	20,0	120,0	7.210	57,9855
3	120	6,252	0,1	12,0	30,0	120,0	4.600	36,9973
4	120	12,5042	0,2	12,0	30,0	120,0	9.435	75,8819

5	120	6,252	0,1	12,0	20,0	180,0	4.986	40,1019
6	120	12,5042	0,2	12,0	20,0	180,0	9.047	72,7633
7	120	6,252	0,1	12,0	30,0	180,0	6.600	53,0831
8	120	12,5042	0,2	12,0	30,0	180,0	11.272	90,6597
9	120	9,3781	0,15	12,75	25,0	150,0	6.190	49,7826
10	120	6,252	0,1	13,5	20,0	120,0	3.688	29,6622
11	120	12,5042	0,2	13,5	20,0	120,0	7.297	58,6883
12	120	6,252	0,1	13,5	30,0	120,0	3.513	28,2547
13	120	12,5042	0,2	13,5	30,0	120,0	9.522	76,5846
14	120	6,252	0,1	13,5	20,0	180,0	5.300	42,6273
15	120	12,5042	0,2	13,5	20,0	180,0	9.134	73,4660
16	120	6,252	0,1	13,5	30,0	180,0	6.600	53,0831
17	120	12,5042	0,2	13,5	30,0	180,0	11.359	91,3624

Fuente: Elaboración propia

3.5.1. EFECTOS ESTIMADOS PARA EL PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN (%)

Tabla N° 14 : Statgraphis

<i>Efecto</i>	<i>Estimado</i>	<i>Error Estd.</i>	<i>V.I.F.</i>
Promedio	56,7925	1,21815	
A:Concentración de EDTA	34,8868	2,51128	1,0
B:pH	-1,029	2,51128	1,0
C:Temperatura	12,0156	2,51128	1,0
D:Tiempo de agitación	14,8256	2,51128	1,0

Errores estándar basados en el error total con 12 g.l.

Fuente: Elaboración propia

Esta tabla muestra las estimaciones para cada uno de los efectos estimados y las interacciones. También se muestra el error estándar de cada uno de estos efectos, el cual mide su error de muestreo. Note también que el factor de inflación de varianza (V.I.F.) más grande, es igual a 1,0. Para un diseño

perfectamente ortogonal, todos los factores serían igual a 1. Factores de 10 o más normalmente se interpretan como indicativos de confusión seria entre los efectos.

Para graficar los estimados en orden decreciente de importancia, seleccione Diagrama de Pareto de la lista de Opciones Gráficas. Para probar la significancia estadística de los efectos, seleccione Tabla ANOVA de la lista de Opciones Tabulares.

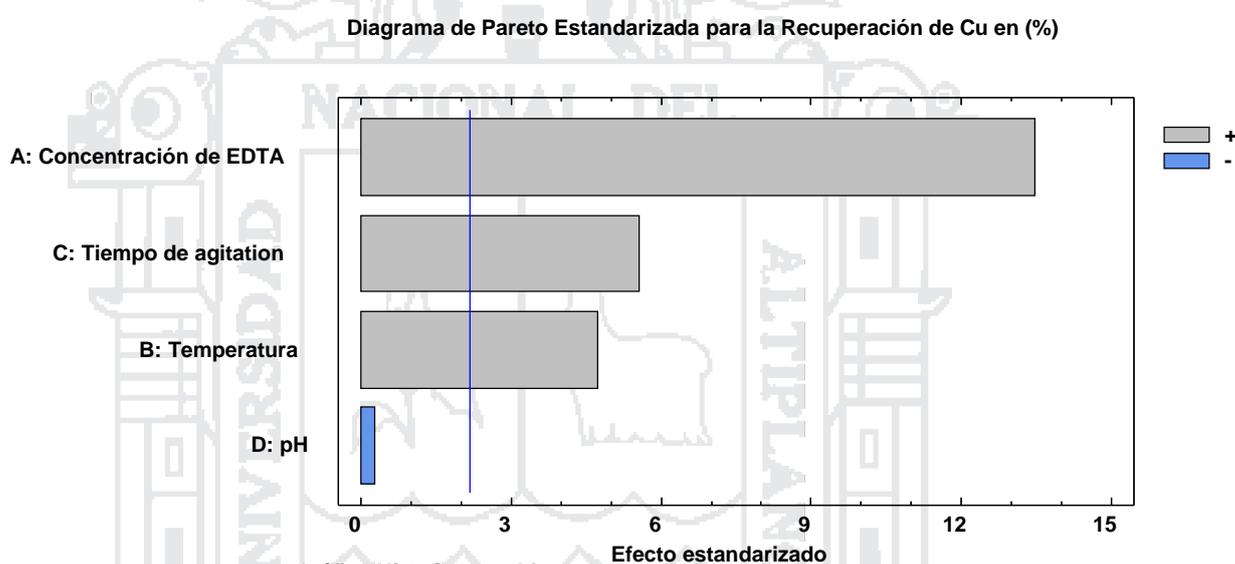


Gráfico N° 3: Statgraphics

Fuente: Elaboración propia

De acuerdo al diagrama de Pareto se puede concluir que las variables más significativas son la concentración de EDTA, la temperatura y el tiempo de agitación; siendo la concentración de EDTA, la variable que más influye sobre el proceso debido a que influye directamente en la cinética de reacción, de acuerdo al punto 2.2.6. Del marco teórico conceptual.

De acuerdo los autores: **Gómez, M.; Matesanz, A.I.; Sánchez, A.; Souz:** la concentración de EDTA, influye directamente sobre la lixiviación ya que, al haber

más partículas de reactivo en el mismo espacio, aumentará el número de colisiones aumentar la concentración de reactivo de lixiviación aumenta el grado de extracción; pero llega un momento en el cual el porcentaje de extracción se hace casi constante lo cual indica el tiempo máximo de extracción. Por otro lado el tiempo de agitación y la temperatura son variables importantes pero no influyen sobremanera en la lixiviación dentro de las dos de acuerdo al diagrama mostrado tiene más importancia el tiempo de agitación de la solución lixiviante. Y en último grado se encuentra el pH que según el gráfico debe de reducir para aumentar el grado de extracción.

