

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE VALPARAÍSO  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA



PROYECTO PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL  
EN METALURGIA EXTRACTIVA

**“ESTUDIO CINÉTICO DE LA DISOLUCIÓN  
DE TENORITA EN AMBIENTE  
AMONIACAL”**

**Yeimy Aneth Vivar Lobos**

Profesor Guía:  
Alvaro Aracena Caipa

**2014**

*Aquel que es poderoso para guardarnos sin caída  
y presentarnos sin mancha delante de su gloria,  
con gran Alegría al único y sabio Dios nuestro salvador.  
Sea gloria y majestad imperio y potencia ahora  
y por todos los siglos. Amén.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Mi mayor agradecimiento es para quien va dedicada esta memoria que es a Dios, por regalarme la vida, por permitirme llegar hasta donde estoy, y por cada momento que pasé como estudiante, y en especial por mi mami Nelly, por toda su compañía a lo largo de estos años, que ahora más que mi madre es mi confidente, y que la distancia no fue impedimento para unirnos más. También agradezco a mi papi Pedro por su sustento durante mi vida universitaria, por sus enseñanzas y el valor de la responsabilidad que aprendí desde pequeña, a mi papi Lucho que a pesar de que ya no estás con nosotros, agradezco todo lo que me enseñaste de pequeña durante los veranos que estuve contigo en el campo. A mi hermana Yeni, que vino cada año a visitarme y verme para mis cumpleaños hasta embarazada de mi princesita la Monse, y del cariño de mi cuñado Diego, por sus perfumes que año a año me alegran. A Gabito por su orientación, por su paciencia, y su cariño hacia mí, y por la tranquilidad de saber que cuida a mi mami.

También por todas las personas especiales que puso en mi camino, que son el Nico, el Manu, el Memo, la Cami y el Danilo, por cada momento grato que me hicieron pasar, también agradecida por Fabiola y Stefhany, que siempre estuvieron con mucha disposición para leer mis muestras en el laboratorio, y que ahora se han convertido en mis amigas. Agradezco por toda la entrega de don Robert que siempre estuvo ante cualquier problema, ayudándome a solucionarlo.

Finalmente agradezco a mi profesor guía, Alvaro Aracena por su confianza y su disposición en este trabajo, que gracias a todo su apoyo y motivación pudo ser realizado.

## RESUMEN

El proceso más común para tratar minerales oxidados de cobre es la hidrometalurgia, donde el agente lixivante más utilizado es el ácido sulfúrico; sin embargo, durante la lixiviación de minerales otros metales también son disueltos juntos con el cobre, debido a su poca selectividad, provocando un alto consumo de ácido sulfúrico y problemas con el tratamiento posterior de la lixiviación. Por lo descrito anteriormente, es que se plantea utilizar una alternativa llamada lixiviación amoniacal la cual presenta ventajas tales como selectividad, además de entregar un ambiente básico al sistema en donde se logra que las impurezas precipiten obteniendo así una solución más pura. El objetivo general de esta memoria de titulación es determinar los parámetros cinéticos que afectan la velocidad de disolución de la tenorita ( $\text{CuO}$ ) en ambiente amoniacal. Los objetivos específicos fueron analizar la zona de disolución de la tenorita, efecto de distintos reactivos amoniacales, efectos de la velocidad agitación, influencia de la temperatura y concentración de hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). El trabajo experimental se realizó con el método de lixiviación agitada, donde se desarrollaron pruebas de agitación desde 0 hasta 850 RPM, en un rango de temperatura de 5 a  $55^\circ\text{C}$ , con una muestra sintética de tenorita y concentración de  $\text{NH}_4\text{OH}$  de 0.1 a 0.75 M. Con respecto a la zona de disolución de tenorita, se encontró que a pH 10.5 y potencial superior a 0.2 V se presentó más estable el complejo de cobre-amoniaco. El reactivo amoniacal que entregó los mejores resultados fue el hidróxido de amonio. También se analizó el efecto de la velocidad de agitación, y se observó que entre 250 y 850 RPM se lograron extracciones de cobre superiores al 97%, por lo tanto no hay un efecto preponderante de la transferencia de masa en este rango, por otra parte, las variables de temperatura y concentración de agente lixivante son relevantes en la cinética de disolución dado que al aumentar estos parámetros, se incrementa la extracción hasta alcanzar un 99.5%. Se concluye que, la velocidad de disolución de tenorita en ambiente amoniacal está controlada por la reacción química en la superficie del sólido, donde el orden de reacción es de 1.87 con respecto al  $\text{NH}_4\text{OH}$  y la energía activación calculada es de 59.4 kJ/mol. Finalmente al lixiviar una muestra de tenorita proveniente de tostación a las mismas condiciones de lixiviación se obtienen bajas recuperaciones del orden de 3.2%.

# INDICE GENERAL

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 OBJETIVOS.....	3
1.2.1 Objetivo general.....	3
1.2.2 Objetivos específicos.....	3
CAPÍTULO II: ESTADO DEL ARTE.....	4
CAPÍTULO III: MARCO TEÓRICO.....	7
3.1 TERMODINÁMICA.....	7
3.1.1 REACCIONES QUÍMICAS.....	7
3.1.2 REACCIONES ÓXIDO REDUCCIÓN.....	8
3.1.3 DIAGRAMA DE ESTABILIDAD Eh - pH.....	10
3.1.4 DIAGRAMA DE ESTABILIDAD DEL SISTEMA Cu-NH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O.....	12
3.2 CINÉTICA.....	16
3.2.1 REACCIONES HETEROGÉNEAS.....	16
3.2.2 MODELOS CINÉTICOS.....	17
3.2.2.1 Modelo del núcleo recesivo.....	17
3.2.2.2 Reacción química como etapa controlante.....	19
3.2.2.3 Difusión a través del sólido poroso como etapa controlante.....	21
3.2.2.4 Difusión a través de la película líquida como etapa controlante.....	22
3.2.2.5 Ecuación de Arrhenius.....	23
3.3 DISOLUCIÓN AMONIACAL.....	24
CAPÍTULO IV: TRABAJO EXPERIMENTAL.....	26
4.1 TENORITA.....	26
4.2 REACTIVOS AMONIACALES.....	26
4.3 EQUIPO EXPERIMENTAL.....	27
CAPITULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	29
5.1 ESTUDIO ZONA DE DISOLUCIÓN.....	29
5.2 PRUEBAS CON DISTINTOS REACTIVOS AMONIACALES.....	32
5.3 EFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN.....	34
5.4 EFECTO DE LA TEMPERATURA.....	36

5.5	EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE $\text{NH}_4\text{OH}$ .....	38
5.6	TOSTACIÓN DE MINERAL SULFURADO DE COBRE .....	40
5.7	LIXIVIACIÓN DE TENORITA PROVENIENTE DE TOSTACIÓN .....	43
5.8	ESTUDIO CINÉTICO .....	46
5.8.1	EFFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN .....	46
5.8.2	EFFECTO DE LA TEMPERATURA .....	48
5.8.3	EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE HIDRÓXIDO DE AMONIO.....	51
	CAPÍTULO VI: ANÁLISIS DE APLICABILIDAD.....	54
	CONCLUSIONES.....	56
	BIBLIOGRAFÍA .....	58
	ANEXOS .....	59

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. Especies minerales con su respectiva fórmula química .....	1
Tabla II. Reactivos amoniacales con su respectiva pureza y procedencia. ....	26
Tabla III. Constantes aparentes y valores de regresión a temperaturas de 5 a 55°C. ....	48

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de estabilidad del agua .....	11
Figura 2. Diagrama de estabilidad del sistema Cu-NH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O a temperaturas de 5, 25 y 55 °C .....	13
Figura 3. Diagrama de estabilidad del sistema de Cu-NH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O a concentraciones de 0.2, 0.45 y 0.75 M de amoníaco. ....	14
Figura 4. Comportamiento partícula sin cambio de tamaño.....	16
Figura 5. Comportamiento partícula con reducción de tamaño. ....	17
Figura 6.Reducción del núcleo de la partícula con el paso de la reacción. ....	17
Figura 7. Etapas del mecanismo de reacción del modelo del núcleo recesivo. ....	18
Figura. 8 Equipo experimental para las pruebas de lixiviación.....	28
Figura 9. Efecto del pH sobre la disolución de tenorita .....	29
Figura 10. Resultados del análisis de difracción de rayos X del sólido resultante.....	31
Figura 11. Efecto de los diferentes reactivos de amoníaco sobre la disolución de tenorita. 32	
Figura 12. Efecto de la velocidad de agitación sobre la disolución de tenorita. ....	34
Figura 13. Efecto de la temperatura sobre la disolución de tenorita. ....	36
Figura 14. Efecto de la concentración de amoníaco sobre la disolución de tenorita.....	38
Figura 15. Resultados del análisis de difracción de rayos X de mineral sulfurado original. 40	
Figura 16. Pérdida de masa de la muestra en el proceso de tostación a una temperatura de 800°C y ambiente oxidante. ....	41
Figura 17. Resultados del análisis de difracción de rayos X de la muestra tostada. ....	42
Figura 18. Resultados del efecto del pulverizado en la tenorita. ....	43
Figura 19. Resultados del efecto de la concentración de hidróxido de amonio .....	44
Figura 20.Extracción de cobre en función de los RPM a un tiempo de 5 horas. ....	46
Figura 21.Gráfico de $1 - (1-\alpha)^{1/3}$ versus el tiempo, para T° de 5 a 55 °C.....	49
Figura 22. Gráfico del $\ln(k_{app})$ versus $1000/T$ .....	50
Figura 23.Gráfico de $1 - (1-\alpha)^{1/3}$ versus el tiempo, para diferentes concentraciones de NH <sub>4</sub> OH .....	51
Figura 24. Aplicación del $\ln(k_{app})$ en función del $\ln[NH_4OH]$ .....	52

# CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

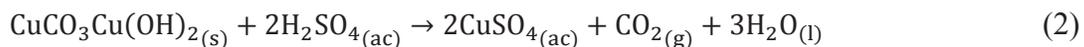
La mayoría de los minerales oxidados de cobre son tratados por la vía hidrometalúrgica, que consta de una primera etapa de lixiviación, una segunda etapa de extracción por solventes y finalmente la etapa de electro-obtención. La lixiviación es una de las etapas más importantes debido a que se concentra la mayor cantidad de cobre en solución por la extracción del metal desde la roca, mena o concentrado original.

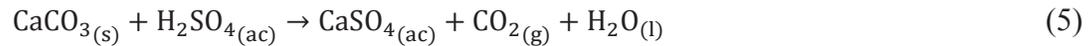
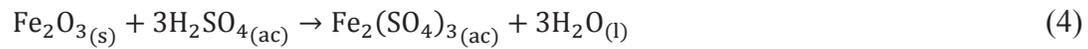
Los minerales oxidados se lixivian en ambiente ácido; donde el compuesto químico más utilizado por motivos económicos es el ácido sulfúrico; además en la naturaleza se encuentran acompañados de otros minerales tales como carbonatos, minerales de hierro, u otros que reaccionan con el ácido sulfúrico. Un claro ejemplo sería una mena que presenta de manera hipotética las especies mineralógicas de la Tabla I.

Tabla I. Especies minerales con su respectiva fórmula química

Especie Mineralógica	Composición
Tenorita	CuO
Malaquita	$\text{CuCO}_3\text{Cu(OH)}_2$
Wustita	FeO
Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
Calcita	$\text{CaCO}_3$
Magnesita	$\text{MgCO}_3$

Las reacciones de cada especie con ácido sulfúrico están representadas por las ecuaciones (1) - (5).





Se observa en las reacciones anteriores que las especies consumen una alta cantidad de ácido sulfúrico. Además se conoce que los carbonatos son más rápidos en consumir el ácido en comparación a los otros reactivos. Por otro lado, se debe agregar la falta de selectividad, entregando de esta manera no solo cobre a la solución sino también impurezas las cuales afectan las etapas posteriores de la lixiviación. Debido a lo anterior, la presencia de impurezas se traduce en un consumo de ácido excesivo, este valor puede variar de 25 a 35 kg H<sup>+</sup>/TM seca, en las pilas de lixiviación más comunes.

Este trabajo de memoria está enfocado en lixiviar materiales oxidados de cobre mediante un reactivo alternativo, como el hidróxido de amonio. La ventaja principal del amoníaco es su selectividad, ya que tiene la característica de formar complejos estables con el cobre a pH básicos, donde las demás especies como los minerales de fierro y carbonatos no participan, debido a que por ejemplo, el Fe<sup>3+</sup> precipita como Fe(OH), y las especies que acompañan a los carbonatos forman sulfatos, como CaSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo general

El objetivo general es determinar los parámetros cinéticos que afectan la velocidad de disolución de la tenorita (CuO) en ambiente amoniacal.

### 1.2.2 Objetivos específicos

- Identificar la zona de disolución de la tenorita.
- Analizar el efecto de distintos reactivos amoniacales en la disolución de CuO.
- Explicar el efecto de la velocidad de agitación sobre la tenorita.
- Analizar la influencia de la temperatura sobre la velocidad de disolución de CuO.
- Conocer el efecto de la concentración de amoniaco en la disolución de tenorita.
- Obtener una ecuación cinética que represente la disolución de tenorita.
- Analizar los costos de la realización de la memoria.

## CAPÍTULO II: ESTADO DEL ARTE

Actualmente no existen artículos de lixiviación de tenorita (CuO) en ambiente amoniacal, pero sí de lixiviación de malaquita ( $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) en el mismo ambiente. A continuación se presenta un resumen general de dos artículos, con los que se dio inicio a esta memoria.

Ekmeyapar et al. <sup>[1]</sup> estudiaron la cinética de lixiviación de malaquita en soluciones de nitrato de amonio. Al inicio del trabajo, propusieron una reacción global del sistema expresada de la siguiente manera:



La reacción anterior fue corroborada mediante el análisis del efecto de la concentración de nitrato de amonio, la cual variaron de 2 a 4 mol/L, manteniendo constante la temperatura a 40°C, la agitación a 400 RPM y el tamaño de partícula en 62.4 micrones. El tiempo de trabajo fue de 150 minutos, obteniendo una extracción de cobre de 62.9% para una concentración de 2 mol/L, 70.6% para 3 mol/L, 82.3% para 4 mol/L y 87.8% para 5 mol/L. Observaron que a medida que aumenta la concentración se incrementa la velocidad de disolución de malaquita.

También analizaron el efecto del tamaño de partícula, en el rango de 136 a 62.4 micrones, manteniendo constante la concentración de 4 mol/L, la agitación en 400 RPM y la temperatura a 40°C. La disolución de  $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$  en los 150 minutos de trabajo mostraron que con un tamaño de partícula de 136 micrones, la disolución alcanza un 58%, mientras que para un tamaño de partícula de 62.4 micrones se alcanza una disolución cercana al 80% indicando que la velocidad de disolución incrementa con una disminución del tamaño de partícula.

Además, Ekmeyapar et al. estudiaron el efecto de la velocidad de agitación, utilizando valores de 200, 300, 400 y 500 RPM y manteniendo constante la temperatura de 40°C, la concentración de nitrato de amonio en 4 mol/L y tamaño de partícula de 62.4 micrones. Los resultados que obtuvieron a los 150 minutos de trabajo indicaron que la disolución de malaquita es fuertemente influenciada por la agitación, donde la extracción de cobre se

incrementó de un 72% a un 89.8% para una velocidad de agitación de 200 a 500 RPM, respectivamente.

Los autores analizaron el efecto de la temperatura en un rango de 30 a 70°C, manteniendo constante la concentración de nitrato de amonio en 4 mol/L y velocidad de agitación en 400 RPM. Los resultados mostraron que la temperatura tuvo un efecto preponderante, ya que a los 150 minutos de trabajo obtuvieron un 55% de disolución a 30°C, mientras que alcanzaron un 98% de disolución a una temperatura de 70°C en sólo 75 minutos.

Finalmente concluyeron que la reacción de la malaquita con nitrato de amonio sigue un control cinético mixto, que contiene dos mecanismos secuenciales. Para un rango de temperatura de 30 a 50°C la velocidad de lixiviación es controlada por la reacción química, entregando una  $E_a = 95.10$  kJ/mol, mientras que para un rango entre 50 a 70°C, la velocidad de disolución es controlado por la difusión en la capa de porosa, reflejado en la energía de activación la cual tuvo un valor de 29.50 kJ/mol.

Por otro lado, D. Bingol et al. <sup>[2]</sup> analizaron la velocidad de disolución de la malaquita en soluciones de hidróxido de amonio y carbonato de amonio. Se analizaron efectos tales como relación entre ambos reactivos, pH, temperatura, velocidad de agitación, relación sólido líquido, tamaño de partícula y tiempos de lixiviación. Para el efecto de la concentración de reactivos, primero estudiaron por separado, el hidróxido de amonio y carbonato de amonio.

Para el hidróxido de amonio se realizaron pruebas de 1 a 13.4 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , manteniendo constante la temperatura a 25°C, tamaño de partícula bajo los 650 micrones, velocidad de agitación de 250 RPM, y tiempo de lixiviación de 180 minutos. Se observó que a 1 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , la disolución sólo alcanzó un 7%, mientras que usando una concentración de 13.4 M se alcanza una disolución cercana del 72%.

En el caso de variar la concentración del carbonato de amonio desde 0.1 a 2 M, manteniendo constantes las mismas condiciones del reactivo anterior, los resultados mostraron que sólo se alcanzó un 2% de disolución con 0.1 M mientras que a una concentración de 2 M se llegó a una disolución de 36%.

Se realizaron pruebas con mezclas de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Los mejores resultados los obtuvieron con la relación de 5 M  $\text{NH}_4\text{OH}$  + 0.3 M  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , recuperando un 49% en los primeros 5 minutos de lixiviación, alcanzado un 80% al final de los 240 minutos.

El efecto de la velocidad de agitación lo analizaron entre los 0-350 RPM, a distintos tiempos obteniéndose que la agitación afectó directamente en la disolución de la malaquita. De modo que sin agitación sólo alcanzó un 2 a 3% de disolución, en cambio con 350 RPM la disolución de  $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$  aumenta gradualmente de un 54%, 64% y 65%, en los tiempos de 5, 15 y 30 minutos, respectivamente. Estas pruebas las realizaron con una relación de 5M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  + 0,3M de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  a una temperatura de 25°C.

También se analizó el efecto de la temperatura en un rango de 15-65°C y mostraron que a medida que aumenta la temperatura se incrementa la disolución, pero los resultados indicaron que después de los 120 minutos de lixiviación no existe un efecto importante de la temperatura (15°C alcanza una disolución de un 97% y con una temperatura de 65°C alcanza un 99% de disolución). Mantuvieron constante la razón de concentración entre los reactivos de 5 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  + 0,3 M de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  y una agitación constante de 300 RPM.