3.5.2. ANÁLISIS DE VARIANZA PARA PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN

Tabla N° 15 : Statgraphis

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:Concentración de EDTA	4975,71	1	4975,71	181,60	0,0000
D:pH	2,10801	1	2,10801	0,08	0,7862
B:Temperatura	614,854	1	614,854	22,44	0,0005
C:Tiempo de agitación	843,612	1	843,612	30,79	0,0001
Error total	328,793	12	27,3994		
Total (corr.)	6765,08	16			

Fuente: Elaboración propia

R-cuadrada = 95,4356 porciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 93,9141 porciento

Error estándar del est. = 5,02256

Error absoluto medio = 3,41446

Estadístico Durbin-Watson = 2,35263 (P=0,6426)

Autocorrelación residual de Lag 1 = -0,312637

La tabla ANOVA particiona la variabilidad de Recuperación en piezas separadas para cada uno de los efectos. Entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 3 efectos tienen un valor-P menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%.

El cuadro estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 95,4356% de la variabilidad en Recuperación. El cuadro estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 93,9141%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 5,02256. El error medio absoluto (MAE) de 3,41446 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si haya alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo. Puesto que el valor-P es mayor que 5,0%, no hay indicación de autocorrelación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5,0%.

3.5.3. COEFICIENTE DE REGRESIÓN PARA PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN

Tabla N° 16 : Statgraphis

Coeficiente	Estimado
Constante	-53,894
A:Concentración de EDTA	348,868
B:pH	-0,686
B:Temperatura	1,20155
C:Tiempo de agitación	0,247092

Fuente: Elaboración propia

Esta ventana despliega la ecuación de regresión que se ha ajustado a los datos.

La ecuación del modelo ajustado es:

$$PR = -53,894 + 348,868 * C + 1,20155 * T + 0,247092 * TA - 0,686 * pH$$

PR = Porcentaje de recuperación

C = Concentración de EDTA

T = Temperatura

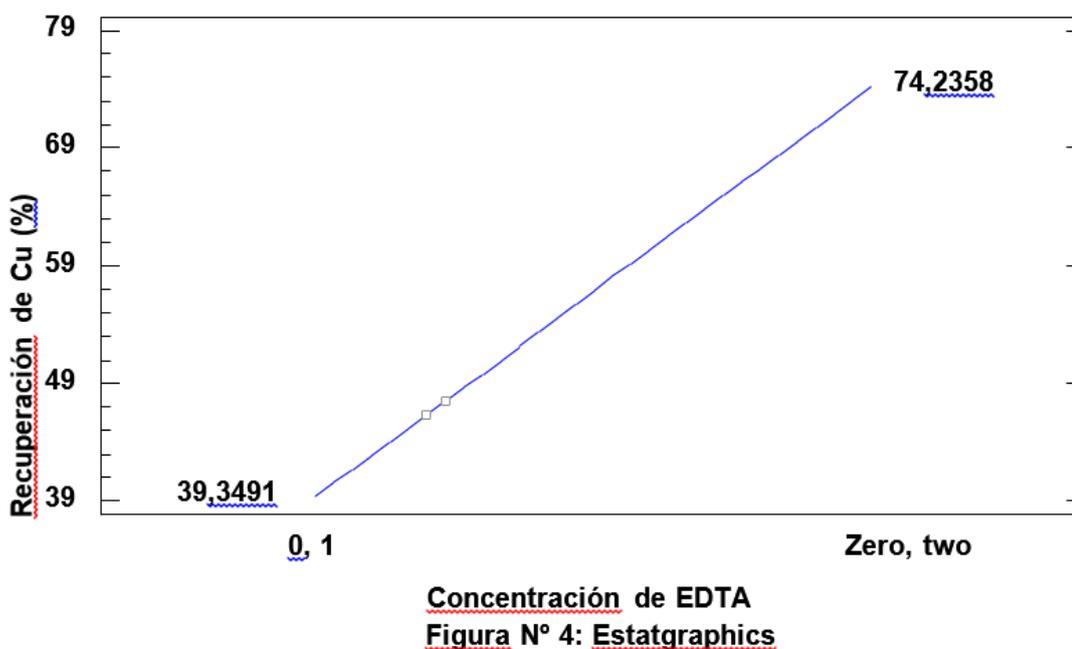
TA = Tiempo de agitación

pH = pH

En donde los valores de las variables están especificados en sus unidades originales.

Los siguientes gráficos son analizados alrededor del punto central.

Gráfica de Efectos Principales para Recuperación



De acuerdo a la gráfica de la Recuperación de CuVs. Concentración de EDTA, se puede concluir que al aumentar la temperatura de lixiviación aumenta de igual manera aumenta Concentración de EDTA, siendo esta la variable más importante. Para la Concentración de EDTA de 0,1 molar se tiene una recuperación de Cu igual a 50,7847% y para la Concentración de EDTA 0,2 molar se tiene una recuperación de Cu igual a 62,8002%.

Gráfica de Efectos Principales para Recuperación

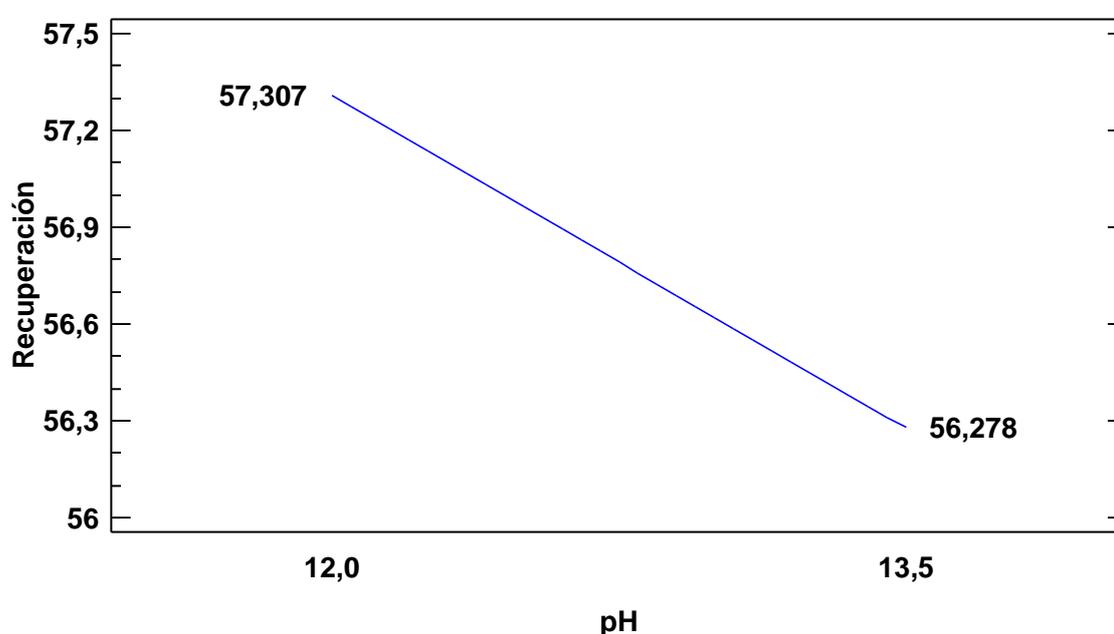
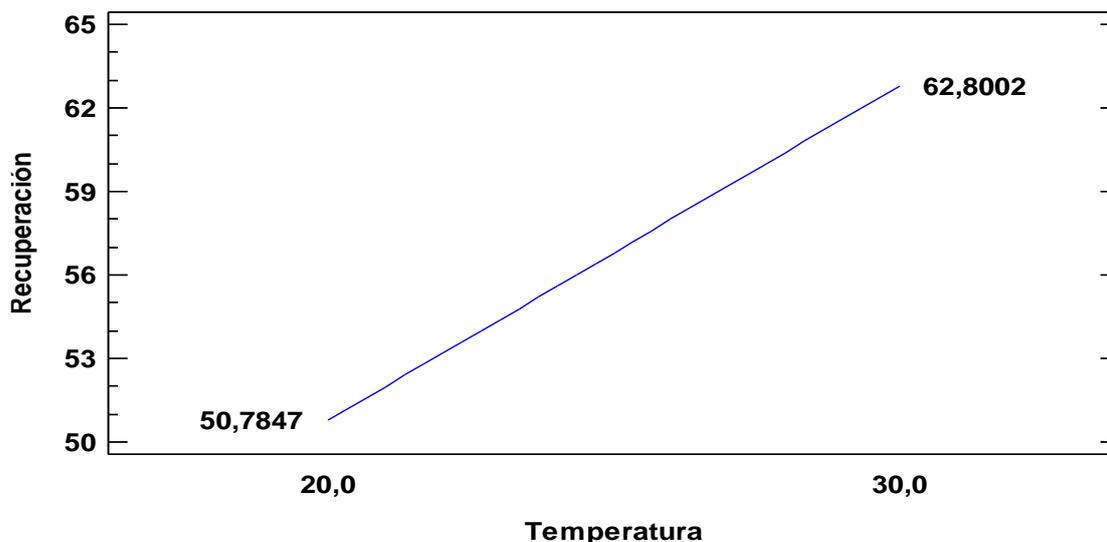


Figura N° 5: Statgraphis

De acuerdo a la gráfica de la Recuperación de Cu Vs. El pH, se puede concluir que al aumentar el pH en la lixiviación reduce levemente la recuperación siendo para el pH mínimo en lixiviación de 12, dando una recuperación de 57,307 % y reduciéndose para un pH de 13,5 dando una recuperación de 56,278 %. Siendo este cambio leve a diferencia de las demás variables.

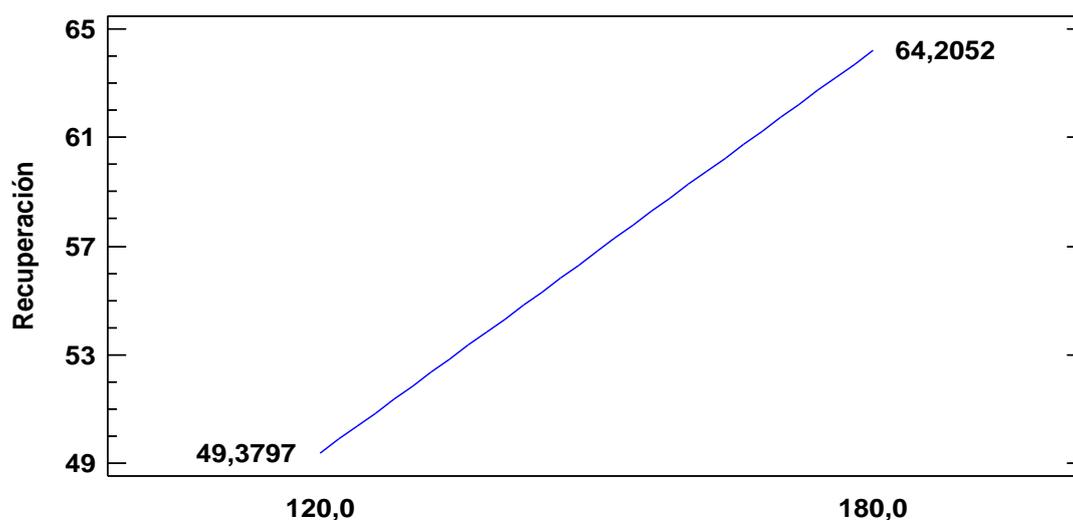
Gráfica de Efectos Principales para Recuperación



Temperatura
Figura N° 6: Statgraphis

De acuerdo a la gráfica de la Recuperación de Cu Vs. La temperatura de lixiviación, se puede concluir que al aumentar la temperatura de lixiviación aumenta de igual manera la recuperación siendo para la temperatura mínima de lixiviación de 20 °C dando una recuperación de 50,7847% y para la temperatura mayor de 30 °C dando una recuperación de 62,8002%.

Gráfica de Efectos Principales para Recuperación



Tiempo de agitación
Figura N° 7: Statgraphis

De acuerdo a la gráfica la Recuperación de Cu Vs. el tiempo de agitación, se puede concluir que al aumentar del tiempo de agitación aumenta de igual manera la recuperación siendo que para un tiempo mínimo de agitación de 120 minutos a dando una recuperación de 49,3797 % y para un tiempo mayor de agitación de 180 minutos dando una recuperación de 64,2052 %.