Con este trabajo D. Bingol et al llegaron a la conclusión que la relación óptima para lixiviar la malaquita es 5 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  + 0,3 M de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , tiempo de lixiviación de 120 minutos, temperatura de 25°C, velocidad de agitación de 300 RPM y con tamaños de partículas más fino que 450 micrones, puesto que con estas condiciones fácilmente se alcanza un recuperación de un 98%. Finalmente indicaron que la cinética de disolución de la malaquita en hidróxido de amonio con carbonato de amonio es controlado por la transferencia en la interfase y la difusión a través de la capa porosa, obteniendo un valor de energía de activación de 15 kJ/mol.

## CAPÍTULO III: MARCO TEÓRICO

En este capítulo se comentará sobre la termodinámica de reacciones químicas y reacciones óxido-reducción, la cinética reacciones con sus modelos respectivos y finalmente la disolución amoniacal.

### 3.1 TERMODINÁMICA

#### 3.1.1 REACCIONES QUÍMICAS

Es habitual que las reacciones químicas se escriban de la siguiente manera <sup>[3]</sup>:



Dónde:

A, B = Reactantes.

C, D = Productos.

a, b = Coeficientes estequiométricos de los reactantes.

c, d = Coeficientes estequiométricos de los productos.

La variación de la energía libre ( $\Delta G$ ) de las reacciones químicas se expresa mediante la siguiente ecuación que incluye los estados estándares.

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right) \quad (i)$$

Dónde:

$a_A^a, a_B^b, a_C^c, a_D^d$  = Actividades de los reactivos y productos.

R = Constante de los gases ideales (8.314 J/mol K o 1.987cal/mol K)

T = Temperatura de la reacción en K.

En una reacción al equilibrio se cumple que el  $\Delta G = 0$ , quedando la ecuación (i) como sigue:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right) \quad (\text{ii})$$

Además se conoce que la constante de equilibrio (K) de una reacción química es:

$$K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (\text{iii})$$

Reemplazando K en la ecuación (ii) queda de la siguiente forma:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln(K) \quad (\text{iv})$$

Cabe señalar que los coeficientes de actividad de los reactantes y productos, se pueden considerar para soluciones diluidas igual a su concentración molar ( $M = \text{mol/L}$ ), para los sólidos y el agua igual a 1 y para gases equivalente a su presión parcial.

La variación de energía libre, es una función extensiva de la termodinámica muy importante, ya que nos indica las condiciones de equilibrio y la espontaneidad de las reacciones químicas.

### 3.1.2 REACCIONES ÓXIDO-REDUCCIÓN

Siempre en este tipo de reacción participan electrones. Donde existen dos especies en la reacción:

**Agente oxidante:** tiende a ganar electrones en la reacción, aumentando su número de oxidación.

**Agente reductor:** pierde sus electrones en la reacción, disminuyendo su número de oxidación.

La reacción se describe de la siguiente manera:



Dónde:

Ox = agente oxidante

Red = agente reductor

n = número de electrones que participan de la reacción

La condición de equilibrio de la reacción (8), está representada por la ecuación de Nerst:

$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \quad (\text{v})$$

Dónde:

E = Potencial de la reacción (V)

E<sup>0</sup> = Potencial estándar de la reacción (V)

R = Constante de los gases ideales 8.314 J/mol/K o 1.987 cal/mol/K

T = Temperatura en K

n = Número de electrones que participan en la reacción.

F = constante de Faraday, 96491 J/V eq o 23.06 kcal/V eq

[Ox] = Actividad del agente oxidante.

[Red] = Actividad del agente reductor.

Cuando todos los compuestos presentes en la reacción (8) se encuentran en estado estándar se puede expresar el potencial estándar de la siguiente manera <sup>[4]</sup>:

$$E^0 = - \frac{\Delta G^0}{n \cdot F} \quad (\text{vi})$$

### 3.1.3 DIAGRAMA DE ESTABILIDAD Eh - pH

El diagrama de estabilidad Potencial (Eh) versus pH, también conocido como Diagrama de Pourbaix fue creado por el ruso Marcel Pourbaix, es una herramienta importante para representar la termodinámica de sistemas acuosos, ya que por medio de ellos se puede visualizar las posibilidades de reacciones, y entender bajo qué condiciones de pH y potencial se mantiene estable una cierta especie. Sin embargo, una limitación en la aplicación de estos diagramas termodinámicos, es que predice tendencias para que ocurran fenómenos, pero no pronostica la velocidad en que estos fenómenos se llevarán a cabo.

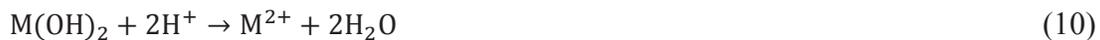
Para la construcción de estos diagramas, se debe considerar que cada reacción implicada corresponde a una línea de equilibrio del diagrama de Pourbaix, para ello se presenta a continuación los tipos de reacciones comprendidas.

**Reacciones que sólo dependen del potencial:** Este tipo de reacción se escribe de la siguiente manera.



Para su desarrollo se ocupa la ecuación (vi), y al graficarla queda como una línea horizontal en el diagrama de estabilidad.

**Reacciones que sólo dependen del pH:** Para este segundo tipo de reacciones se puede escribir su reacción de la forma:



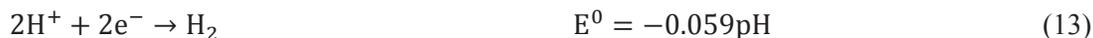
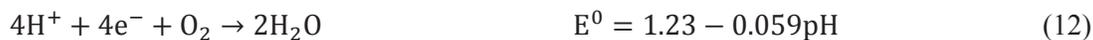
Al desarrollar la ecuación (iv) presentada anteriormente, se obtienen líneas verticales en diagrama de predominancia.

**Reacciones dependiente del pH y potencial:** Para este último caso, la reacción implicada se presenta de manera general a continuación:



En el diagrama están presenten como líneas de equilibrio oblicuas. Aquí se combina la ecuación (vi) para obtener el potencial estándar con la ecuación (iv).

Además se debe considerar el equilibrio termodinámico de especies en solución acuosa. En donde es importante conocer los límites de estabilidad del agua, presentados en la Fig. 1. Para construir este diagrama, se deben tomar en cuenta las siguientes reacciones del agua:



Las reacciones (12) y (13) pertenecen al tercer grupo de reacciones, dependientes del pH y potencial. Para su desarrollo se consideró el  $\text{pO}_2$  y  $\text{pH}_2$  igual a 1 atm y temperatura de 25°C.

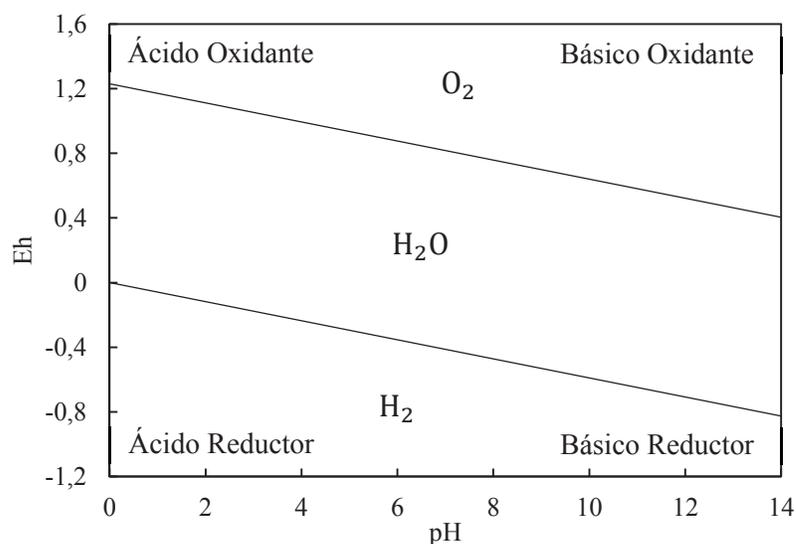
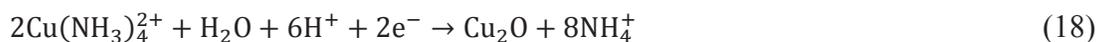


Figura 1. Diagrama de estabilidad del agua

Las dos reacciones anteriores (12) y (13) presentan una pendiente igual a -0.059 las cuales se muestran en la Fig. 1, además la región que existe entre estas dos rectas corresponde a la zona de estabilidad del agua; por arriba de esta zona se encuentra la región oxidante donde está presente el  $\text{O}_2$ , y por debajo de la región del agua se ubica la zona reductora donde se encuentra el  $\text{H}_2$ . Por lo tanto, para trabajar con otras especies, es importante considerar que se trabaje en la zona del agua, puesto que si se trabaja en la zona extrema oxidante el agua se vuelve inestable. Sucediendo de igual manera, si se trabaja en la zona altamente reductora.

### 3.1.4 DIAGRAMA DE ESTABILIDAD DEL SISTEMA Cu-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O

A continuación se presentan las reacciones del diagrama de estabilidad para el sistema Cu-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O. Los valores de  $\Delta G$  de las reacciones se encuentran en el Anexo A1.



Para construir el diagrama de estabilidad, se utilizaron las reacciones del (14) al (21) <sup>[5]</sup>. Existe un primer grupo de ellas que dependen solo del pH, que son las reacciones del (14) a la (16). El resultado de pH en el diagrama es una línea vertical como se explicó anteriormente. El segundo grupo de reacciones son las que están en función del pH y potencial, que son de la reacción (17) a la (20), aquí participan los e<sup>-</sup> y H<sup>+</sup>. En el diagrama están presentes como líneas de estabilidad oblicuas. Finalmente en la reacción (21), sólo participan los electrones. La curva en el diagrama es una línea horizontal, puesto que solo depende del potencial de la reacción.

A continuación se presenta la Fig. 2 en donde se muestra el diagrama de Pourbaix del sistema Cu-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O a temperaturas de 15, 25 y 55°C, manteniendo constante la concentración de cobre en 0.018 mol/L y la concentración de amoníaco en 0.45 mol/L. Su completo desarrollo se muestra en el Anexo A2.

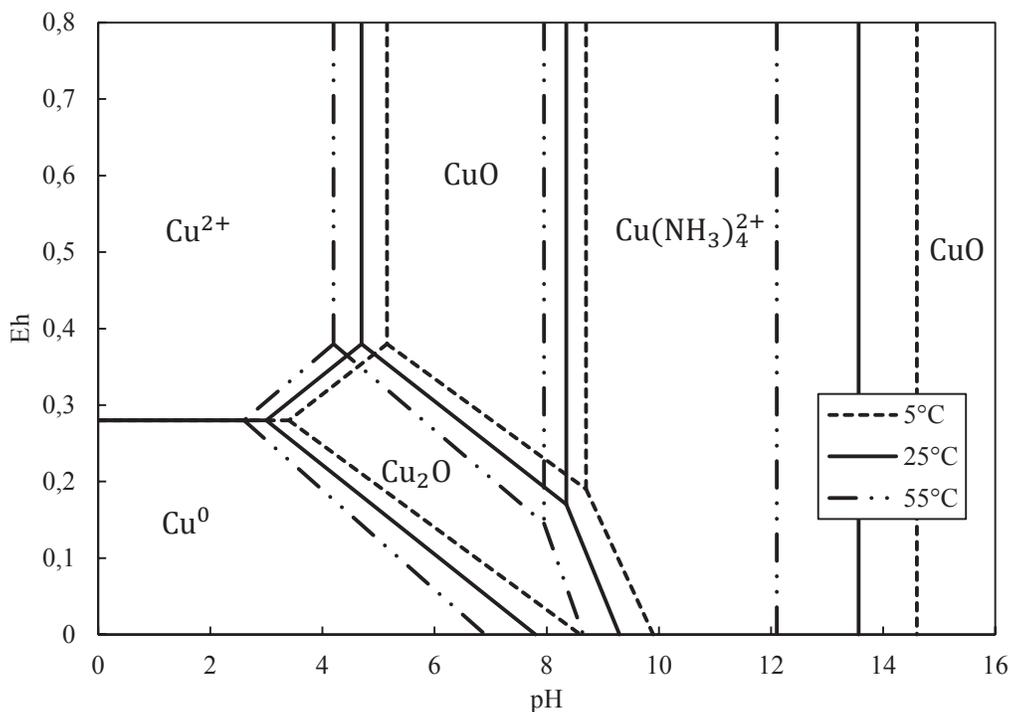


Figura 2. Diagrama de estabilidad del sistema Cu-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O a temperaturas de 5, 25 y 55 °C.

Se puede observar en la Fig. 2, que la temperatura tiene un efecto importante en las zonas de preponderancia de todas las especies. Se aprecia que existe un área importante del complejo de tetra-amina de cobre [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> en un rango de pH de 8.4 a 13.6 y potencial sobre 0.2 volt a temperatura ambiente (25°C), sin embargo si se está por sobre el pH de 13.6 se encuentra la tenorita (CuO), y a pH inferiores a 8.4 nuevamente se forma la misma especie. Pero si el pH es aún menor de 4.7 se forma el Cu<sup>2+</sup>, pero a condiciones extremas de reducción y pH ácidos se origina el Cu<sup>0</sup>.

A los 5°C la zona del complejo [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> presenta una área de estabilidad mucho mayor, en comparación a temperaturas más altas (55°C), ya que a medida que la temperatura aumenta, esta zona se va reduciendo. Debido principalmente a que las curvas dependientes del pH, presentan cambios determinantes, los cuales se observan por su movimiento hacia pH más

ácidos a medida que la temperatura se incrementa. Por ejemplo la línea de equilibrio (CuO- $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ) ubicada cerca del pH 8 aproximadamente, se desplaza de un pH 8.7, 8.4 y 8 a las temperaturas de 5, 25 y 55°C respectivamente, sucediendo de manera similar con la línea del mismo equilibrio, pero a pH básicos, pues se aprecia que la recta se desplaza de un pH 14.6 a 13.5 y 12.2 a las temperaturas de 5, 25 y 55°C.

En el caso de querer obtener el complejo estable de tetra-amina de cobre independiente de la temperatura de trabajo, producto de la reacción de tenorita con el reactivo amoniacal, sería la zona de estabilidad ubicada en un rango de pH 10.5 a 11 y a potenciales sobre los 0.2 V.

También se construyó un segundo diagrama de estabilidad mostrado en la Fig. 3, donde se varió las concentraciones de amoniaco de 0.2, 0.45 y 0.75 mol/L a temperatura constante de 25°C y concentración de cobre de 0.018 mol/L.

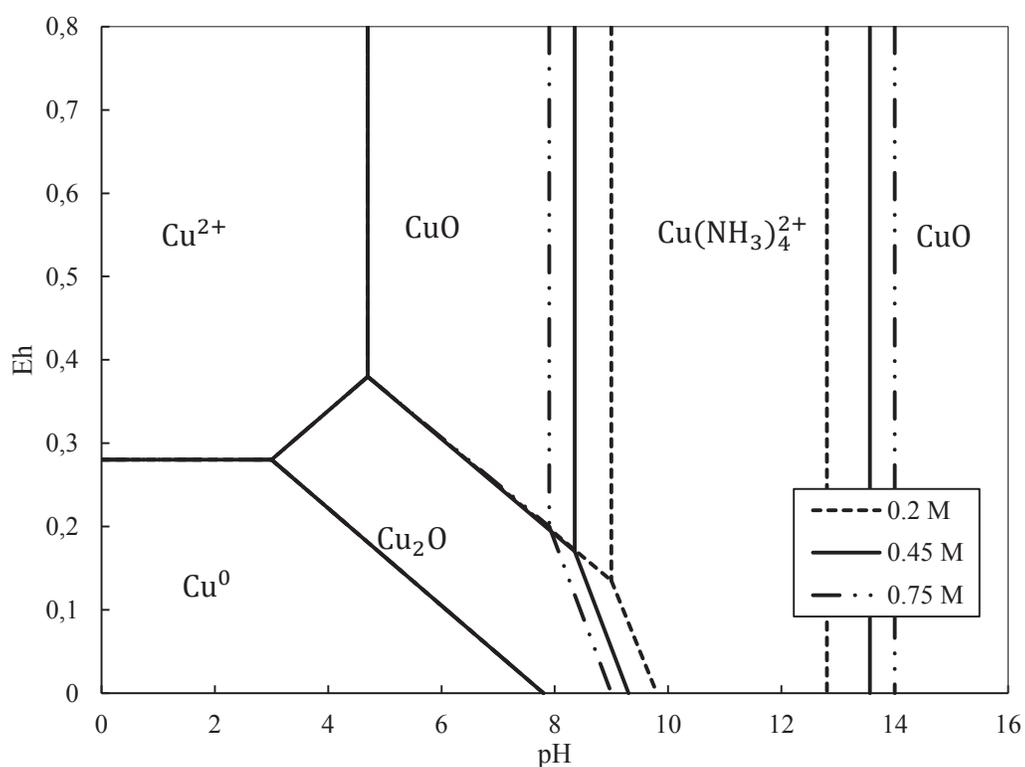


Figura 3. Diagrama de estabilidad del sistema de Cu-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O a concentraciones de 0.2, 0.45 y 0.75 M de amoniaco.

Se observa en la Fig. 3 que la concentración de amoníaco no afecta todas las áreas de preponderancia, debido a que no todas las líneas de equilibrio están relacionadas con amoníaco, como es el caso de las líneas de estabilidad de  $[\text{Cu}^{+2}\text{-CuO}]$ ,  $[\text{Cu}^{+2}\text{-Cu}_2\text{O}]$ ,  $[\text{Cu}^{+2}\text{-Cu}^0]$ ,  $[\text{CuO-Cu}_2\text{O}]$  y  $[\text{Cu}^0\text{-Cu}_2\text{O}]$ , que sólo dependen de la concentración de cobre, y debido a esto es que ninguno de los equilibrios anteriores se desplaza. Pero sí afecta de manera importante la zona de estabilidad de la tetra-amina de cobre  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$ , cuya área se va expandiendo a medida que aumenta la concentración de amoníaco. Empezando con la concentración de 0.2 M, se observa que el área del complejo de cobre se encuentra en un rango de pH que va de 9 a 12.8. Pero si la concentración de amoníaco se aumenta a 0.45 M, se aprecia que la zona de estabilidad también se ve incrementada, de un pH que va de 8.4 a 13.6. Finalmente si la concentración es de 0.75 M se expande aún más el área de estabilidad del complejo de cobre amoníaco, el cual está en un rango de pH que va de 7.9 a 14.

Por lo que la línea de equilibrio del  $[\text{CuO-Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$  ubicada a pH 9 (0.2 M), se desplaza a pH más ácidos a medida que aumenta la concentración de amoníaco, en cambio la línea del mismo equilibrio anterior, pero ubicado a pH 12.8 (0.2 M), se traslada a pH más alcalinos con el incremento de la concentración de amoníaco. Con lo cual se puede mencionar que un aumento en la concentración de amoníaco provocaría una mayor área estable del complejo de tetra-amina de cobre.