3.5.4. GRADO DE CONFIANZA

Un nivel de confianza de 95% por lo general es adecuado. Esto indica que 19 de 20 muestras (95%) de la misma población generarán intervalos de confianza que contendrán el parámetro de población. El nivel de confianza se indica por $1-\alpha$ y habitualmente se da en porcentaje $(1-\alpha) \%$. Hablamos de nivel de confianza y no de probabilidad (la probabilidad implica eventos aleatorios) ya que una vez extraída la muestra, el intervalo de confianza estará definido al igual que la media poblacional (μ) y solo se confía si contendrá al verdadero valor del parámetro o no, lo que si conlleva una probabilidad es que si repetimos el proceso con muchas medias muestrales podríamos afirmar que el $(1-\alpha) \%$ de los intervalos así construidos contendría al verdadero valor del parámetro. Los valores que se suelen utilizar para el nivel de confianza son el 95%, 99% y 99,9%

Para este proyecto se trabajó con un grado de confianza del 95%

3.5.5. MATRIZ DE CORRELACIÓN PARA LOS EFECTOS ESTIMADOS

Tabla N° 17 : Statgraphis

		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
(1)	promedio	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
(2)	A:Concentración de EDTA	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000
(3)	B:Temperatura	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000

(4)	C:Tiempo de agitación	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000
(5)	D:pH	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000

Fuente: Elaboración propia

La matriz de correlación muestra el grado de confusión entre los efectos. Un diseño perfectamente ortogonal mostrará una matriz diagonal con 1's en la diagonal y 0's fuera de ella. Cualquier término distinto de cero implica que los estimados de los efectos correspondientes a esa fila y columna estarán correlacionados. En este caso, no hay correlación entre ninguno de los efectos. Esto significa que se obtendrán estimados 'limpios' para todos esos efectos.

3.5.6. RESULTADOS ESTIMADOS PARA PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN

Tabla N° 18 : Statgraphis

	<i>Observados</i>	<i>Ajustados</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
<i>Fila</i>	<i>Valores</i>	<i>Valores</i>	<i>para Media</i>	<i>para Media</i>
1	34,4879	26,443	20,3617	32,5244
2	57,9855	61,3298	55,2484	67,4112
3	36,9973	38,4586	32,3772	44,5399
4	75,8819	73,3453	67,264	79,4267
5	40,1019	41,2686	35,1872	47,3499
6	72,7633	76,1553	70,074	82,2367
7	53,0831	53,2841	47,2028	59,3655
8	90,6597	88,1709	82,0895	94,2523
9	49,7826	56,7925	54,1383	59,4466
10	29,6622	25,414	19,3327	31,4954
11	58,6883	60,3008	54,2194	66,3822

12	28,2547	37,4296	31,3482	43,5109
13	76,5846	72,3163	66,235	78,3977
14	42,6273	40,2396	34,1582	46,3209
15	73,466	75,1263	69,045	81,2077
16	53,0831	52,2551	46,1738	58,3365
17	91,3624	87,1419	81,0605	93,2233

Fuente: Elaboración propia

Esta tabla contiene información acerca de los valores de Porcentaje de recuperación generados usando el modelo ajustado. La tabla incluye:

- (1) los valores observados de Porcentaje de recuperación (si alguno)
- (2) el valor predicho de Porcentaje de recuperación usando el modelo ajustado
- (3) intervalos de confianza del 95,0% para la respuesta media

Cada ítem corresponde a los valores de los factores experimentales en una fila específica de su archivo de datos. Para generar pronósticos para las combinaciones adiciones de los factores, agregue filas al final su archivo de datos. En cada nueva fila, introduzca valores para los factores experimentales pero deje vacía la celda para la respuesta. Cuando regrese a esta ventana, se habrán agregado pronósticos a la tabla para las nuevas filas pero el modelo no se verá afectado.

Superficie de Respuesta Estimada
Tiempo de agitación=150,0,pH=12,75

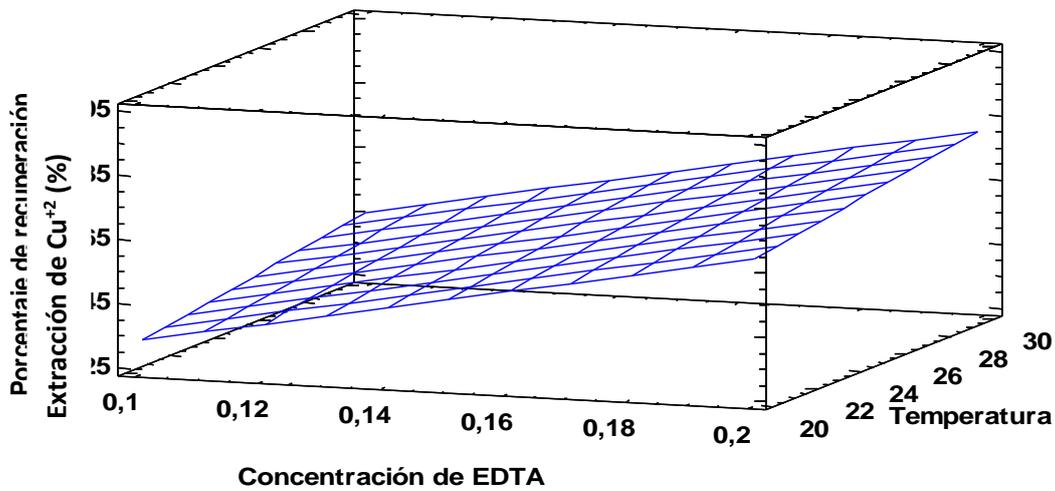


Figura N° 8: Statgraphics

Al comparar la concentración de EDTA, la temperatura y la recuperación, este gráfico nos muestra que al aumentar la concentración de EDTA y la temperatura, aumenta la Extracción de Cu^{2+}

Superficie de Respuesta Estimada
Temperatura=25,0,Tiempo de agitación=150,0

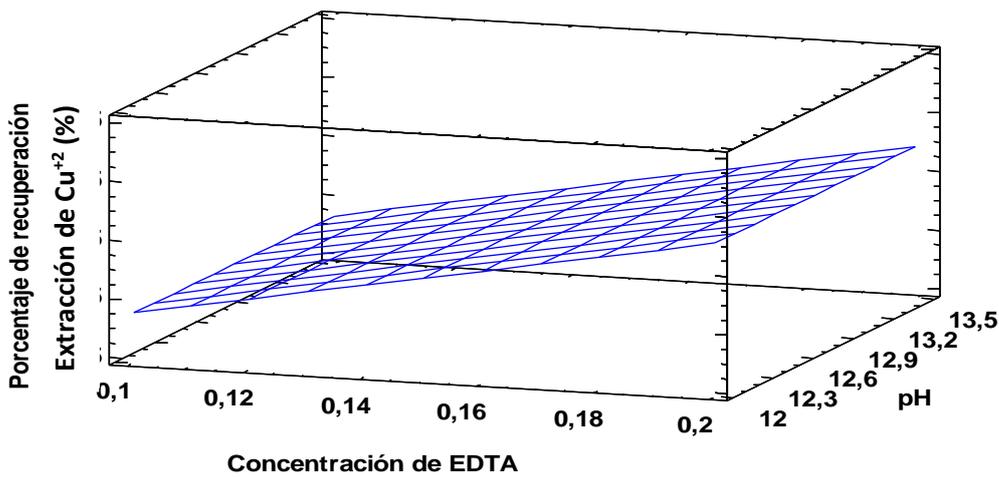


Figura N° 9: Statgraphics

Al comparar la concentración de EDTA, el pH y la recuperación, en este gráfico se muestra que al aumentar la concentración de EDTA aumenta la Recuperación

de Cu pero al aumentar el pH la Recuperación de Cu se reduce en mucha menor proporción a lo que la concentración de EDTA la aumenta.