Por lo tanto se mantiene que la condición estable para la formación del complejo de tetra-amina de cobre va en un rango de pH de 10.5 a 11 y a potenciales sobre los 0.2 V, para la formación de este complejo producto de la reacción de la tenorita con hidróxido de amonio.

## 3.2 CINÉTICA

La cinética química es parte de la química que trata de la velocidad con que suceden las reacciones, de los factores que influyen en ella y del mecanismo a través del cual los reactivos se transforman en productos, donde la velocidad de una reacción representa la rapidez con que se consume un reactivo dado o se forma un producto. Esta velocidad depende de varios factores tales como la naturaleza o concentración del reactivo, temperatura o catalizadores.<sup>[6]</sup>

### 3.2.1 REACCIONES HETEROGÉNEAS

Las reacciones heterogéneas son las que incluyen más de una fase en donde la reacción ocurre en los límites de ambas fases, es decir, en la interfase. Para la disolución de minerales, la fase sólida presente reacciona con la fase líquida, donde la fase sólida se puede disolver de forma parcial o completa. El proceso de lixiviación de minerales se basa en las reacciones heterogéneas.

El sólido que interviene en la reacción heterogénea puede presentar dos tipos de comportamiento. El primero la partícula reacciona a lo largo del tiempo, pero al final del proceso se mantiene firme, dura y sin cambio de tamaño, lo que significaría que contiene una gran cantidad de residuos adheridos como un sólido poroso, o que generó un sólido que permanece en la superficie de la partícula, como se observa en la Fig. 4.

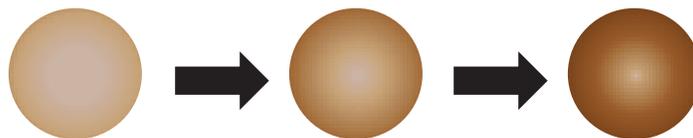


Figura 4. Comportamiento partícula sin cambio de tamaño.

El segundo es que la partícula al reaccionar con el fluido disminuya de tamaño con el paso del tiempo llegando a su reacción completa, debido a la formación de productos solubles lo que es común en la lixiviación, como se observa en la Fig. 5.

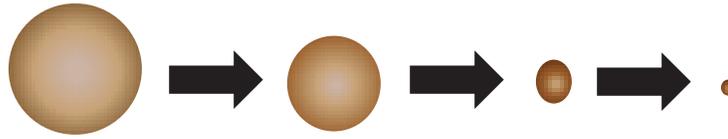


Figura 5. Comportamiento partícula con reducción de tamaño.

### 3.2.2 MODELOS CINÉTICOS

#### 3.2.2.1 Modelo del núcleo recesivo

La cinética de las reacciones de lixiviación se describen a menudo por el modelo del núcleo recesivo o núcleo sin reaccionar. En forma global considera que la reacción tiene lugar primero en la superficie exterior de la partícula sólida, después esta zona de reacción se desplaza hacia el interior del sólido dejando atrás el material completamente convertido y sólido inerte, de esta manera el núcleo sin reaccionar se contrae hacia el centro del sólido. Se supone que el radio exterior inicial del sólido no cambia, mientras que la reacción de disolución continúa como se muestra en la Fig. 6. Además, en la mayoría de los casos, este modelo se ajusta mejor al comportamiento real de las partículas.

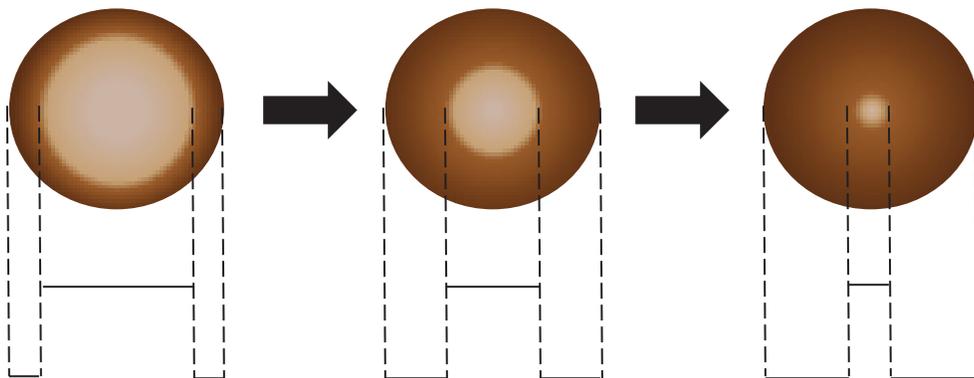
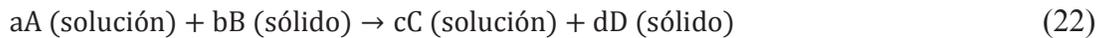


Figura 6.Reducción del núcleo de la partícula con el paso de la reacción.

Considerando una reacción sólido líquido del tipo:



El mecanismo de la reacción (22), se detalla a continuación y se muestra en la Fig. 7.

1. Primero ocurre la difusión del agente lixivante (A) a través de la capa límite o película líquida que rodea a la partícula hacia la superficie de la partícula.
2. Luego la penetración y difusión del agente lixivante (A) a través del sólido inerte o residuo sólido (D) hasta la superficie del núcleo que no ha reaccionado.
3. Se produce la reacción química del reactante líquido (A) con el sólido (B) en la superficie de reacción.
4. Aquellos productos solubles de la reacción (C), difunden del interior a la superficie del exterior del sólido.
5. Finalmente los productos solubles formados (C) difunden a través de la película líquida que rodea a la partícula hacia el seno del fluido.

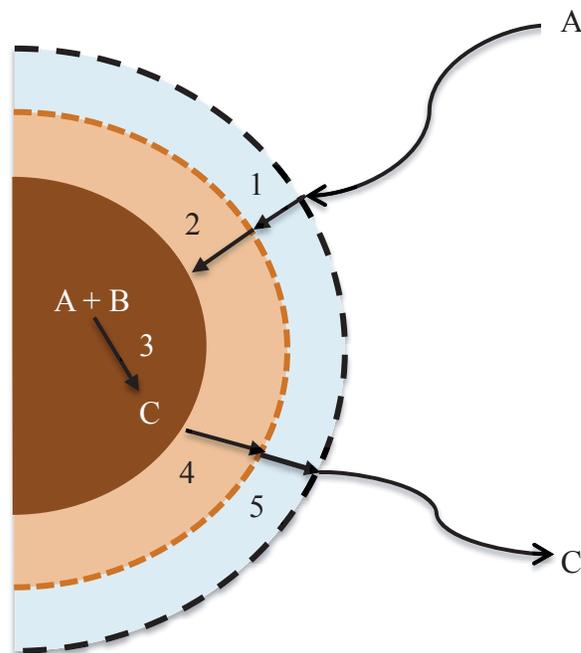


Figura 7. Etapas del mecanismo de reacción del modelo del núcleo recesivo.

### 3.2.2.2 Reacción química como etapa controlante

Cuando la velocidad que toma en ejecutarse la reacción química es mucho más lenta en comparación a la velocidad que toma el ión o agente lixivante en difundir en la capa porosa, se dice que tiene como etapa controlante la reacción química.

Considerando la reacción (22), designamos la densidad molar o concentración molar de (B) como  $\rho_B$  y V al volumen de la partícula sólida, la cantidad de (B) en la partícula sería:

$$N_B = \rho_B V \quad (\text{vii})$$

Si disminuye el volumen o el radio del núcleo sin reaccionar y suponiendo que la partícula tiene forma esférica, significaría que está ocurriendo la desaparición de los moles de (B) expresados por  $dN_B$  o de los moles del fluido  $dN_A$  expresada por:2

$$dN_B = b dN_A = \rho_B dV = \rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = -4\pi \rho_B r^2 dr \quad (\text{viii})$$

Si la velocidad de reacción es independiente de la presencia de cualquier capa de sólido poroso, la cantidad de sustancia reactante es proporcional a la superficie disponible del núcleo sin reaccionar. Por lo que la velocidad de reacción basada en la unidad de superficie del núcleo sin reaccionar será igual a:

$$-\frac{1}{4\pi r^2} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi r^2} \frac{dN_A}{dt} = b k_s C_A \quad (\text{ix})$$

La ecuación (ix) es para el caso de una cinética de primer orden y reacción irreversible.

Dónde:

$N_B$  = son los moles de la sustancia (B) que reacciona en el tiempo t.

$4\pi r^2$  = Área superficial de una esfera.

$k_s$  = coeficiente cinético de primer orden para la reacción en la superficie

$C_A$  = concentración del reactivo (A).

b = coeficiente estequiométrico de la especie sólida (B)

Reemplazando la ecuación (viii) en (ix) se tiene:

$$-\frac{1}{4\pi r^2} \left( -4\pi \rho_B r^2 \frac{dr}{dt} \right) = -\rho_B \frac{dr}{dt} = b k_s C_A \quad (\text{x})$$

Al integrar la ecuación (x) queda

$$-\rho_B \int_{r_0}^r dr = b k_s C_A \int_0^t dt \quad (\text{xi})$$

$$(r_0 - r) = \frac{b k_s C_A}{\rho_B} t \quad (\text{xii})$$

Como el volumen de una esfera es  $V = \frac{4}{3} \pi r^3$  entonces la masa estará dada por:

$$m = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho \quad (\text{xiii})$$

Dónde el  $r$  es el radio y  $\rho$  es la densidad de la partícula.

La velocidad de reacción se puede expresar de manera eficiente por medio del valor de la fracción convertida  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{n_i}{n_{i,\text{inicial}}} \quad (\text{xiv})$$

Donde  $n_i$  es el número de moles de reactivo  $i$  a un tiempo  $t$  y  $n_{i,\text{inicial}}$  son los moles iniciales del reactivo  $i$ , pudiéndose expresar la fracción convertida también como:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0} \quad (\text{xv})$$

Donde  $m_0$  es la masa inicial de la partícula y  $m$  es la masa del sólido en un tiempo  $t$ .

Reemplazando la ecuación (xiii) en la (xv), la fracción convertida en función del radio quedaría igual a:

$$\alpha = 1 - \frac{r^3}{r_0^3} \quad (\text{xvi})$$

Despejando  $r$  de la ecuación (xvi) queda:

$$r = r_0(1-\alpha)^{1/3} \quad (\text{xvii})$$

Reemplazando ahora la ecuación (xvii) en la (xii) se obtiene:

$$1 - (1-\alpha)^{1/3} = \frac{b k_S C_A}{\rho_B r_0} t \quad (\text{xviii})$$

Si además se agrupan los miembros del lado derecho de la ecuación (xviii) en una constante  $k_{app}$  igual a:

$$k_{app} = \frac{b k_S C_A}{\rho_B r_0} \quad (\text{xix})$$

Dónde  $k_{app}$  es la constante cinética aparente.

Reemplazando (xix) en (xviii) quedaría la ecuación que representa la velocidad de reacción por control químico.

$$1 - (1-\alpha)^{1/3} = k_{app} t \quad (\text{xx})$$

### 3.2.2.3 Difusión a través del sólido poroso como etapa controlante

Existen casos donde las partículas de mineral pueden disolverse durante el proceso de lixiviación, permitiendo que se formen sólidos porosos producto de la reacción química que puede cubrir las partículas que aún no reaccionan. Cuando la velocidad que toma la difusión del agente lixivante a través de la capa porosa o de cenizas es muy lenta, significa que la reacción es controlada por esta velocidad.

Si se considera que  $C_A$  (concentración del fluido) se mantiene constante, se obtiene la siguiente expresión integrada:

$$1 - \frac{2}{3} \alpha - (1-\alpha)^{2/3} = \frac{2 V_A D_E C_A}{\sigma r_0^2} t = \frac{2 k_p C_A}{r_0^2} t \quad (\text{xxi})$$

Dónde:

$V_A$  = Volumen molar de sólido

$D_E$  = Coeficiente efectivo de difusión

$\sigma$  = Razón estequiométrica de b/a.

$K_p$  = Constante específica de velocidad parabólica.

Si se agrupan los miembros del lado derecho de la ecuación (xxi) en una constante  $k_{app}$  queda:

$$k_{app} = \frac{2 k_p C_A}{r_0^2} \quad (xxii)$$

Finalmente, reemplazando (xxii) en (xxi) quedaría el modelo por control de difusión en la capa porosa igual a:

$$1 - \frac{2}{3} \alpha - (1-\alpha)^{2/3} = k_{app} t \quad (xxiii)$$

#### 3.2.2.4 Difusión a través de la película líquida como etapa controlante

Este modelo de control considera una partícula esférica no porosa que reacciona, sin dejar productos sólidos. Este modelo indica que la velocidad del agente lixivante en difundir a través de la capa límite o película líquida que cubre la partícula hacia la superficie del sólido es la dominante [7]

$$\alpha = \frac{3 b k_g C_A}{\rho_B r_0} t \quad (xxiv)$$

Dónde:

$C_A$  = Concentración del reactivo líquido (A).

$k_g$  = Es el coeficiente de transferencia de masa entre el fluido y la partícula

$\rho_B$  = Densidad molar de (B).

Si se agrupan los miembros del lado derecho de la ecuación (xxiv) en una constante  $k_{app}$  queda:

$$k_{app} = \frac{3 b k_g C_A}{\rho_B r_0} \quad (xxv)$$

Finalmente el modelo puede expresarse según la siguiente ecuación:

$$\alpha = k_{app} t \quad (\text{xxvi})$$

### 3.2.2.5 Ecuación de Arrhenius

La ecuación de Arrhenius indica que la constante cinética aumenta de manera exponencial con la temperatura, lo cual se expresa en la siguiente ecuación:

$$k = A \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (\text{xxvii})$$

Dónde:

k = Constante cinética específica.

A = Factor de frecuencia.

R = Constante de los gases ideales es 8.314 J/mol/K o 1.987 cal/mol/K.

T = Temperatura absoluta (K).

E<sub>a</sub> = Energía de activación.

Linealizando la ecuación (xxvii) se obtiene:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{xxviii})$$

Por medio de la ecuación (xxviii) se puede graficar el logaritmo natural de la constante cinética versus 1/T, que sería una línea recta donde la pendiente de la curva es igual a (-E<sub>a</sub>/R). Esto permitirá determinar la energía de activación del proceso si se conocen las constantes de velocidad a diferentes temperaturas.

La energía de activación se define como la energía mínima necesaria para que ocurra una reacción química. Además es un indicador de la sensibilidad que presenta una reacción a la temperatura, ya que si una reacción tiene una energía de activación grande significa que es muy sensible a la temperatura, a diferencia de las reacciones que presentan energías de activación pequeñas, que son poco sensibles a la temperatura.

### 3.3 DISOLUCIÓN AMONIACAL

El proceso de disolución de un soluto mediante algún disolvente, llamada también etapa de lixiviación, consiste en la disolución del metal de interés (que se encuentra presente en el mineral) desde los sólidos que lo contienen mediante el uso de una solución disolvente o agente lixivante. Dependiendo de la naturaleza del mineral a lixiviar, se escoge el agente lixivante. Existen variados ambientes de disolución tales como, la lixiviación con ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), lixiviación usando agentes oxidantes como el ión férrico ( $Fe^{3+}$ ), lixiviación bacteriana, como también la lixiviación amoniacal.

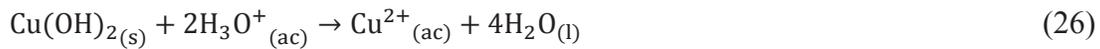
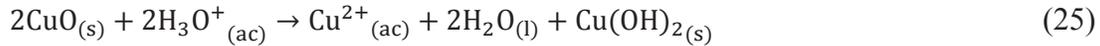
Para entender la disolución amoniacal, primero se debe conocer que el amoniaco tiene la característica de solubilizarse fácilmente en agua donde genera el ión amonio ( $NH_4^+$ ) formando soluciones alcalinas. Pero el amoniaco pasa a amoniaco gas lentamente en el equilibrio con el amoniaco en solución. La constante de disociación del amoniaco,  $K_b$  es  $1.774 \times 10^{-5}$  a  $25^\circ C$  la cual se incrementa sensiblemente con el aumento de la temperatura. Otra de las características del amoniaco es que incrementa su solubilidad en agua con la disminución en el pH, por lo tanto la volatilidad del amoniaco se incrementará con el aumento del pH (básico).

La lixiviación amoniacal se explica por medio de un mecanismo de reacciones, donde la primera reacción está relacionada con el ión amonio ( $NH_4^+$ ) que es obtenido mediante la descomposición del hidróxido de amonio, según la reacción (23). Este ión amonio está presente en los distintos reactivos amoniacales tales como: nitrato de amonio ( $NH_4NO_3$ ), fluoruro de amonio ( $NH_4F$ ), sulfato de amonio ( $(NH_4)_2SO_4$ ) e hidróxido de amonio ( $NH_4OH$ ). El ión amonio al reaccionar con agua genera el ión hidronio ( $H_3O^+$ ) y amoniaco ( $NH_3$ )<sup>[8]</sup>, como se indica en la reacción (24).



Como se aprecia la reacción (24) es reversible, y por cada mol de ión amonio que reacciona con agua, se forma uno de amoniaco y uno de ión hidronio en estados acuosos, según la

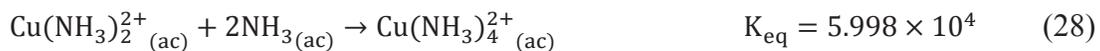
estequiometría de la reacción. Estos dos productos son muy importantes para las etapas siguientes, puesto que el ión hidronio se encarga de disolver el mineral, en este caso la tenorita (CuO) y producir el cobre como  $\text{Cu}^{2+}$ , tal como se observa en las reacciones (25) y (26).



El segundo producto formado en la reacción (24) es el amoníaco gaseoso, que tiene la función de complejar el ión de cobre generado de la reacción (25) y (26), y es de gran importancia debido a que permite mantener el cobre en solución a pH básicos. Esto se aprecia por la constante de equilibrio de la reacción (27), que señala que la reacción está dirigida a la formación del complejo.



Pero como el complejo formado en la reacción anterior es inestable, es necesario que la lixiviación amoniacal presente un exceso de amoníaco lo que permitiría finalmente obtener el complejo más estable de cobre amoníaco, que se muestra en la reacción (28).



La estequiometría de la reacción (28), nos indica que un mol de complejo bi-amina de cobre  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]$  se deben hacer reaccionar con dos moles de amoníaco, para así obtener como producto el complejo llamado tetra-amina de cobre  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$ , que es el complejo de cobre más estable según el diagrama de predominancia de Cu-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O observado en la Fig. 2 y 3.

## CAPÍTULO IV: TRABAJO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el tipo de mineral usado, los tipos de soluciones lixiviantes preparadas, el equipo experimental y sus características.

### 4.1 TENORITA

Para el desarrollo de las pruebas experimentales se utilizaron muestras de tenorita (CuO) sintética y muestras obtenidas desde un tratamiento a altas temperaturas de un concentrado de digenita (Cu<sub>9</sub>S<sub>5</sub>). La tenorita sintética fue obtenida de SIGMA ALDRICH, que consistía en un polvo fino (bajo 5 micrones) de color negro, con un pureza de un 98%. En cambio la tenorita proveniente de tostación, fue obtenida mediante el tratamiento de un concentrado de digenita a temperatura de 800°C. El monotamaño de la muestra inicial, fue de 63.5 micrones, por lo que fue necesario realizar un tratamiento posterior de pulverizado para obtener un polvo fino, similar a la tenorita sintética.

### 4.2 REACTIVOS AMONIACALES

La mayoría de las pruebas experimentales fueron realizadas con hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH) a concentraciones de 0.1 a 0.75 M. En algunos casos se realizaron pruebas con otros reactivos amoniacales los cuales se describen en la Tabla II.

Tabla II. Reactivos amoniacales con su respectiva pureza y procedencia.

Reactivos amoniacales	Fórmula	Estado	Pureza	Procedencia
Nitrato de amonio	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Sólido	98%	Vimaroni
Fluoruro de amonio	NH <sub>4</sub> F	Sólido	99.6%	Analar
Sulfato de amonio	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sólido	99.9%	Arquimed
Hidróxido de amonio	NH <sub>4</sub> OH	Líquido	29,2% NH <sub>3</sub>	Fermont

Para conocer la cantidad requerida de reactivo para una cierta concentración, diferenciando si se presenta en estado sólido o líquido, se presenta en el Anexo A3, los ejemplos de cálculo. Por otro lado los materiales necesarios y el procedimiento para la preparación de la solución lixivante se detalla en el Anexo A4.

### 4.3 EQUIPO EXPERIMENTAL

El equipo experimental donde fueron realizadas las pruebas de lixiviación agitada se muestra en la Fig. 8. Este equipo consistió principalmente de un reactor de vidrio donde su función principal es contener en su interior la solución lixivante y el mineral, donde se lleva a cabo la lixiviación; además cuenta con cuatro aberturas, donde una es para la termocupla, la segunda es para la varilla de agitación, otra es destinada para el condensador y finalmente la última abertura para la toma de muestras. La manta calefactora en cambio tiene como finalidad calentar la solución lixivante contenida en el reactor manteniendo la temperatura; pero para tener un registro de que la temperatura se encuentre constante, se utilizó una termocupla envuelta en un tubo de vidrio que se ingresó al reactor de vidrio para que tenga contacto directo con la solución, indicando la temperatura actual de manera que se tenga un control más sensible sobre aquella variable. También se utilizó un agitador mecánico y una varilla metálica para la aplicación de la agitación necesaria a la solución, esta varilla se ingresa por la abertura vertical del reactor de vidrio. El condensador también es ingresado por una de las aberturas del reactor de vidrio y su función fue evitar la evaporación de la solución cuando se trabaja a altas temperaturas. Esto se logra manteniendo una recirculación de agua fresca que va enfriando los gases de manera que éstos condensen. Por último se tiene la toma de muestras en donde, por medio de ella se extraen las muestras líquidas desde el interior del reactor de vidrio. La característica que tiene es que contenía un filtro en la parte inferior de la toma de muestras que impidió el paso de los sólidos. El procedimiento para el montaje del equipo y para la realización de la prueba de lixiviación se detalla en el Anexo A5.

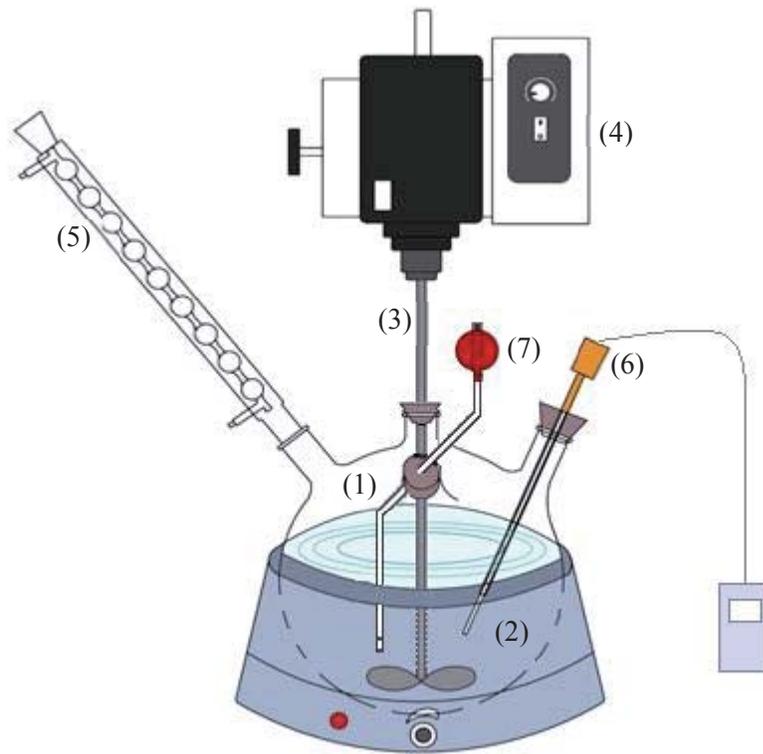


Figura. 8 Equipo experimental para las pruebas de lixiviación. (1) Reactor de vidrio, (2) Manta calefactora, (3) varilla de agitación, (4) Agitador mecánico, (5) Condensador, (6) Termocupla, (7) Toma de muestras.

## CAPITULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 ESTUDIO ZONA DE DISOLUCIÓN

Se estudió la zona de disolución de la tenorita en ambiente amoniacal, realizando pruebas experimentales a diferentes valores de pH. Para la realización de estas pruebas se utilizó hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), y se mantuvo constante la concentración a 0.45 M,  $25^\circ\text{C}$  y 850 RPM, con una razón sólido líquido de 1:700 (p:p). Los pH de trabajo fueron a 6, 10.5 y 14. Los resultados experimentales se muestran en la Fig. 9, en donde se observa la extracción de cobre en función del pH de solución. Para conocer el cobre presente en solución se enviaron las muestras líquidas a absorción atómica, y por medio de esos datos se obtiene el porcentaje de extracción de cobre, donde el cálculo se presenta en el Anexo A6.

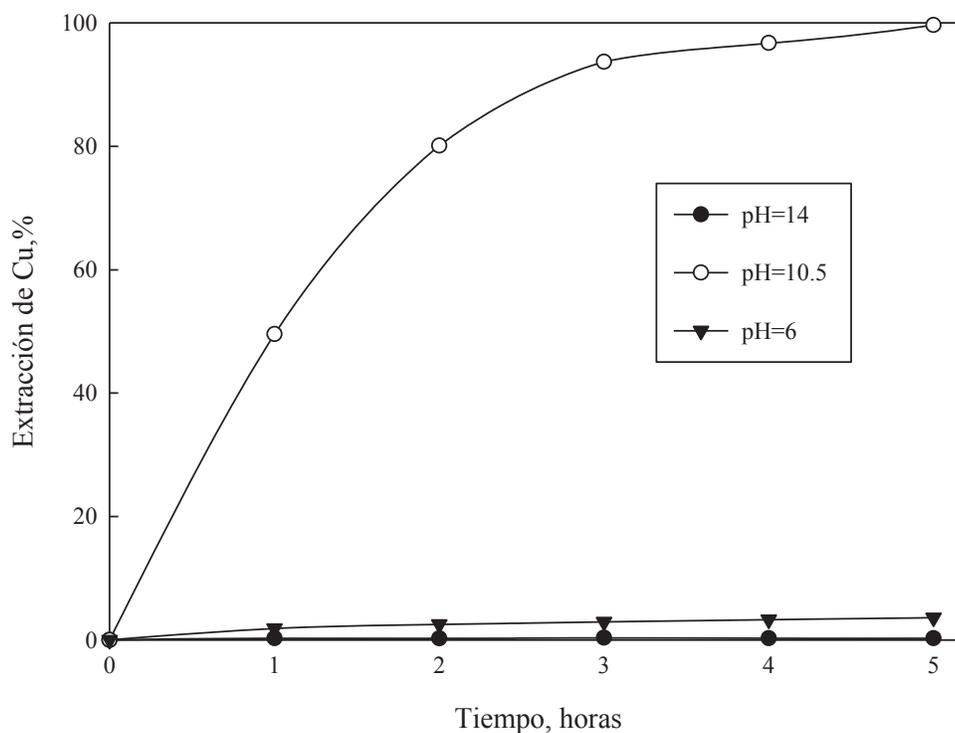


Figura 9. Efecto del pH sobre la disolución de tenorita

Se puede observar del gráfico que trabajando a pH 6 se alcanza un 1.8% de disolución de tenorita ( $\text{CuO}$ ) en la primera hora, en cambio a pH 14 la extracción fue de 0.28%, pero si el pH se disminuye hasta 10.5, la disolución de tenorita alcanza un 49.5%. Al finalizar la prueba (5<sup>ta</sup>

hora) se observa que a pH de 6 no supera un 3% de extracción de cobre, mientras que a pH 10.5 nuevamente los resultados mejoran llegando a disoluciones cercanas al 99.6%. Sin embargo, si se incrementa el pH a un valor de 14 la disolución de cobre disminuye drásticamente a un 0.28%. Estos resultados son validados mediante los diagramas de estabilidad presentados anteriormente en las Fig. 2 y 3, en donde se verifica que el nivel de acidez de la solución amoniacal es un parámetro muy importante para lixiviar la tenorita y así poder formar el complejo estable de cobre amoniaco llamada tetra-amina de cobre  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$ . Considerando lo anterior, se puede agregar que si se trabaja a pH 6, es decir, en un ambiente neutro a ácido afecta negativamente la disolución de tenorita, ya que los resultados así lo muestran al igual que el diagrama de estabilidad de Cu-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O mostrado en la Fig. 2, que indica que a ese pH existe una alta probabilidad de encontrar sólo tenorita, sucediendo de manera similar en un ambiente altamente alcalino como es el caso de pH 14 que entregó resultados de extracción inferiores en comparación a pH 6. Sin embargo, si se trabaja a pH 10.5, se presenta rápidamente una coloración azul en la solución propia del complejo de cobre amoniaco, debiéndose a que a esa condición de pH la especie más estable es la tetra-amina de cobre. Esta coloración no se presentó al trabajar a pH 6 y 14. En conclusión, y en base al trabajo experimental el pH óptimo de trabajo para la realización de las futuras pruebas experimentales fue de 10.5.

Con el objetivo de ratificar los resultados obtenidos de extracción de cobre por medio del análisis de absorción atómica, se realizó una prueba de lixiviación de tenorita sintética a las mismas condiciones de temperatura, concentración de NH<sub>4</sub>OH y velocidad de agitación, con la diferencia que la muestra de mineral sintético de tenorita fue de 1.2041 g y el tiempo de lixiviación fue de una hora. La solución resultante al finalizar el trabajo experimental fue filtrada y secada para la obtención del residuo sólido. Posteriormente se obtuvo 0.5589 g de muestra sólida, la cual fue enviada a análisis por difracción de rayos X. Los resultados son mostrados en la Fig. 10.

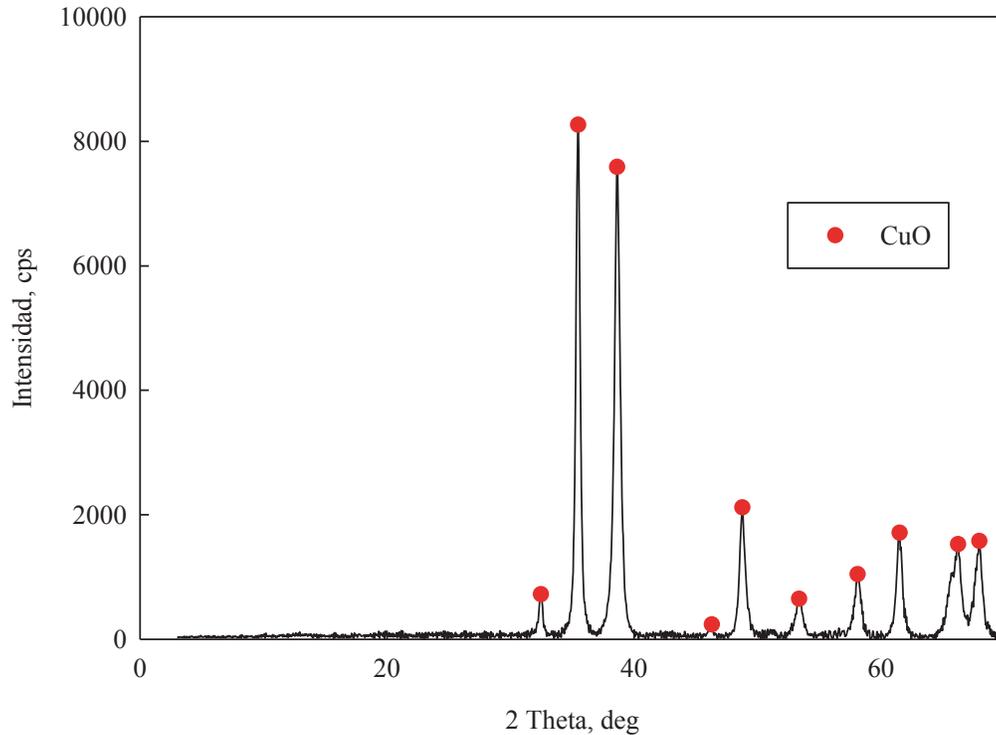


Figura 10. Resultados del análisis de difracción de rayos X del sólido resultante.

Se observa de la figura que los peaks mayoritarios son de tenorita. No se identificaron peaks de alguna otra especie. Finalmente los resultados de DRX indican que el sólido presente en la solución al finalizar las pruebas de lixiviación, no experimenta cambios o alguna transformación intermedia. Debido a lo anterior, se corrobora la disolución de CuO con  $\text{NH}_4\text{OH}$  mediante la reacción (15). Los cálculos para conocer la masa lixiviada y el cobre extraído se muestran en el Anexo A7.

## 5.2 PRUEBAS CON DISTINTOS REACTIVOS AMONIACALES

En base al trabajo realizado en el estado del arte, se investigó distintos reactivos amoniacales. Con el objetivo de conocer que reactivo amoniacal es más eficaz para la disolución de tenorita. Por lo anterior, se desarrollaron pruebas con cuatro diferentes reactivos los cuales fueron el nitrato de amonio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), fluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), sulfato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) e hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Se mantuvo constante la concentración del reactivo en 0.45 M en función de  $\text{NH}_4^+$  disponible, la temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , la agitación a 850 RPM y la relación sólido líquido de 1:700. Los resultados experimentales se presentan en la Fig. 11.

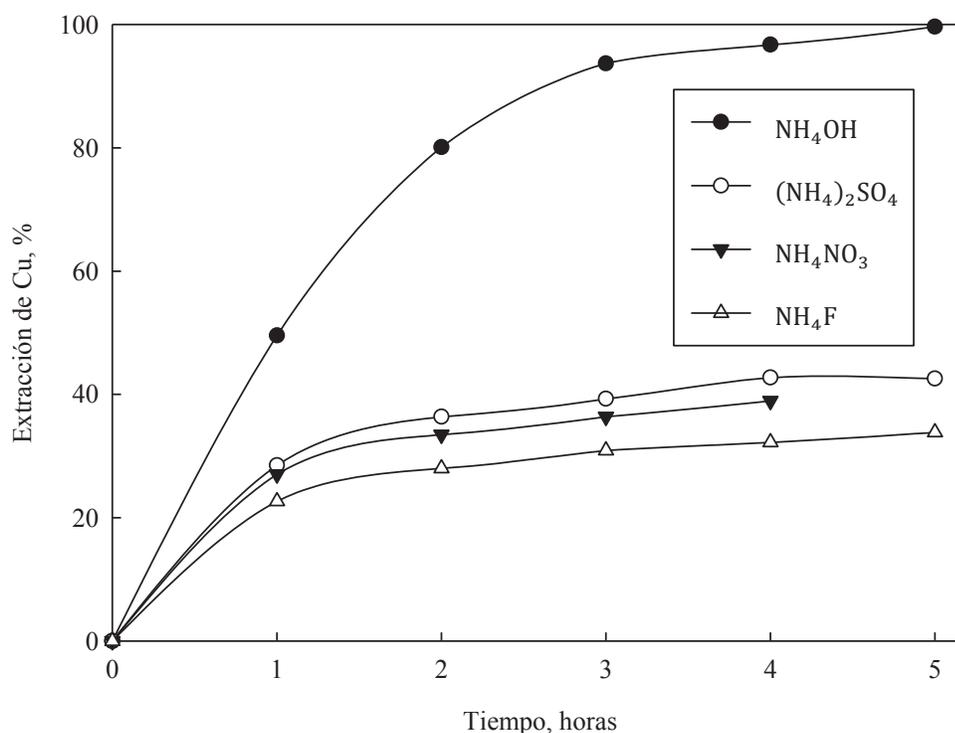


Figura 11. Efecto de los diferentes reactivos de amoniaco sobre la disolución de tenorita.

Como se observa en la figura, en la primera hora el fluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) es el reactivo que presenta menor extracción de cobre alcanzando sólo un 22.6%, a diferencia del nitrato de amonio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) que presenta un 27% muy cercano al sulfato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) que logra un 28.5% de extracción. Sin embargo, el hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) predomina debido a que alcanza un 49.5% de extracción de cobre en el mismo tiempo experimental.

Si se continúan analizando los resultados de extracción de cobre en la cuarta hora de prueba, se observa que el fluoruro de amonio alcanza sólo un 32.2% en esa hora. En cambio el nitrato de amonio, mejoró los resultados del fluoruro de amonio, aumentando casi en un 6% más la disolución de cobre en la cuarta hora, llegando a un 38.9% de extracción de cobre. Por otro lado el sulfato de amonio mejora muy levemente los resultados del nitrato de amonio, ya que aumenta entre un 3 y un 4% de cobre extraído, incrementándose a un 42.7%. Finalmente, el hidróxido de amonio, excede nuevamente de manera importante los tres reactivos nombrados anteriormente aumentando la extracción de cobre en un 96.7% en la cuarta hora y logrando un 99.6% de cobre extraído, es decir, casi la completa disolución de tenorita.