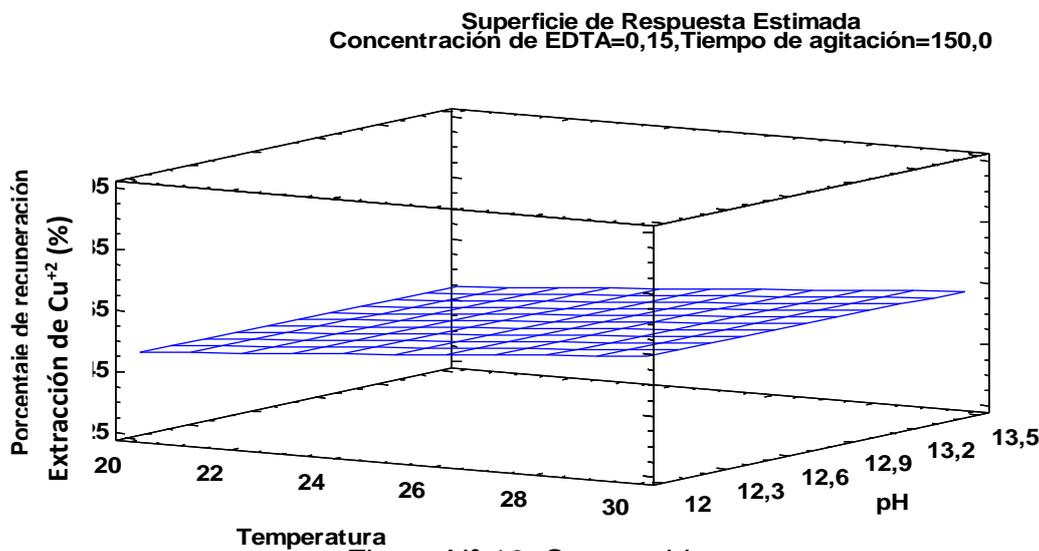


Figura Nº 10: Statgraphics

Al comparar la temperatura y el pH, este gráfico nos muestra que al comparar la variación positiva del aumento de temperatura en la recuperación y el efecto que tiene el pH en la Extracción de Cu^{2+} , hace que esta sea menos notoria.

3.5.7. CAMINO DE MÁXIMO ASCENSO PARA PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN

Tabla Nº 19 : Statgraphics

[EDTA]	pH	Temperatura (°c)	Tiempo de agitación (min)	Predicción para Porcentaje de recuperación %
0,15	12,75	25,0	150,0	56,7925
1,15	12,3076	59,4416	404,977	510,35
2,15	11,8651	93,8831	659,954	963,908
3,15	11,4227	128,325	914,931	1417,47
4,15	10,9803	162,766	1169,91	1871,02
5,15	10,5378	197,208	1424,89	2324,58

Fuente: Elaboración propia

Esta ventana despliega el trayecto de máximo ascenso o descenso. Este es el trayecto, desde el centro de la región experimental actual, a través del cual la respuesta estimada cambia más rápidamente con un cambio menor en los factores experimentales. Indica buenas características para ejecutar experimentos adicionales si el objetivo es incrementar o descender el Porcentaje de recuperación. Actualmente, 6 puntos se han generado cambiando Concentración de EDTA en incrementos de 1,0 molar. Puede especificarse la cantidad de cambio en cualquiera de los factores presionando el botón secundario del ratón y seleccionando Opciones de Ventana. STATGRAPHICS determinará entonces cuanto tendrán que cambiar los otros factores para mantenerse en el trayecto del máximo ascenso. El programa también calcula la Porcentaje de recuperación estimada en cada uno de los puntos del trayecto, con los cuales pueden compararse los resultados si es que se corren esos ensayos.

Contornos de la Superficie de Respuesta Estimada
Tiempo de agitación=150,0,pH=12,75

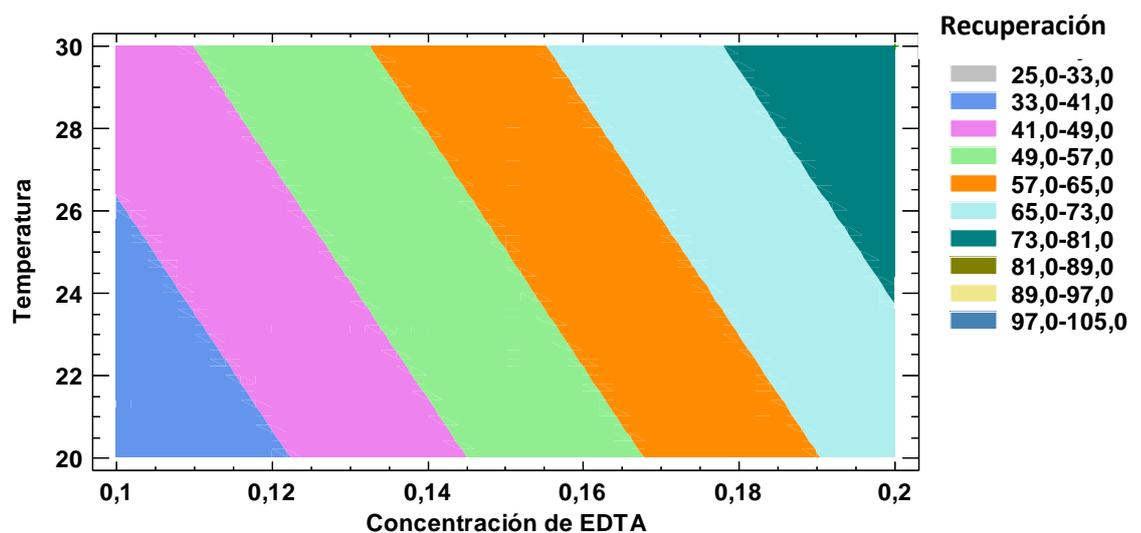


Figura N° 11: Statgraphics

A este gráfico también se le llama gráfico de partes componentes. Considerando que el tiempo de agitación es de 150 min y el pH es de 12,75 en este caso es un gráfico de la temperatura Vs. la concentración de EDTA, las franjas nos muestran el rango de la Extracción de Cu^{2+} . Dando como resultado que el porcentaje de la Recuperación de Cu aumenta cuando la concentración de EDTA y la temperatura aumentan siendo mayor para nuestras variables a una concentración de EDTA de 0,2 molar y una temperatura de 30 °C llegando a una Recuperación de Cu entre un rango de 73% a 81%.