La concentración utilizada de nitrato de amonio para este caso fue de 0.45 M, logrando un 38.9% de extracción de cobre en la cuarta hora de prueba. Sin embargo, y según Ekmeyapar et al, al utilizar soluciones de nitrato de amonio para lixiviar malaquita, las recuperaciones fueron de un 87.8%, pero con una concentración muy alta de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (5 M), pudiendo ser esta diferencia en la concentración de nitrato de amonio la que produciría bajas recuperaciones. Por lo tanto, para futuras pruebas experimentales se debería utilizar concentraciones altas de nitrato de amonio, para alcanzar recuperaciones significativas.

Estos resultados dejan en evidencia, que el reactivo amoniaco más eficaz para trabajar con tenorita es el hidróxido de amonio, por lo tanto, las pruebas experimentales posteriores, se realizaron con este reactivo.

### 5.3 EFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN

Para estudiar el efecto de la velocidad de agitación se hicieron pruebas en un rango de 120 a 850 RPM, manteniendo constante la temperatura a 25 °C, la concentración de hidróxido de amonio en 0.45 M, y la razón sólido líquido de 1:700. También se agregaron los resultados de extracción de Cu sin agitación de la solución. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 12.

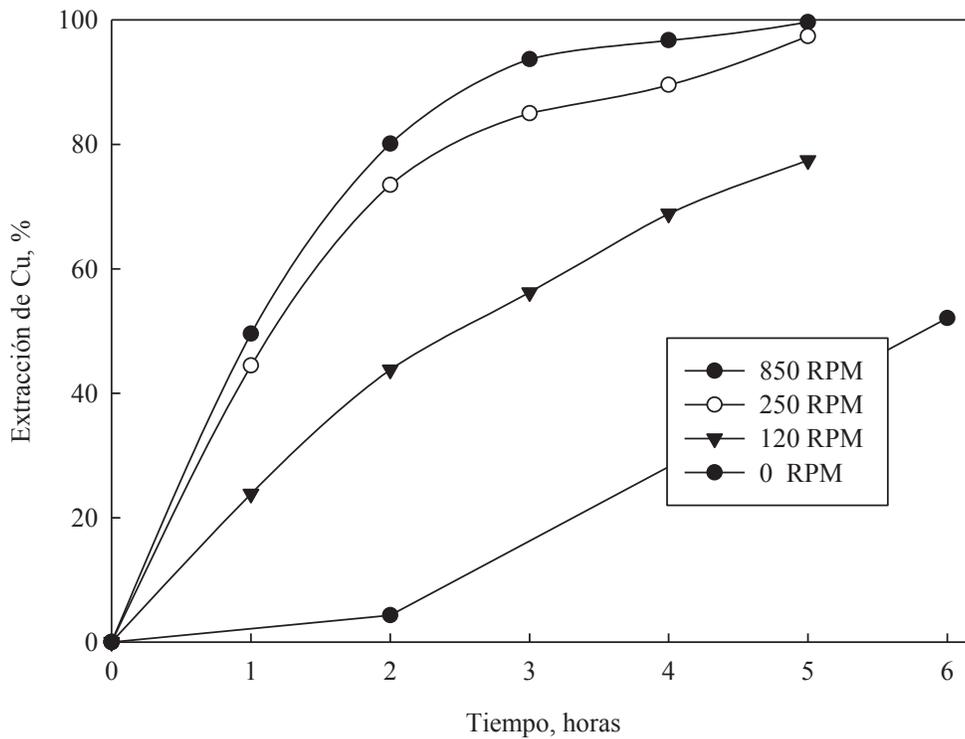


Figura 12. Efecto de la velocidad de agitación sobre la disolución de tenorita.

Se puede observar que la prueba realizada a 850 RPM se alcanza una disolución de tenorita cercana de un 49.5% en la primera hora, llegando a su máxima disolución (99.6%) en la quinta hora. Sin embargo, al reducir la velocidad de agitación a 250 RPM, los resultados obtenidos muestran que la extracción de cobre se reduce levemente en comparación a la agitación anterior (850 RPM), dado que en la primera hora alcanza una extracción de cobre igual a un 44% y en la quinta hora llega un 97%, resultado muy cercano a la disolución completa de tenorita.

Luego al disminuir la agitación a 120 RPM se observa que se logra una extracción de cobre de un 23.8% en la primera hora alcanzando un 77.4% finalizada la quinta hora. Debido a que a bajas revoluciones se obtiene extracciones importantes de cobre, se desarrolló un experimento sin agitación de la solución logrando una extracción de un 52% de cobre en la sexta hora.

Para entender mejor los resultados, en el estudio teórico se estudió que las etapas elementales de una reacción heterogénea (como es este caso), es la transferencia de masa de los reactivos y productos entre el seno de la solución y la superficie externa de la partícula sólida que es la tenorita, una segunda etapa general es la difusión de reactivos y productos dentro de los poros de la superficie o capa porosa y finalmente la reacción química entre los reactivos de la solución y el sólido mineral. Por lo tanto, sobre los 250 RPM la velocidad de transferencia de masa de reactivos y productos entre la solución y la partícula, es muy rápida en comparación a la velocidad que toma la reacción química en la superficie de la partícula. Sucediendo de manera contraria bajo los 120 RPM, donde sí se presenta el efecto de transferencia de masa, ya que la extracción de cobre disminuye; dejando en evidencia que la velocidad que toma la difusión de los reactivos entre la solución y la superficie de la tenorita es más lenta para ésta agitación a diferencia de la velocidad de la reacción química en la superficie del sólido.

Los resultados nos indican que, por sobre los 250 RPM la velocidad global de disolución de CuO no estaría dominada por la velocidad del agente lixivante en difundir por la capa límite hasta el interior del sólido, sino que estaría dominada por la velocidad producida por la reacción química de la superficie de la partícula de CuO. Por este motivo es que las pruebas posteriores se realizaron a 850 RPM, para que la velocidad que domine la disolución fuera la velocidad de la reacción química en la superficie de la tenorita.

Finalmente otro dato a destacar fue la medición que se realizó a las muestras obtenidas en cada hora, de pH y potencial donde el rango de pH fue de 10.5 a 10 y el potencial se encontró en un rango de 0.385 V a 0.291 V. Por lo que en base al diagrama de estabilidad mostrado en la Fig. 2 se sustenta que hubo extracción de cobre y que se encuentra en la forma de tetra-amina de cobre  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

## 5.4 EFECTO DE LA TEMPERATURA

Para analizar el efecto de la temperatura sobre la disolución de tenorita, se realizaron pruebas en un rango de 5 a 55°C donde se mantuvo constante la concentración de hidróxido de amonio en 0.45 M, la agitación en 850 RPM y la razón sólido líquido igual a 1:700. Los resultados de las pruebas realizadas se muestran en la Fig. 13.

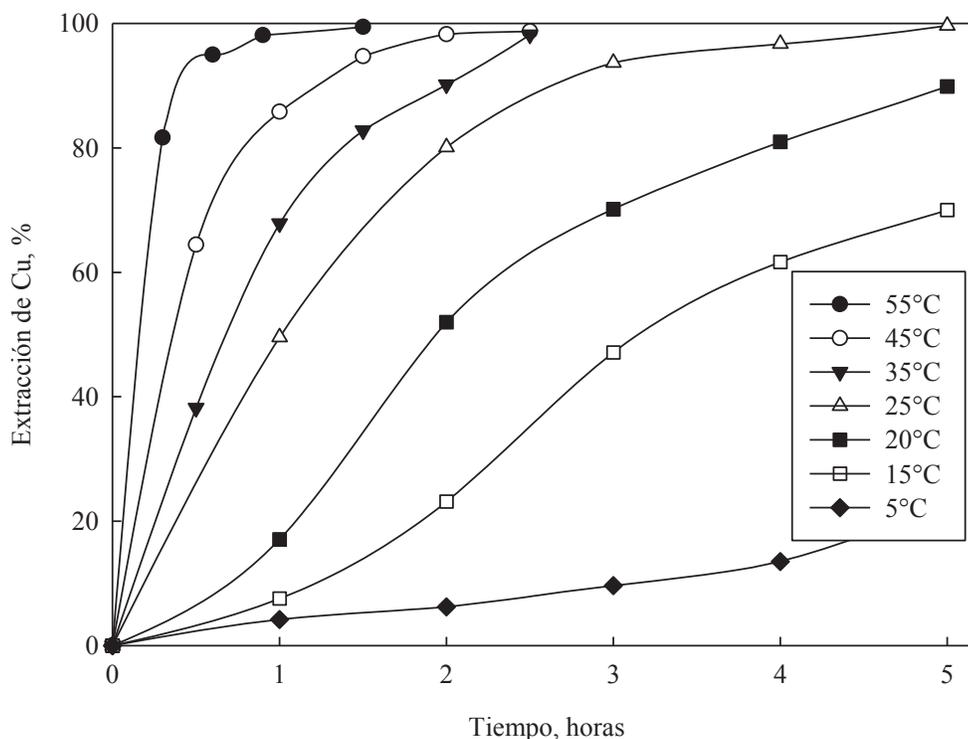


Figura 13. Efecto de la temperatura sobre la disolución de tenorita.

Se observa que trabajando a 5°C se obtiene la extracción más baja, puesto que la extracción de cobre en la primera hora es igual a 4% alcanzando un 24% al finalizar la quinta hora. En cambio, si la temperatura de trabajo se incrementa a 15°C, se observó que la extracción de cobre fue de 6% en la primera hora aumentando ésta a un 70% en la última hora de prueba. Luego, si se aumenta la temperatura a 20°C, se aprecia que se incrementa la velocidad de disolución, aumentando la extracción de cobre a un 17% en la primera hora finalizando con un 89.8%. A los 25°C, la extracción de cobre se incrementa a un 49.5% en la primera hora, siendo mucho mayor en comparación a la temperatura anterior (20°C) logrando una máxima disolución de tenorita en la quinta hora cercana a un 99.5%.

En las siguientes tres pruebas, se fue aumentando gradualmente la temperatura en 10°C, se disminuyó el tiempo de lixiviación y se tomaron muestras más seguidas para conocer la tendencia de estos resultados. En los primeros minutos de trabajo experimental con 35°C, se observó que aumentó la velocidad de disolución de tenorita debido a que la primera hora de prueba alcanza un 67.8% de extracción de cobre y a las 2.5 horas de trabajo se logra un 98.2%, es decir, se alcanza casi la máxima disolución de tenorita. La prueba realizada a 45°C, fue mucho más rápida ya que en la primera hora de prueba se logra una disolución de tenorita igual a un 85.8%, alcanzando su valor máximo a las 2.5 horas de prueba. Sin embargo, trabajar a una temperatura de 55°C, excede todas las expectativas debido a que logra un 81.6% de extracción de cobre en los primeros 18 minutos, alcanzando en la hora y media de prueba una alta disolución de tenorita con un valor cercano al 99.6%.

Con lo descrito anteriormente la velocidad de disolución de tenorita aumenta considerablemente con el incremento de la temperatura; siendo ésta variable un efecto importante a considerar en la velocidad de disolución de tenorita.

El rango de pH de las muestras obtenidas en cada hora, se encuentra entre 10 y 10.5 y el potencial de la solución está entre 0.291 V y 0.385 V, por lo tanto se encuentran en el rango óptimo donde se ubica el complejo estable de cobre amoniaco.

## 5.5 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE $\text{NH}_4\text{OH}$

Se estudió el efecto de la concentración del reactivo amoniacal, sobre la disolución de tenorita, utilizando distintas concentraciones de  $\text{NH}_4\text{OH}$  que variaron desde 0.1 a 0.75 M. Manteniendo constante la temperatura a  $25^\circ\text{C}$ , la velocidad de agitación en 850 RPM y la razón sólido-líquido de 1:700. La concentración de 0.1 M se calculó en base al valor estequiométrico de la reacción (15), a la cual fue aplicado un exceso equivalente de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al doble de su valor inicial (Cálculo se muestra en el Anexo A8). Los resultados se muestran en la Fig. 14

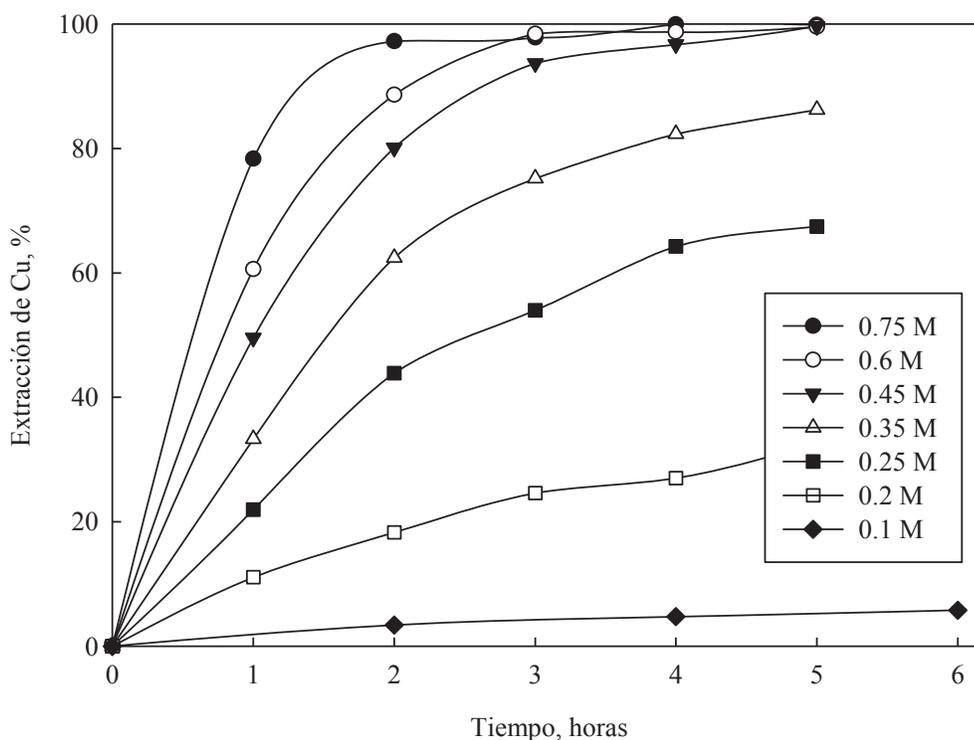


Figura 14. Efecto de la concentración de amoníaco sobre la disolución de tenorita.

Como se muestra en la figura, la disolución más baja de  $\text{CuO}$  se obtiene con una concentración de hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) de 0.1 M, alcanzando un 3.4% de extracción de cobre en la segunda hora de prueba. Sin embargo, al duplicar la concentración a 0.2 M, la extracción se incrementa a un 18.3% en el mismo tiempo. En cambio, si la concentración se incrementa a 0.25 M se observa que la disolución de tenorita aumenta a un 43.9%, superando la concentración de 0.1 y 0.2 M. Para la concentración de 0.35 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  indicó que la extracción de cobre llegó a 62.4% en un tiempo de dos horas, no obstante a concentraciones de

0.45, 0.6 y 0.75 M presentaron extracciones de cobre iguales a 80.1%, 88.6% y 97.2%, respectivamente, lo que pone en evidencia que estas tres concentraciones alcanzan una alta disolución de tenorita (mayores a un 80%) en la segunda hora de prueba experimental.

Si se analiza la extracción de cobre obtenida para cada concentración de hidróxido de amonio al finalizar la prueba experimental; nos encontramos que con 0.1 M sólo llega a un 5.8% de extracción en la sexta hora de prueba. En cambio, con 0.2 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  la disolución de tenorita aumenta a 32.5% al finalizar en la quinta hora; pero si se sigue incrementando la concentración de hidróxido de amonio a 0.25 M la extracción de cobre alcanzó un 67.5% en la misma hora. Sin embargo, si se incrementa a 0.35 M la concentración, sigue aumentando la extracción a un 86.2%. Por último, las concentraciones de 0.45, 0.6 y 0.75 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  obtuvieron la máxima disolución al finalizar la quinta hora de prueba siendo esta aproximadamente igual a un 99.5%.

Con estos resultados, se observó que la concentración de hidróxido de amonio es un factor preponderante en la lixiviación de tenorita, ya que a medida que aumenta esta concentración aumenta la velocidad de disolución de  $\text{CuO}$  como la cantidad de cobre extraído desde la tenorita, alcanzando casi la completa disolución de  $\text{CuO}$  en ambiente amoniacal.

## 5.6 TOSTACIÓN DE MINERAL SULFURADO DE COBRE

Para efectos de comparación, en la velocidad de disolución de CuO sintética y mineral, es que se realizó la tostación de un mineral sulfurado de cobre a altas temperaturas. Esto con el objetivo de obtener como producto final tenorita.

Para dar inicio a esta prueba, el primer paso fue conocer que especies minerales contenía la muestra previa a la tostación; por lo que se envió una cantidad de muestra sólida a análisis de difracción de rayos X. Los resultados de éste análisis se muestran en la Fig. 15.

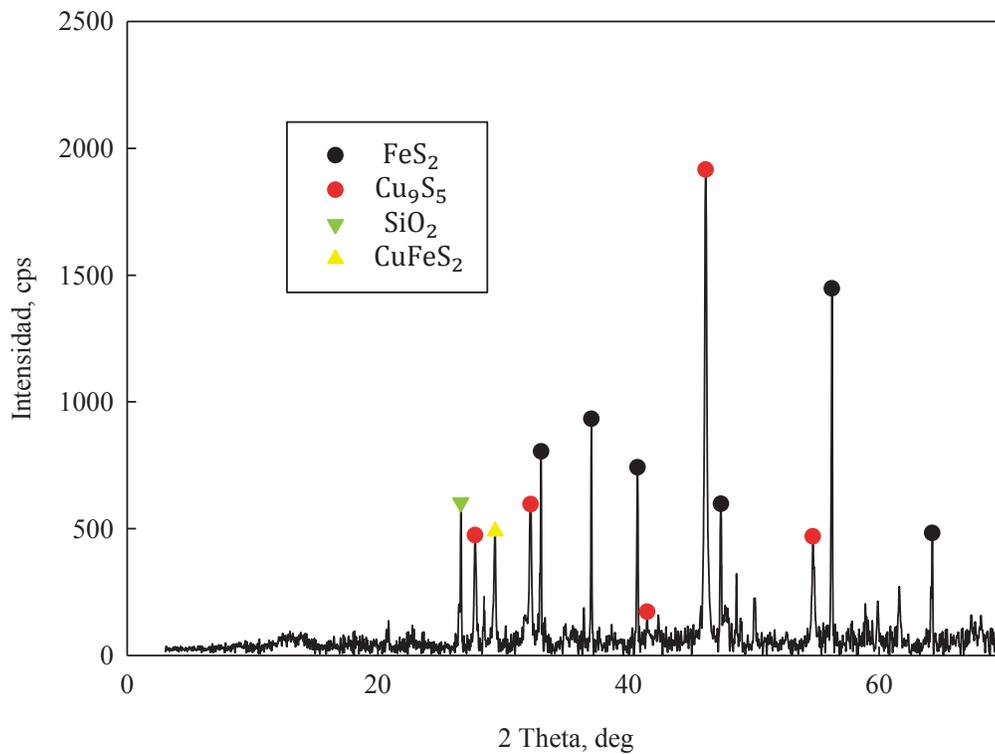
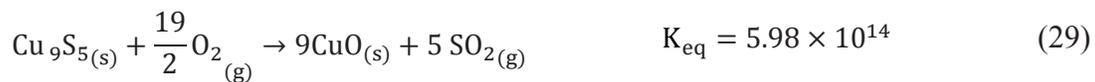


Figura 15. Resultados del análisis de difracción de rayos X de mineral sulfurado original.

Como se observa de la figura, la muestra inicial presentó mayoritariamente digenita (Cu<sub>9</sub>S<sub>5</sub>), y en menor cantidad presentó pirita (FeS<sub>2</sub>), calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>) y cuarzo (SiO<sub>2</sub>).

Como el resultado de análisis de difracción de rayos X indicó que la especie mayoritaria es digenita (Cu<sub>9</sub>S<sub>5</sub>), entonces se puede representar la tostación de ésta especie en ambiente oxidante mediante la reacción (29) y como se observa la constante de equilibrio nos indica que la reacción está desplazada hacia los productos.



Mediante la utilización del método termo-gravimétrico, la muestra inicial se procedió a tostar en una mufla a temperatura de 800°C, 21% de O<sub>2</sub> durante 5 horas, y se fue tomando registro de la masa para conocer su comportamiento durante la prueba de tostación. Los resultados de pérdida de peso en función de tiempo se presentan en la Fig 16.

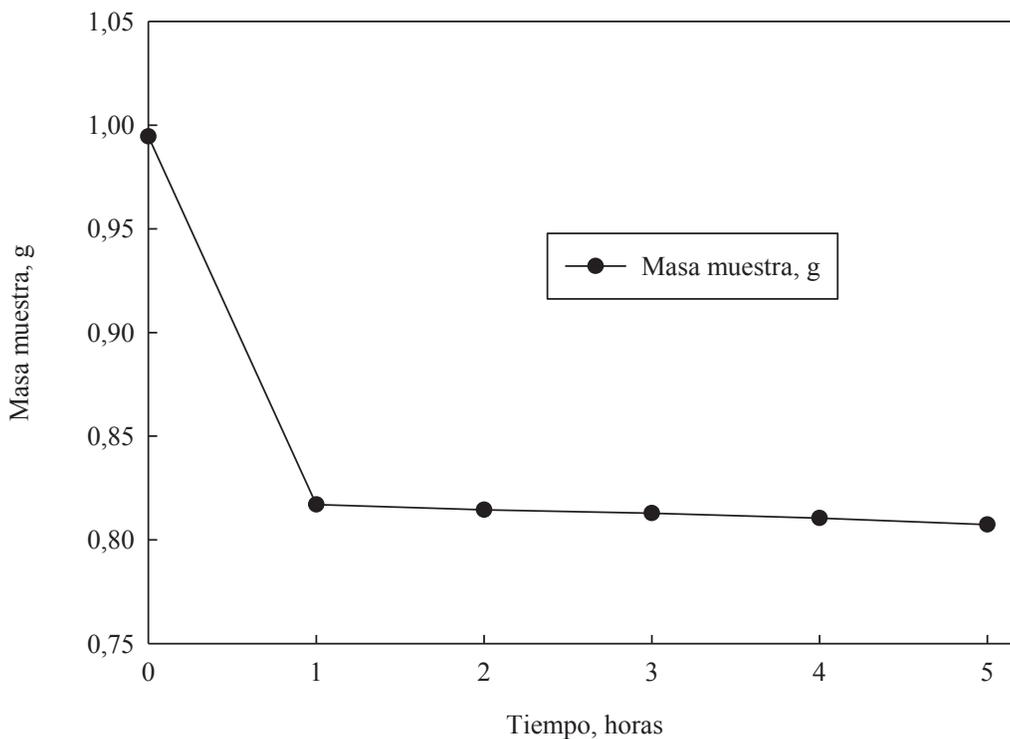


Figura 16. Pérdida de masa de la muestra en el proceso de tostación a una temperatura de 800°C y ambiente oxidante.

La masa inicial que entra en la mufla fue de 0.9946 g, pero se observa que a la primera hora de tostación esta masa disminuye drásticamente a 0.8170 g. Sin embargo, a medida que pasan las horas se observa una leve reducción en la masa llegando a un peso igual de 0.8074 g al finalizar la quinta hora de tostación. Suponiendo que la especie que se encuentra en un porcentaje importante en la muestra es la digenita, el peso teórico que debería haberse obtenido sería de 0.97 g, y como la masa final de la tostación es mucho menor, se infiere que las demás especies minerales, igual presentan una proporción importante.

Sin embargo, para corroborar la reacción (29) y la tostación de  $\text{Cu}_9\text{S}_5$  para obtener  $\text{CuO}$ , se envió parte de la muestra final de la tostación de concentrado de digenita a análisis de difracción de rayos X. El resultado se presenta en la Fig. 17.

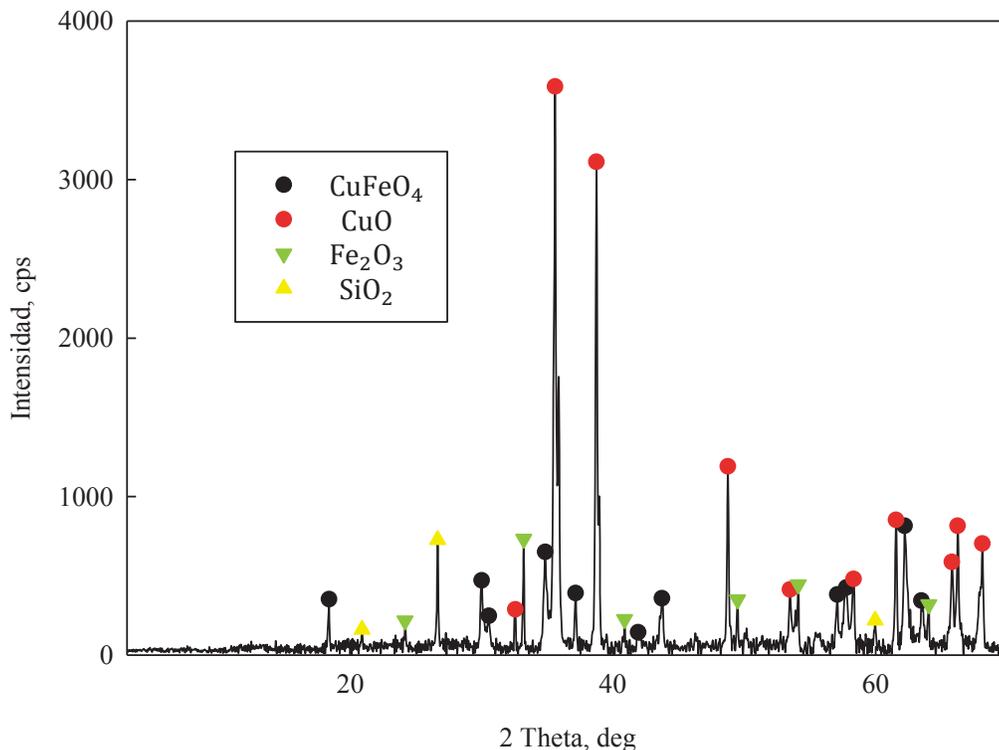


Figura 17. Resultados del análisis de difracción de rayos X de la muestra tostada.

Como se observa en la figura, se encuentra en la muestra de manera mayoritaria tenorita ( $\text{CuO}$ ), y luego en las especies minoritarias, está la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y sílice ( $\text{SiO}_2$ ). Con estos resultados se confirma la tostación completa de digenita, dado que se eliminó todo el azufre presente, junto con ello se obtuvo tenorita como producto final de la tostación.

Luego se procedió a realizar éstas pruebas de tostación en forma consecutiva con las mismas condiciones de trabajo, con el objetivo de obtener una cantidad de muestra necesaria para los experimentos posteriores de lixiviación amoniacal.

## 5.7 LIXIVIACIÓN DE TENORITA PROVENIENTE DE TOSTACIÓN

Se desarrollaron los experimentos de disolución de tenorita con el material tostado y utilizando las mismas condiciones de trabajo generados con el CuO sintético, es decir, con concentración de hidróxido de amonio en 0.45 M, temperatura de 25°C, agitación de 850 RPM (volumen de solución lixivante igual a 0.7 L y muestra sólida de 1 g). El material tostado tenía un tamaño de partícula igual a 63.5 micrones, luego se pulverizó parte de éste material para obtener un tamaño de partícula bajo los 5 micrones. Esto tenía como propósito aumentar el área superficial de la partícula. Además se supuso que un 98% de la muestra sólida ingresada a la prueba es tenorita, por lo tanto las extracciones de cobre se calcularon de la misma forma que para el caso de tenorita sintética. Los resultados obtenidos de la disolución de estos dos materiales (63.5 y 5  $\mu\text{m}$ ) se muestran en la Fig. 18.

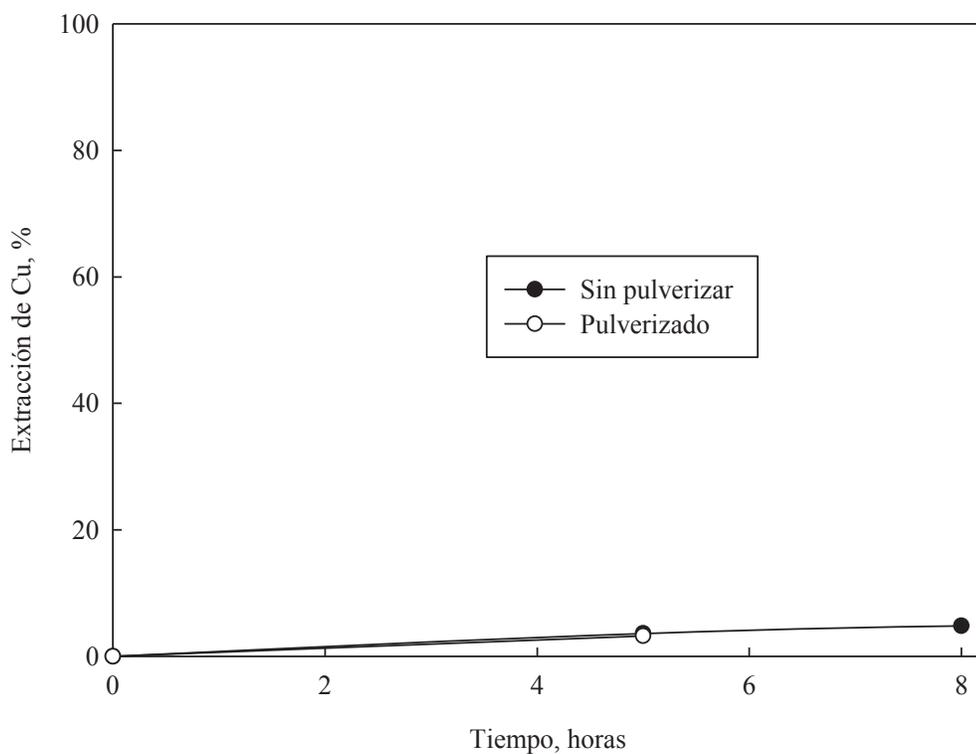


Figura 18. Resultados del efecto del pulverizado en la tenorita.

Como se observa en la Fig.18, los resultados del mineral original sólo alcanza un 3.6% de extracción de cobre en la quinta hora de prueba, presentando una leve diferencia con los

resultados de la muestra pulverizada que logra un 3.2% de disolución de tenorita en la misma hora.

Con el objetivo de incrementar la disolución de CuO, se decidió aumentar la concentración de hidróxido de amonio sobre la tenorita pulverizada en 2.25 M de NH<sub>4</sub>OH (cinco veces más que la concentración de 0.45 M), manteniendo las mismas condiciones iniciales de temperatura, velocidad de agitación, volumen de solución lixiviante y muestra sólida. Los resultados de la disolución de tenorita se muestran en la Fig. 19. Se observa en la figura que al aumentar la concentración a 2.25 M, la disolución de tenorita sólo alcanza un 6.3% en la quinta hora de prueba, es decir la extracción aumenta casi el doble en comparación a la extracción con 0.45 M que fue de 3.2% en la misma hora.

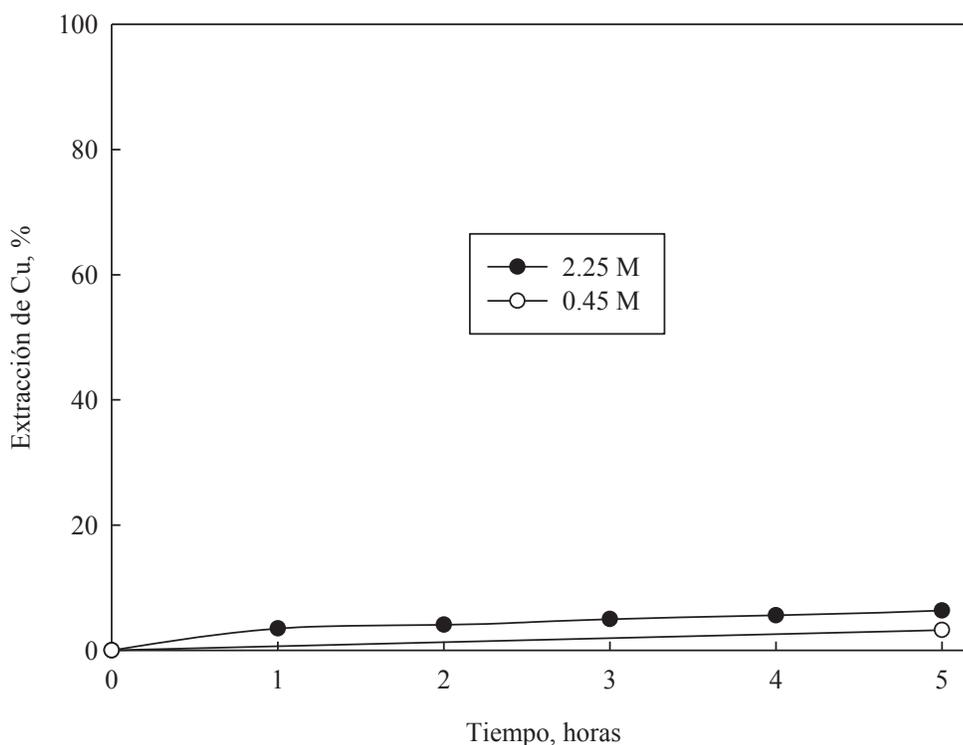


Figura 19. Resultados del efecto de la concentración de hidróxido de amonio

En base a los resultados de la lixiviación de tenorita proveniente de tostación, se puede inferir que la baja recuperación de cobre en comparación a la tenorita sintética, se debe a la mineralogía producida al tostar la digenita a altas temperaturas. Donde la diferencia presente entre ellas se debe principalmente a la diferencia en sus estructuras cristalinas. Debido al origen de ambas especies, donde la tenorita sintética presenta una estructura cristalina

ordenada y con mejores propiedades además se lixivió puro. A diferencia de la tenorita proveniente de tostación, que con el efecto de la temperatura, su red cristalina se reordena dado que el DRX del producto de tostación en la Fig. 17, indica que además de haber tenorita en la muestra, igual están presentes otras especies minerales tales como hematita y sílice, las cuales provocarían esta reestructuración. Obteniendo por este motivo las bajas recuperaciones de cobre para la tenorita proveniente de tostación con hidróxido de amonio.

Por lo tanto, se deduce que para este material en específico  $\text{NH}_4\text{OH}$  no es el reactivo más adecuado, por lo que se tendría que utilizar otro agente lixivante amoniacal para observar si éstos resultados mejoran.

Finalmente, la velocidad de disolución de  $\text{CuO}$  proveniente de una tostación es mucho más lenta que la velocidad de disolución de  $\text{CuO}$  sintética.

## 5.8 ESTUDIO CINÉTICO

El estudio cinético fue realizado sólo para los resultados obtenidos con tenorita sintética para los efectos de velocidad de agitación, temperatura y concentración de hidróxido de amonio. El cálculo de la fracción convertida para cada efecto se calculó utilizando la ecuación (xxix), y el ejemplo de cálculo se presenta en el Anexo A9.

$$\alpha_{\text{CuO}} = \frac{C_{\text{u entra}} - (C_{\text{u entra}} - C_{\text{u sale}})}{C_{\text{u entra}}} \quad (\text{xxix})$$

A continuación se analizan los resultados para cada efecto.

### 5.8.1 EFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN

En base a los observado en los datos experimentales de la Fig. 12, se construyó la Fig. 20 para mostrar de mejor manera el efecto de la agitación. En esta figura se observan las extracciones de cobre en función de los RPM para un tiempo experimental de 5 horas.

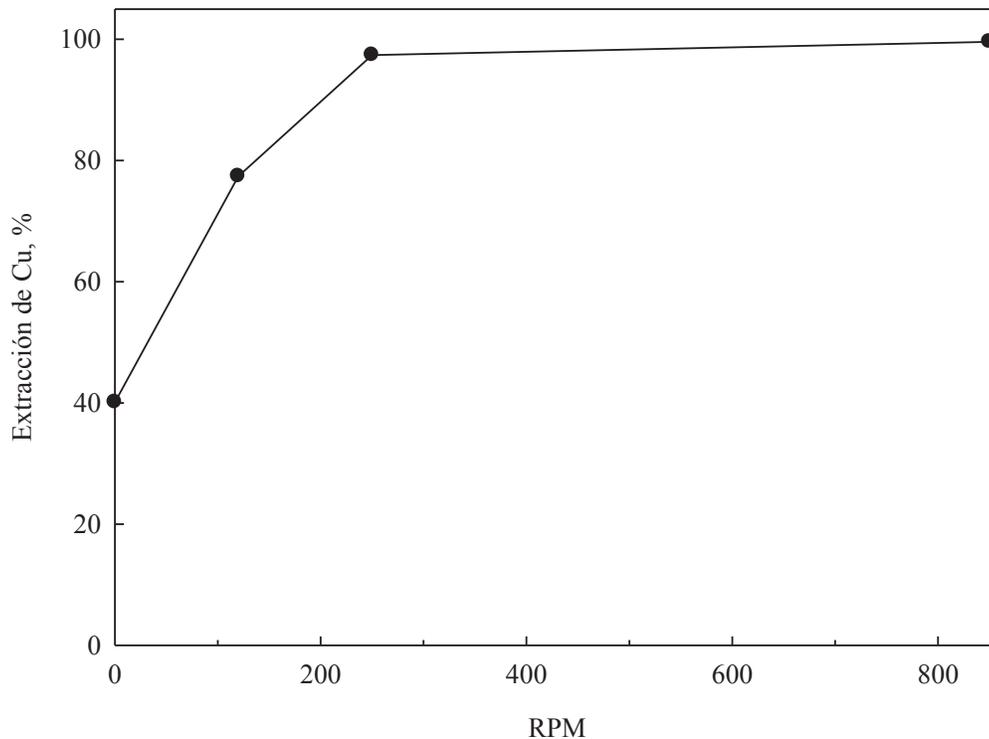


Figura 20. Extracción de cobre en función de los RPM a un tiempo de 5 horas.