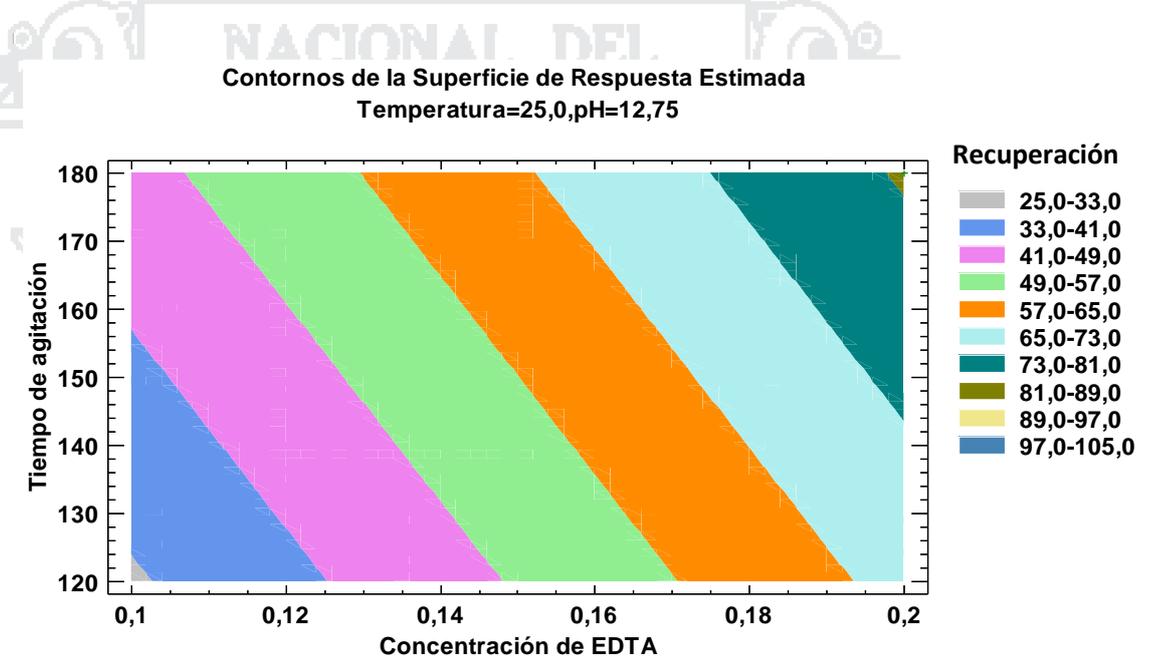


Figura N° 12: Statgraphics

Considerando que la temperatura es de 25 °c y el pH es de 12,75. En este caso es un gráfico de tiempo de agitación Vs. la concentración de EDTA, las franjas nos muestran el rango de Extracción de Cu^{2+} . Dando como resultado que el porcentaje de la Recuperación de Cu aumenta cuando la concentración de EDTA y el tiempo de agitación aumentan siendo mayor para nuestras variables a una concentración de EDTA de 0,2 molar y un tiempo de 180 minutos, llegando a una Recuperación de Cu entre un rango de 73% a 81%.

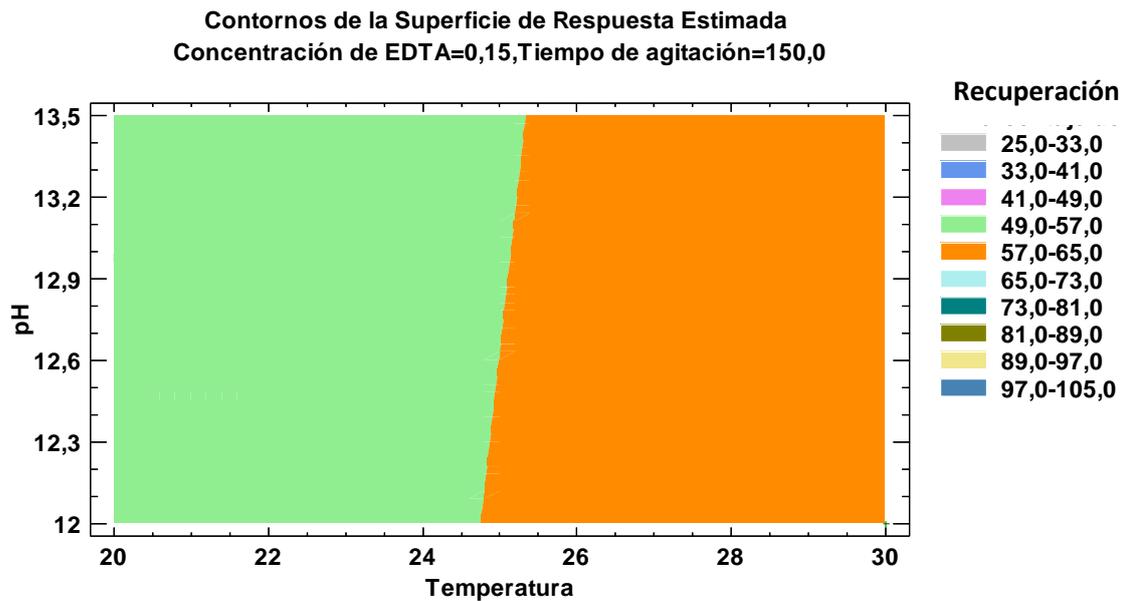


Figura N° 13: Statgraphics

Considerando que la concentración de EDTA es de 0,15 molar y el tiempo de agitación es de 150 min. Para este caso es un gráfico del pH Vs. la temperatura, las franjas nos muestran el rango de la Extracción de Cu^{2+} . Dando como resultado la poca relevancia que presenta el pH ya que esta variable al aumentar reduce la recuperación, pero al ser comparada con otras variables la Recuperación de Cu aumenta con esta como es el caso de la temperatura. Al aumentar la temperatura aumenta y al interactuar con el pH la Recuperación de Cu sigue aumentando. Ya sea cual sea el valor del pH de 12 a 13,5 y la temperatura de 24,5 °C a 30 °C la concentración de EDTA y la temperatura aumentan siendo mayor para nuestras variables a una concentración de EDTA de 0,2 molar y una temperatura de 30 °C la recuperación aumentara llegando a una Recuperación de Cu entre un rango de 57% a 65%.