Se observa que a bajas revoluciones, la extracción de cobre traducido a la disolución de  $\text{CuO}$  se ve afectada por la difusión del agente lixivante hacia la superficie de la partícula. Sin embargo, la velocidad de agitación no presenta un efecto importante sobre la velocidad de disolución, por sobre los 250 RPM, ya que la difusión del agente lixivante por la capa límite, es más rápida en comparación a la velocidad que toma la reacción

Por lo tanto para altas revoluciones el efecto de la transferencia de masa es insignificante sobre la disolución de tenorita.

## 5.8.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA

En la Tabla III se muestran las constantes aparentes y regresiones lineales para cada modelo.

Tabla III. Constantes aparentes y valores de regresión a temperaturas de 5 a 55°C.

Parámetro	Difusión a través de la película líquida $\alpha = k_{app} t$		Difusión a través del sólido poroso $1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k_{app} t$		Modelo control químico $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_{app} t$	
	$k_{app}$	$r^2$	$k_{app}$	$r^2$	$k_{app}$	$r^2$
Temperatura, °C						
5	0.0006	0.93	4.00E-05	0.65	0.0002	0.92
15	0.0024	0.97	0.0007	0.84	0.0011	0.96
20	0.0033	0.95	0.0016	0.92	0.0018	0.99
25	0.0042	0.67	0.0032	0.98	0.003	0.98
35	0.0077	0.83	0.0049	0.95	0.0048	0.99
45	0.0101	0.64	0.0073	0.99	0.0068	0.95
55	0.0225	0.62	0.00169	0.94	0.0155	0.88

Para el efecto de la temperatura sobre la disolución de tenorita, el primer modelo analizado fue la difusión a través de la película líquida o capa límite, y se observó que a los 5, 15 y 20°C tiene un buena correlación (todas sobre 0.93), sin embargo, a temperaturas de 25, 45 y 55°C, se obtienen malas regresiones (todas bajo 0.83). Siguiendo el análisis del modelo por difusión en la capa porosa se observa que los resultados mejoran en comparación al modelo anterior, ya que de 20 a 55°C las correlaciones son buenas, pero a 5 y 15°C no se ajusta el modelo debido a que da una correlación bajo 0.84. Finalmente se observa que el modelo por reacción química es el más adecuado puesto que, es el que mejor ajusta todos los datos de temperatura, ya que 5 a 45°C entrega un buen ajuste de los datos, y sólo se obtiene a 55°C una correlación de 0.88. Con respecto al análisis anterior es que en la Fig. 21 se presenta la gráfica del ajuste del modelo de reacción química aplicado a los datos obtenidos experimentalmente a las temperaturas de 5 a 55°C versus el tiempo en minutos.

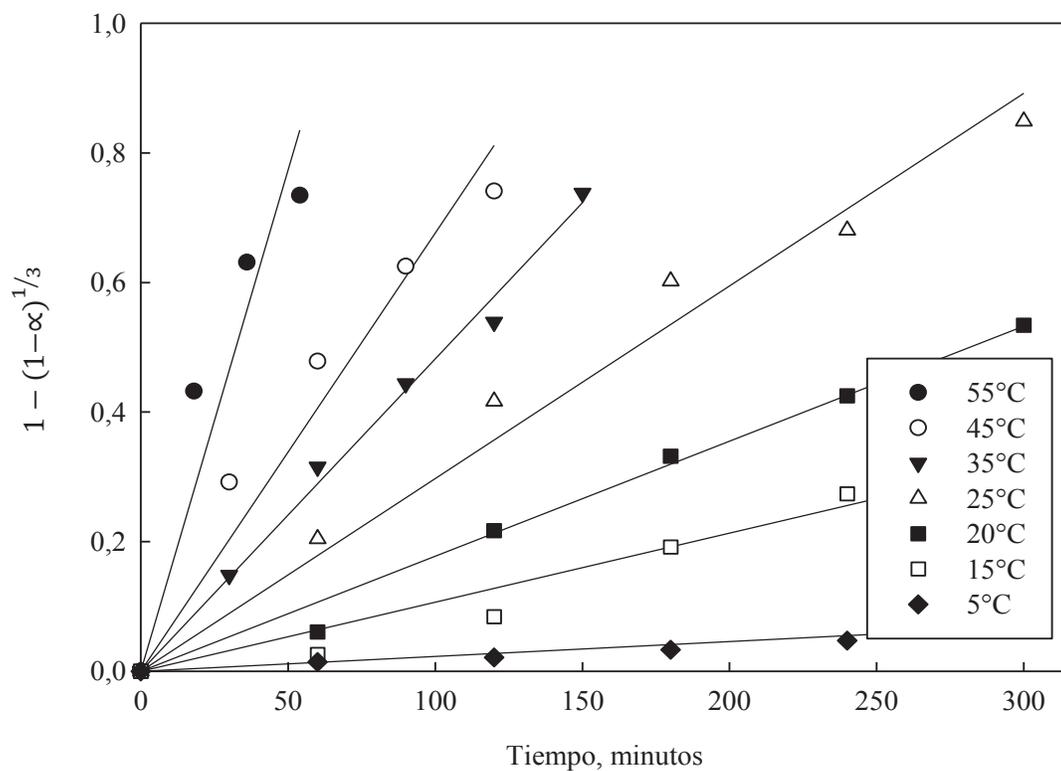


Figura 21. Gráfico de  $1 - (1-\alpha)^{1/3}$  versus el tiempo, para  $T^\circ$  de 5 a 55 °C.

Utilizada la expresión (xxviii) y aplicada a los valores de las constantes aparentes del modelo por reacción química de la Tabla (III), se puede obtener el gráfico representado en la Fig. 22.

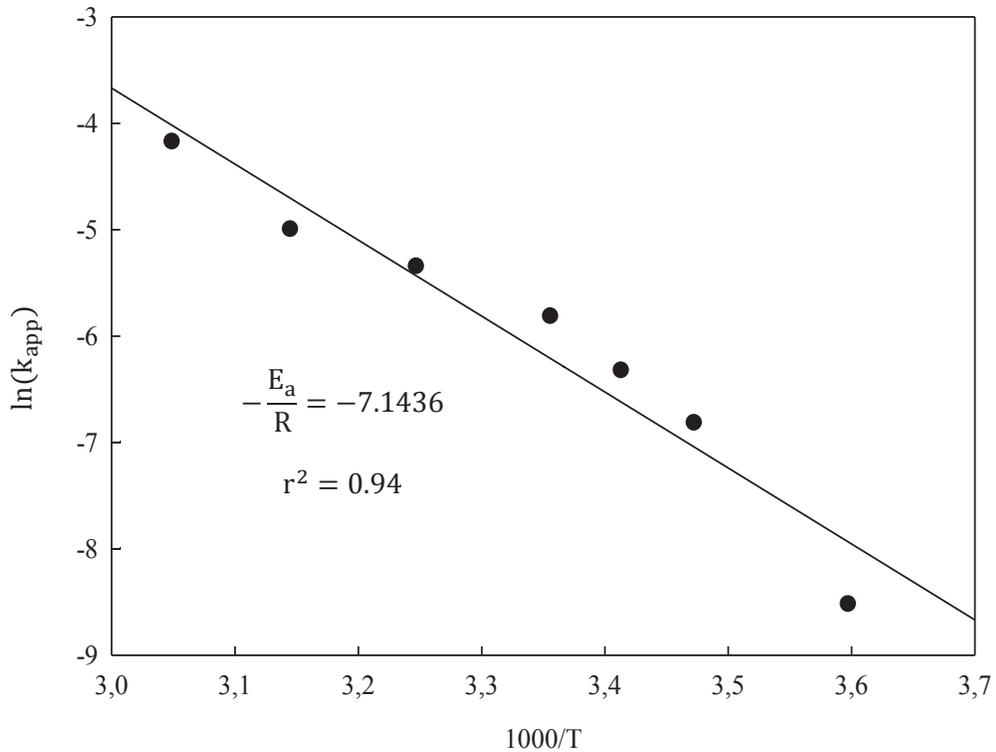


Figura 22. Gráfico del  $\ln(k_{app})$  versus  $1000/T$

Se puede observar en la figura que hay una buena correlación entre los datos experimentales y el modelo por control químico aplicado. Por lo tanto, desde un cálculo previo se obtiene el siguiente valor de energía de activación=59.4 kJ/mol, el cálculo se muestra en el Anexo A10.

Este valor de energía de activación nos indica la energía mínima para que ocurra la reacción de disolución de tenorita con hidróxido de amonio. Además este energía de activación calculada (59.4 kJ/mol) para el rango de temperatura entre 5 y 55°C es un típico valor para una reacción que ocurre bajo control por reacción química.

### 5.8.3 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE HIDRÓXIDO DE AMONIO

Analizando el efecto de la concentración de hidróxido de amonio en la disolución de tenorita por el modelo de difusión a través de la película líquida, se observó que la regresión más alejada fue la concentración de 0.45 M con 0.67, y a las concentraciones de  $\text{NH}_4\text{OH}$  de 0.25, 0.35, 0.6 y 0.75 M la correlación aumenta entre 0.81 y 0.89, pero no mejora el ajuste. Si se sigue analizando el efecto de la difusión a través del sólido poroso se observa que el ajuste mejora y que en todo el rango de concentración la correlación está sobre 0.9 y que a la concentración de 0.75 M es igual 1. Sin embargo, al analizar el modelo por control químico, se aprecia que a la concentración de  $\text{NH}_4\text{OH}$  de 0.6 y 0.75 M la regresión es igual a 1 y que las demás concentraciones están sobre 0.9. Por lo tanto, el modelo que más se ajusta para el efecto de la concentración del  $\text{NH}_4\text{OH}$  es el dominado por reacción química.

La Fig. 23 muestra el modelo de reacción química aplicado a los datos experimentales de las concentraciones de 0.2 a 0.75 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  en función del tiempo.

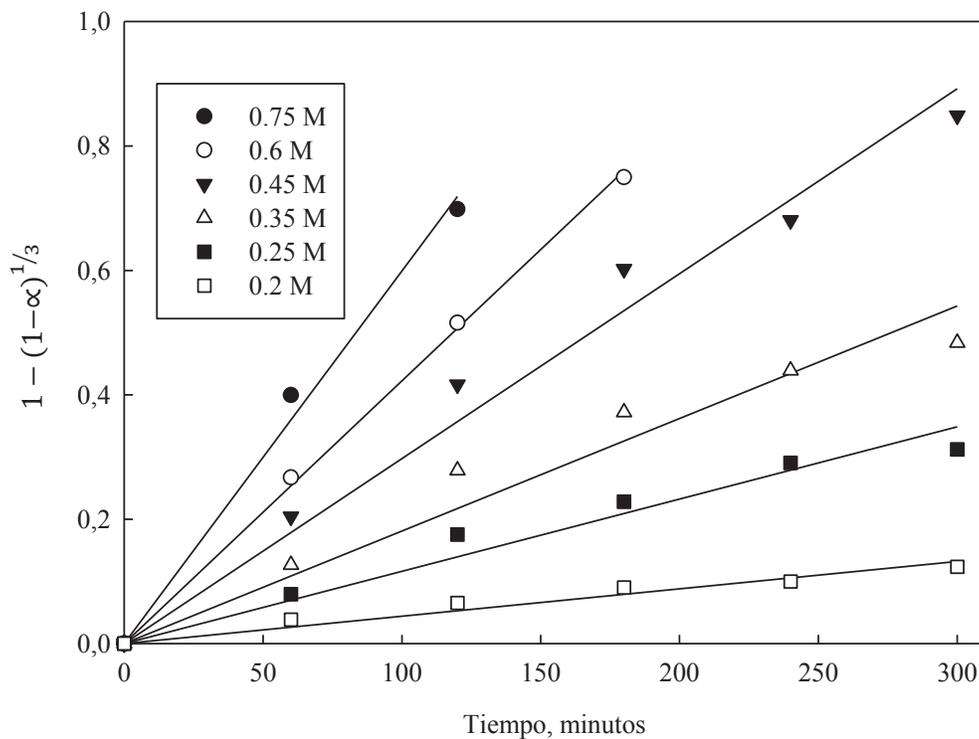


Figura 23. Gráfico de  $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$  versus el tiempo, para diferentes concentraciones de  $\text{NH}_4\text{OH}$

Para obtener el orden de reacción con respecto a la concentración de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , se utilizó la siguiente expresión en donde la constante aparente está en función de la constante intrínseca ( $k_0$ ) y la concentración de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

$$k_{\text{app}} = k_0 \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]^m \quad (\text{xxx})$$

Linealizando la ecuación (xxx) quedaría:

$$\ln(k_{\text{app}}) = \ln(k_0) + m \cdot \ln[\text{NH}_4\text{OH}] \quad (\text{xxx})$$

La expresión (xxx) indica que la constante aparente está en función de la concentración de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y la pendiente es el orden de reacción. El dato donde se intercepta en el eje y sería el logaritmo natural de la constante intrínseca.

En la Fig. 24 se muestra la aplicación de la ecuación (xxx) utilizando los valores de  $k_{\text{app}}$

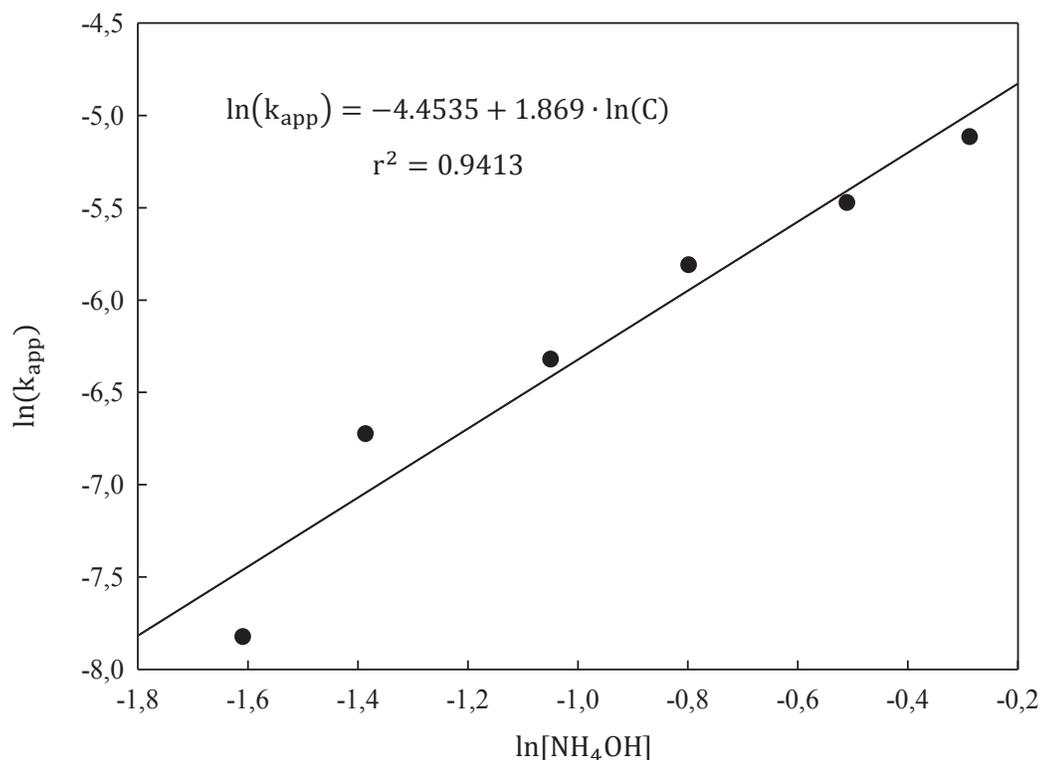


Figura 24. Aplicación del  $\ln(k_{\text{app}})$  en función del  $\ln[\text{NH}_4\text{OH}]$

Se puede observar en la figura un buen ajuste lineal de los datos experimentales. El valor de la constante intrínseca ( $k_0$ ) fue de  $11,64 \cdot 10^{-3}[\text{min}^{-1}]$ , éste cálculo se muestra en el Anexo A11.

El cálculo del orden de reacción fue de 1.87 el cuál también es obtenido en otros procesos tales como la lixiviación de la molibdenita, utilizando hidróxido de sodio y aire inyectado donde obtuvieron orden de reacción de 1.8 y 1.9.<sup>[9]</sup>

Luego de haber calculado los parámetros cinéticos, se reemplazaron en la ecuación (xx) obteniendo finalmente la ecuación que representa la cinética de disolución de tenorita.

$$1 - (1 - \alpha_{\text{CuO}})^{1/3} = 11.64 \cdot 10^{-3} \cdot [\text{C}_{\text{NH}_4\text{OH}}]^{1.87} \cdot e^{\left(-\frac{7145}{T}\right)} \cdot t$$

Este modelo es aplicable para la disolución de tenorita con hidróxido de amonio a diferentes concentraciones y temperaturas.

## CAPÍTULO VI: ANÁLISIS DE APLICABILIDAD

En este capítulo se mostrará la aplicación del proceso de lixiviación amoniacal a nivel de una operación de pilas de lixiviación y se comparará con el método actual, la cual consiste en una lixiviación con ácido sulfúrico.

Para evaluar el proceso propuesto a continuación se presentan los datos de una operación mediana de lixiviación:

Ley del mineral: 0.95% CuT (0.8% Cu soluble y un 0.15% Cu insoluble)

Consumo de ácido:  $30 \frac{\text{kg H}^+}{\text{TM seca}}$

Considerando una pila de 10000 kg de mineral seco en total, equivalente a que el cobre total presente en la pila es de 95 kg, dónde 80 kg son de cobre en forma oxidada, y 15 kg de cobre están presentes como sulfuros de cobre, y suponiendo que al lixiviar en ambiente ácido y en ambiente amoniacal se logra recuperar el 80% del cobre soluble, se presenta a continuación el consumo de ácido sulfúrico y de hidróxido de amonio.

### **Ambiente ácido**

Como el consumo de ácido sulfúrico es de 30 [kgH<sup>+</sup>/TM seca], los kilogramos de ácido utilizados para lixiviar la pila serían de 300 kg H<sup>+</sup>. El precio del ácido sulfúrico es de 2.88 [US\$/kg]. Por lo tanto el costo para lixiviar la pila es de US\$ 864. (Los cálculos se presentan en el Anexo A12.)