3.5.8. OPTIMIZAR RESPUESTA

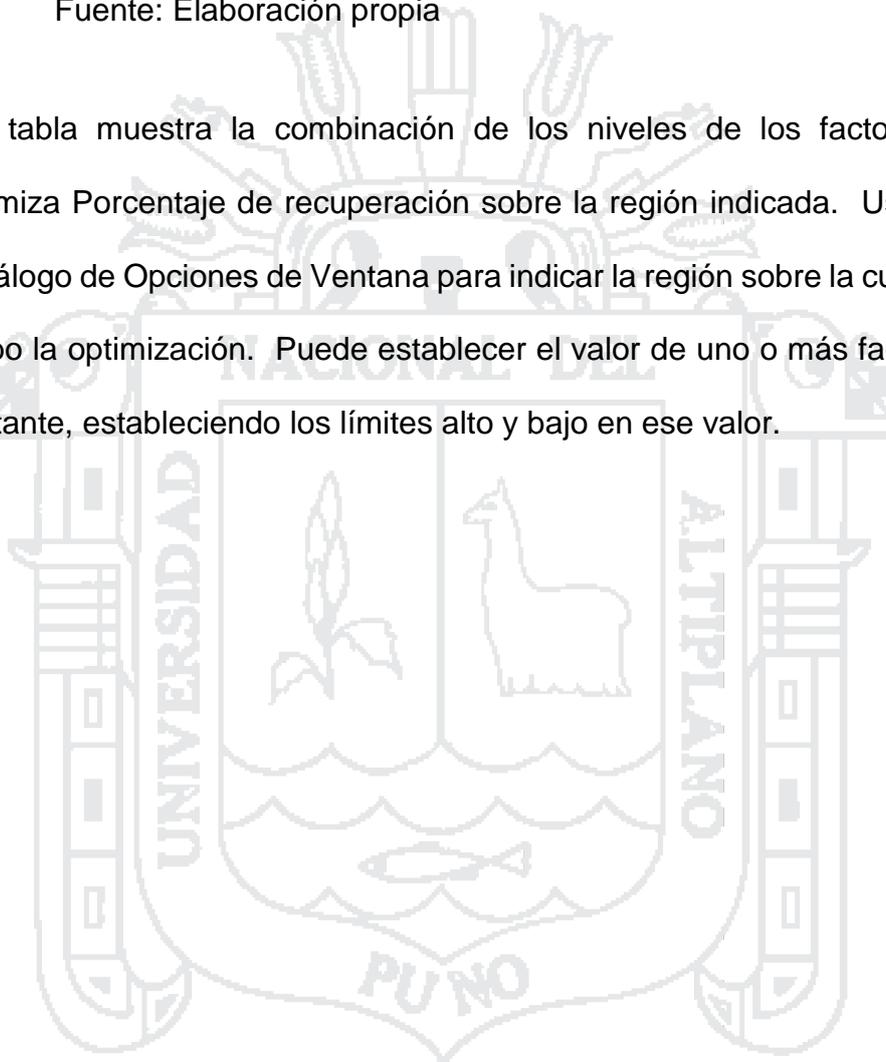
Meta: maximizar Porcentaje de recuperación
Valor óptimo = 96,2671

Tabla N° 20 : Statgraphis

<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo</i>
Concentración de EDTA	0,1	0,2	0,2
pH	12,0	13,5	12,0
Temperatura	20,0	30,0	30,0
Tiempo de agitación	120,0	180,0	180,0

Fuente: Elaboración propia

Esta tabla muestra la combinación de los niveles de los factores, la cual maximiza Porcentaje de recuperación sobre la región indicada. Use el cuadro de diálogo de Opciones de Ventana para indicar la región sobre la cual se llevará a cabo la optimización. Puede establecer el valor de uno o más factores a una constante, estableciendo los límites alto y bajo en ese valor.



CONCLUSIONES

De acuerdo con los estudios realizados en el presente trabajo y en concordancia con anteriores investigaciones, si es posible lixiviar cobre a partir de mineral oxidado de cobre, siendo todas las hipótesis válidas.

Primero, al aumentar la concentración de EDTA de 0,1 a 0,2 molar la recuperación de iones cobre aumenta; de 0,1 molar da una recuperación de Cu de 39,3491% y en una mayor de 0,2 molar da una Recuperación de Cu de 74,2358%. Siendo esta variable la más importante.

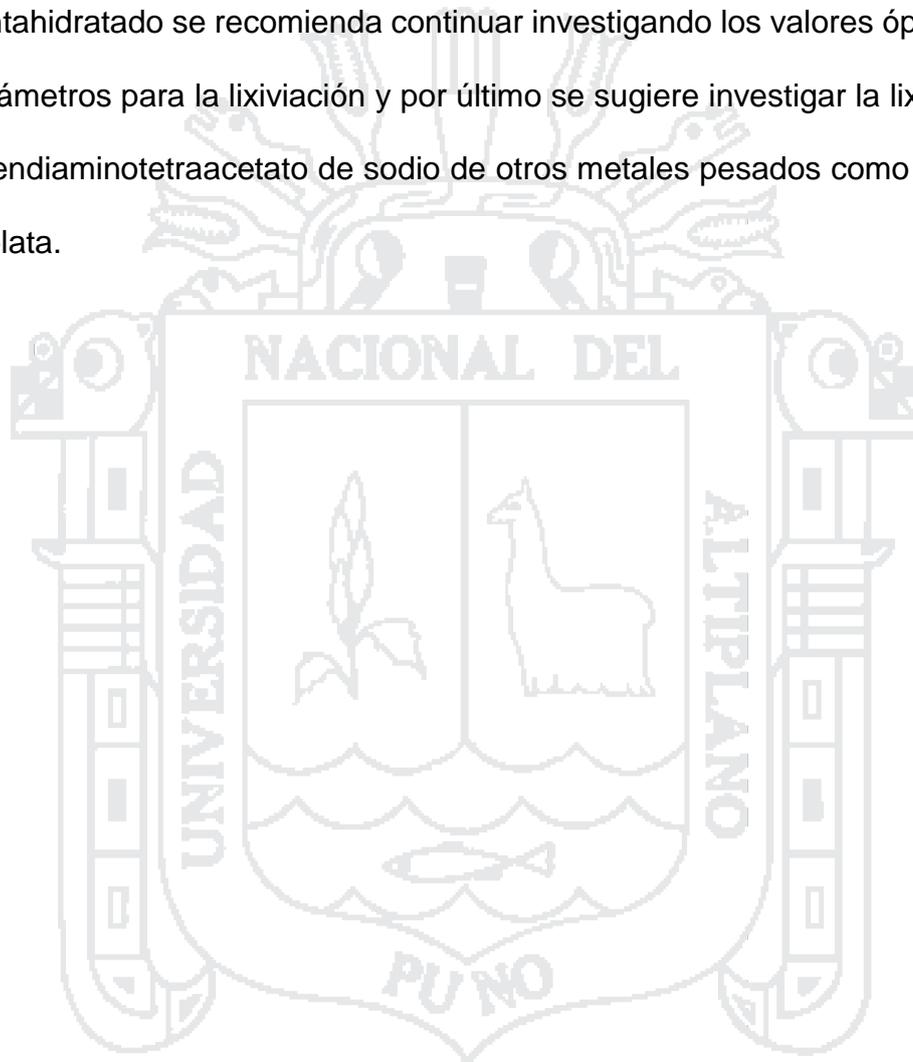
Segundo, la recuperación de iones cobre es más elevada en un medio básico, aumentando hasta los 12,5 de pH reduciéndose para los 13,5 de pH. Para el pH de 12, da una Recuperación de Cu de 57,307 % y se reduce para un pH de 13,5 da una Recuperación de Cu de 56,278 %. Siendo este cambio leve a diferencia de las demás variables.

Tercero, a una mayor temperatura es mayor la cinética de reacción y por ende es mayor la recuperación de Cu en la lixiviación de minerales de cobre. Siendo la temperatura inicial, la temperatura ambiente y al aumentar la temperatura hasta 30° c la Recuperación de Cu en la lixiviación de mineral oxidado de cobre aumenta. Para una temperatura ambiente de 20°C da una Recuperación de Cu de 49,3797 % y Para una temperatura de 30°C da una Recuperación de Cu de 64,2052 %.

Cuarto, a mayor tiempo de agitación se eleva la Recuperación de Cu en la lixiviación de mineral oxidado de cobre, siendo los parámetros de 120 a 180 minutos, para un tiempo mínimo de agitación de 120 minutos da una recuperación de Cu de 49,3797% y para un tiempo mayor de agitación de 180 minutos da una Recuperación de Cu de 64,2052%.

RECOMENDACIONES

Al finalizar este trabajo de investigación y dar cuenta de las posibilidades en las que podemos emplear el ácido etilendiaminotetraacetato de sodio pentahidratado se recomienda continuar investigando los valores óptimos de los parámetros para la lixiviación y por último se sugiere investigar la lixiviación con etilendiaminotetraacetato de sodio de otros metales pesados como son el oro y la plata.



BIBLIOGRAFÍA

- BINGOL, D; (2005). “Disolución Kinetics of malachite in ammonia/ammonium Carbonate. Hidrometalurgy.
- Bustamante M. (1972). “Química Analítica Cuantitativa Aplicada a Minerales”. Universidad Nacional de San Agustín. Arequipa, Perú.
- Carpio D. (2013). Tesis de “Obtención de Iones Cobre (III) a Partir de Mineral Oxidado con Solución de Ácido etilendiaminotetraacético en Medio Básico” Puno, Perú
- Cosmos Online (2012). Bicarbonato de sodio.
- Dieder A. “Formación de complejos: EDTA y Quelatos”. Universidad Nacional de Colombia sede Manizales
- D. Miller, G. Twidwel, H. Haung, Traducido por Luis M. Chía Aquije y Juan F Chía Aquije. (1986). “Hidrometalurgia tomo 1. Lima, Perú.
- D. Miller, G. Twidwel, H. Haung, Traducido por Luis M. Chía Aquije y Juan F Chía Aquije. (1986). “Hidrometalurgia tomo 2. Lima, Perú.
- FLASCHKA, H. (2002). EDTA Titration. Library of Congreso Catalog Card N° 58-59790.
- Gómez, M.; Matesanz, A.I.; Sánchez, A.; Souza, (2005). P. *Laboratorio de Química*. 2ª ed. Práctica 4. Ed. Ediciones UAM.
- Kark, R y Poskanzer, D. (1971). “Envenenamiento por mercurio y su tratamiento con N-acetil-D, L-penicilamina. Toxicología aplicada a la farmacología.
- KONISHI, Y. KATOH, H. ASAI, S. (1991). Leaching kinetics of Cooper from Natural Chalcocite in alkaline Na₄EDTA Solutions. Japan Rev. American Institute Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers Warren dale vol. 22

- MITCHELL, P (1997). "Metal Complexes of EDTA: an Exercise in Data Interpretation, Journal of Chemical Education Department of Chemistry. University. Eaton Pa U.S.A. Vol. 12 Pp 164-180."
- Morcillo J. (1989). "Temas básicos de química (2ª edición). Alhambra universidad.
- Petrucci, R.; Harwood, W.; Herring, F. (2003). *Química General*. 8ª ed. Capítulo 15. Ed. Prentice Hall.
- Química Básica S.A. "hoja de Seguridad para el Bicarbonato de Sodio" última revisión el 5 de mayo del 2006.
- Stryer L. Biochemintry (5ª edition). Acid-Base concepts.
- Statpoint technologies. Inc. (1980-2016). "Statgraphics" tipo Statistic Package. Para un Sistema operativo de Windows.
- REMORE, FRED, H. (1991). "Fundamentos de Química. México, Tokio, Singapur, Rio de Janeiro: Edit. Prentice Hall."
- SHEPPARD (1997). Groundwater and Soil Cleanup: Improving Management of Persistent Contaminants
- Werner-Müller 5ta Edición.
- TOMASEK, J. NEUMAN, L. (1981). Dissolution of secondarycopper sulphides using complex-forming agents (EDTA, EDA). Part: Covellite dissolution in EDTA and EDA, International Journal de Mineral Processing, 2 23-40
- TOMASEK, J. NEUMAN, L. (1981). Dissolution of secondarycopper sulphides using complex-forming agents (EDTA, EDA). Part II: Chalcosite dissolution in EDTA and EDA, International Journal de Mineral Processing, 9 41-57