### **Ambiente amoniacal**

Para este caso se utilizó el mejor resultado obtenido de las pruebas de lixiviación, que fue logrado a 0.45 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , donde se alcanzó a recuperar 0.78 g de cobre presente en la muestra de 1 g de tenorita sintética, correspondiendo a un 99.5% de extracción de cobre. Pero según la suposición sólo se recupera un 80% de cobre oxidado, por lo tanto sería una recuperación hasta los 0.63 g.

Dónde se calculó que para recuperar 0.63 g de cobre, se requieren 11.04 g de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Por lo tanto la cantidad utilizada de hidróxido de amonio para lixiviar los 80 kg de cobre soluble presentes en la pila, son de 1402 kg. El precio del hidróxido de amonio es de 12 [US\$/kg] Por lo tanto el costo para lixiviar la pila es de US\$ 16824. (Los cálculos se presentan en el Anexo A13).

El costo en ambiente ácido es de US\$ 864 y el costo en ambiente amoniacal es de US\$ 16834, se observa una diferencia considerable, donde el ambiente ácido sigue siendo muy competitivo por su bajo costo en comparación al utilizar hidróxido de amonio. Sin embargo, al lixiviar con hidróxido de amonio, se tendría una solución pura de iones de cobre, fenómeno que no ocurriría con la lixiviación con ácido sulfúrico, donde la solución obtenida tendría un alto contenido de impurezas.

## CONCLUSIONES

- Al estudiar la zona de disolución de la tenorita en ambiente amoniacal, se encontró que la zona de estabilidad del complejo de cobre amoniaco se ubica a pH entre 10.5 y 11. A su vez estos datos obtenidos teóricamente, se analizaron experimentalmente con lo que se determinó que a pH 6 y 14 presentan una baja extracción de cobre, obteniendo que el pH óptimo para la lixiviación de la tenorita en ambiente amoniacal es de 10.5.
- Por otro lado al analizar el efecto de la disolución de CuO con distintos reactivos amoniacales se concluye que el mejor reactivo para lixiviar tenorita es el hidróxido de amonio, puesto que alcanza una extracción de cobre de un 99.6% al finalizar la quinta hora de prueba experimental.
- El efecto de la velocidad de la agitación sobre la disolución de tenorita indicó que no era muy preponderante ya que a velocidades bajo 250 RPM se presenta un efecto en la disolución de tenorita, sin embargo sobre ésta agitación hasta los 850 RPM el efecto no es preponderante, por lo que el efecto difusional no es el predominante, sino la reacción química en la superficie del mineral.
- La influencia de la temperatura tuvo un efecto preponderante sobre la disolución de tenorita, debido a que la extracción de cobre aumentó con el incremento de la temperatura, siendo las temperaturas más altas (45 y 55°C), las que obtuvieron extracciones de cobre cercanas al 99.5% en menos de dos horas de lixiviación. Se debe notar que a las temperaturas cercanas a cero grados tales como 5 °C, igual se lograron disoluciones de CuO significativas llegando a valores de 24% en 5 horas de lixiviación
- En el caso del efecto de la concentración de hidróxido de amonio sobre la disolución de tenorita, éste presentó un efecto importante en la extracción de cobre, dado que al aumentar la concentración del reactivo, la extracción de cobre también incrementó, siendo las concentraciones de 0.6 y 0.75 M las que influyen principalmente. Las concentraciones de 0.45, 0.6 y 0.75 M de NH<sub>4</sub>OH son las únicas que lograron obtener cerca de un 99.6%

aproximadamente de cobre extraído, desde la tercera hasta la quinta hora de trabajo experimental.

- Finalmente se concluye por medio de los parámetros cinéticos obtenidos, la disolución de tenorita con hidróxido de amonio es controlado por la reacción química, lo que implica que la velocidad que domina el proceso de lixiviación es controlado por la reacción química en la superficie de la partícula. Obteniendo por medio del estudio cinético que la energía mínima requerida para la disolución de tenorita es de 59.4 kJ/mol.
- El modelo cinético de la disolución de tenorita en ambiente amoniacal fue:

$$1 - (1 - \alpha_{\text{CuO}})^{1/3} = 11.64 \cdot 10^{-3} \cdot [\text{C}_{\text{NH}_4\text{OH}}]^{1.87} \cdot e^{\left(-\frac{7145}{T}\right)} \cdot t$$

- La lixiviación de tenorita proveniente de tostación, tuvo bajas recuperaciones de cobre, alcanzando a las mismas condiciones de lixiviación de tenorita sintética, un 3.2% de extracción, en cambio al incrementar la concentración de hidróxido de amonio cinco veces, sólo se logró una extracción de 6.3%.
- Los costos asociados para lixiviar con ácido sulfúrico fue de US\$ 864 y con hidróxido de amonio fue de US\$ 16834.

## **BIBLIOGRAFÍA**

- [1] Ahmet Ekmeyapar, Evrim Aktas, Asim Kunkul and Nizamettin Demirkiran, Investigation of Leaching Kinetics of Copper from Malachite Ore in Ammonium Nitrate Solutions, Metallurgical and Materials Transactions B, August 2012, Volume 43, Issue 4, pp 764-772
- [2] D. Bingol, M. Canbazoglu, S. Aydogan. Dissolution kinetics of malachite in ammonia/ammonium carbonate leaching, Hydrometallurgy, 2004, vol. 72, pp. 159–65.
- [3] Domic, E.M. (2001). “Hidrometalurgia. Fundamentos, Procesos y Aplicaciones”. Primera Edición. Editorial Null, pp 226-239.
- [4] Benavente O. “Hidrometalurgia I” [online]. Universidad Católica del Norte; disponible en: <http://es.scribd.com/doc/39872456/Hidrometalurgia-I-O-Benavente>; internet; consultado el 11 de diciembre de 2013.
- [5] Bernal, Isaías. Tesis: Lixiviación de un mineral complejo de oro y plata utilizando tiosulfato de amonio, Apéndice C, [online] Universidad de Sonora. Disponible en: [http://www.bibliotecadigital.uson.mx/bdg\\_tesisIndice.aspx?tesis=7403](http://www.bibliotecadigital.uson.mx/bdg_tesisIndice.aspx?tesis=7403), consultado en noviembre 2013.
- [6] Levenspiel, O. (1987) “Ingeniería de las Reacciones Químicas”. Segunda edición. Editorial Reverté S.A, pp 566-588
- [7] Hong Yong Sohn and Milton E. Wadsworth (1979) “Rate Processes of Extractive Metallurgy”, Primera Edición, Editorial Plenum Press, New York, pp 133-182
- [8] González, R (2011) “Química General para las ciencias ambientales” [online] Universidad de Valencia. Disponible en <http://books.google.cl>, consultado en noviembre 2013
- [9] Zhongwei Zhao, Gang Zhang, Guangsheng Huo, Honggui Li, Kinetics of atmospheric leaching molybdenum from metalliferous black shales by air oxidation in alkali solution, Hydrometallurgy 97 (2009) pp 233-236
- [10] A. Roine, HSC Chemistry 6.1, Outokumpu Research Oy, Pori, Finlandia, 1999

## ANEXOS

### ANEXO A1

Reacciones presentes en el diagrama de estabilidad del sistema Cu-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O con los valores de delta G de reacción a las temperaturas de 5, 25 y 55 °C.

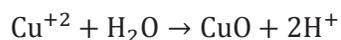
Reacción	$\Delta G_{5^{\circ}\text{C}}$ kcal/mol	$\Delta G_{25^{\circ}\text{C}}$ kcal/mol	$\Delta G_{55^{\circ}\text{C}}$ kcal/mol
$\text{Cu}^{+2} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO} + 2\text{H}^+$	10.863	10.522	10.024
$\text{CuO} + 4\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	22.615	23.271	24.367
$\text{CuO} + 4\text{NH}_4\text{OH} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2} + 5\text{H}_2\text{O}$	-36.858	-36.507	-35.840
$2\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	-31.052	-30.791	-30.415
$2\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2} + \text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 8\text{NH}_4^+$	-76.281	-77.334	-79.149
$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O}$	-21.764	-21.343	-20.730
$2\text{Cu}^{+2} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	-9.326	-9.748	-10.366
$\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$	-15.545	-15.545	-15.548

Programa HSC 6.1<sup>[10]</sup>

### ANEXO A2

Ejemplos de cálculo para obtener el diagrama de estabilidad de Cu-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O a 25°C, para una concentración de 0.018 M de cobre en solución

Reacción que depende sólo del pH



$$\Delta G = -R \cdot T \cdot 2.303 \cdot \log \left( \frac{[\text{CuO}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{+2}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \right)$$

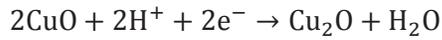
$$10.522 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} = -0.001987 \frac{\text{kcal}}{\text{mol K}} \cdot 298 \text{ K} \cdot 2.303 \cdot \log \left( \frac{[1] \cdot [\text{H}^+]^2}{[0.018] \cdot [1]} \right)$$

$$7.72 = -\log(55.55) - 2\log(\text{H}^+)$$

$$7.72 = -1.74 - 2\text{pH}$$

$$\text{pH} = 4.7$$

Reacción dependiente del pH y potencial



$$E^0 = \frac{-\Delta G}{n \cdot F} = \frac{-(-30.791 \text{ kcal})}{2 \cdot 23.06 \text{ kcal/V}} = 0.667 \text{ V}$$

$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot 2.303 \cdot \log\left(\frac{[\text{Cu}_2\text{O}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CuO}]^2 \cdot [\text{H}^+]^2}\right)$$

$$E = 0.667 \text{ V} - \frac{0.001987 \frac{\text{kcal}}{\text{mol K}} \cdot 298 \text{ K}}{2 \cdot 23.06 \frac{\text{kcal}}{\text{V}}} \cdot 2.303 \cdot \log\left(\frac{[1] \cdot [1]}{[1]^2 \cdot [\text{H}^+]^2}\right)$$

$$E = 0.667 \text{ V} - 0.0295 \cdot [\log(1) - 2 \log(\text{H}^+)]$$

$$E = 0.667 \text{ V} - 0.059\text{pH}$$

Reacción que sólo depende del potencial



$$E^0 = \frac{-\Delta G}{n \cdot F}$$

$$E^0 = \frac{-(-15.545 \text{ kcal})}{2 \cdot 23.06 \text{ kcal/mol}}$$

$$E^0 = 0.337 \text{ V}$$

## ANEXO A3

- Cálculo para obtener un 1 L de solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  a una concentración de 0.45 M.

### Datos reactivo acuoso

Contenido  $\text{NH}_3$ : 29.2%

Peso molecular  $\text{NH}_4\text{OH}$ : 35.05 [g/mol]

Densidad: 0.898[g/mL] al 28% – 0.892[g/mL] al 30%

Se obtiene la densidad de acuerdo al contenido de  $\text{NH}_3$  usando interpolación.

28%	0.898 [g/mL]
29.2%	X
30%	0.892 [g/mL]

$$\frac{28 - 29.2}{28 - 30} = \frac{0.898 - x}{0.898 - 0.892}$$

$$x = 0.894 \text{ g/mL}$$

Por medio de la siguiente ecuación se obtiene la molaridad

$$M = \frac{d \cdot \%_{\text{PP}} \cdot 10}{\text{PM}}$$

$$M = \frac{0.894 \cdot 29.2\% \cdot 10}{35.05 \text{ g/mol}} = 7.45 \text{ M}$$

Mediante la expresión de dilución que se presenta a continuación se conoce el volumen requerido para 1 L de solución.

$$M_C \cdot V_C = M_D \cdot V_D$$

$$7.45 \text{ M} \cdot V_C = 0.45 \text{ M} \cdot 1000 \text{ mL}$$

$$V_C = \mathbf{60.4 \text{ mL}}$$

Para hacer 1L de solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 0.45 M se requieren 60.4 mL

- Cálculo para obtener 1 L de solución  $\text{NH}_4\text{F}$  a la concentración molar de 0.45M.

Dato reactivo sólido

Peso molecular  $\text{NH}_4\text{F}$ : 37.04 [g/mol]

La ecuación de molaridad nos indican los moles requeridos

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}}$$

$$\text{moles} = 0.45 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 1 \text{ L}$$

$$\text{moles} = 0.45 \text{ mol}$$

La masa requerida de reactivo se obtiene mediante la siguiente expresión.

$$\text{masa} = \text{moles} \cdot \text{PM}$$

$$\text{masa} = 0.45 \text{ mol} \cdot 37.04 \text{ g/mol}$$

$$\text{masa} = \mathbf{16.7 \text{ g}}$$

Por lo tanto se necesitan 16.7g de  $\text{NH}_4\text{F}$  para obtener una concentración de 0.45M.

## ANEXO A4

Materiales de laboratorio y procedimiento para realizar la solución lixivante

### **Materiales**

- Matraz aforado de 1 L
- Probeta de 500 mL
- Vasos precipitados de 50, 100 mL y 2 L.
- Pipeta graduada de 10 mL.
- Propipeta
- Agitador magnético
- Barra magnética
- Embudo
- Vaso de plástico
- Pizeta
- pHmetro

### **Preparación de la solución lixivante**

1. Para preparar 1 L de solución a 0.45 M de hidróxido de amonio, se trabaja bajo campana y se utiliza un matraz aforado de capacidad de 1 L, al que se le coloca agua destilada hasta la mitad aproximadamente, después se agrega con cuidado 60.4 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Para las prueba solo se utilizaron 0.7 L.
2. Luego se tapa el matraz y se agita vigorosamente.
3. Después se coloca un vaso precipitado de 2 L, sobre un agitador magnético y una barra magnética en su interior.
4. Se agrega la solución del matraz aforado en el vaso precipitado, y se comienza agitar. Esto se hace con el objetivo de medir y ajustar el pH de la solución.
5. Si el pH es superior a 10.5, se agrega ácido sulfúrico hasta llegar al pH indicado, pero si el pH es inferior a 10.5 entonces se le agrega NaOH en pellets, hasta llegar al pH deseado.

## ANEXO A5

Montaje del equipo de lixiviación con el procedimiento para realizar la prueba de lixiviación.

### **Montaje del equipo de trabajo**

1. Lo primero que se hace es colocar el reactor de vidrio sobre la manta calefactora y se afirma con las pinzas metálicas.
2. Se ajusta la varilla en el agitador mecánico, luego ésta se deja entrar por la abertura vertical del reactor de vidrio y se coloca de 1 a 2 cm sobre la superficie del reactor de vidrio. Se afirman todas las manillas para evitar accidentes.
3. En la abertura del lado derecho se coloca el sensor de temperatura que se conecta a un indicador de temperatura.
4. En la abertura del lado izquierdo se pone el condensador que está afirmado por un soporte universal.

### **Realización de las pruebas de lixiviación agitada**

1. Se mide 500 mL de la solución lixivante en una bureta, la cual se ingresa por una de las aberturas del reactor de vidrio.
2. Luego se enciende la manta calefactora, se inicia la agitación de la solución con el agitador mecánico y se gira la válvula del agua para que comience su recirculación por el condensador y se deja calentar.
3. Se pesa la muestra mineral de 1g de tenorita sintética en una canoa.
4. Una vez que la solución alcanza la temperatura deseada, se agrega la muestra mineral y los 200 mL restantes de solución, para así evitar que parte del sólido quede adherido en los bordes del reactor de vidrio, registrando este momento como el tiempo cero.
5. Llegando a la primera hora de prueba se prepara la toma de muestras, se saca el tapón de la abertura, y se procede a succionar hasta llenar la toma de muestras y luego se expulsa sobre un vaso precipitado de 50 mL, hasta juntar una muestra de 10 mL.
6. A la muestra del vaso precipitado, se le mide el pH y el potencial, y se registra.
7. Se prepara un tubo de ensayo, al que se le coloca un embudo y papel filtro para evitar que pase alguna impureza y luego se añade la muestra al tubo de ensayo.

8. La prueba completa tiene una duración de 5 horas, por lo tanto se deben repetir los pasos del 5 al 7, hasta completar las 5 horas de trabajo.
9. Finalmente las muestras se envían a absorción atómica para análisis de cobre en solución.

## ANEXO A6

Cálculo para obtener el porcentaje de cobre extraído.

- Cu en solución a la 1ª hora de prueba

$$Cu_{\text{solución}} = \frac{Cu_{M1, \text{mg/L}}}{1000} \cdot \left( V_i - \frac{V_{M1}}{1000} \right)$$

- Cu en solución a la 2ª hora de prueba

$$Cu_{\text{solución}} = \left[ \frac{Cu_{M2, \text{mg/L}}}{1000} \cdot \left( V_i - \frac{V_{M1} + V_{M2}}{1000} \right) \right] + \left[ \frac{Cu_{M1, \text{mg/L}}}{1000} \cdot \frac{V_{M1}}{1000} \right]$$

- Cu en solución a la 3ª hora de prueba

$$Cu_{\text{solución}} = \left[ \frac{Cu_{M3, \text{mg/L}}}{1000} \cdot \left( V_i - \frac{V_{M1} + V_{M2} + V_{M3}}{1000} \right) \right] + \left[ \frac{Cu_{M1, \text{mg/L}}}{1000} \cdot \frac{V_{M1}}{1000} \right] + \left[ \frac{Cu_{M2, \text{mg/L}}}{1000} \cdot \frac{V_{M2}}{1000} \right]$$

- Cu en solución a la 4ª hora de prueba

$$Cu_{\text{solución}} = \left[ \frac{Cu_{M4, \text{mg/L}}}{1000} \cdot \left( V_i - \frac{V_{M1} + V_{M2} + V_{M3} + V_{M4}}{1000} \right) \right] + \left[ \frac{Cu_{M1, \text{mg/L}}}{1000} \cdot \frac{V_{M1}}{1000} \right] \\ + \left[ \frac{Cu_{M2, \text{mg/L}}}{1000} \cdot \frac{V_{M2}}{1000} \right] + \left[ \frac{Cu_{M3, \text{mg/L}}}{1000} \cdot \frac{V_{M3}}{1000} \right]$$

- Cu en solución a la 5ª hora de prueba

$$Cu_{\text{solución}} = \left[ \frac{Cu_{M4, \text{mg/L}}}{1000} \cdot \left( V_i - \frac{[V_{M1} + V_{M2} + V_{M3} + V_{M4} + V_{M5}]}{1000} \right) \right] + \left[ \frac{Cu_{M1, \text{mg/L}}}{1000} \cdot \frac{V_{M1}}{1000} \right] \\ + \left[ \frac{Cu_{M2, \text{mg/L}}}{1000} \cdot \frac{V_{M2}}{1000} \right] + \left[ \frac{Cu_{M3, \text{mg/L}}}{1000} \cdot \frac{V_{M3}}{1000} \right] + \left[ \frac{Cu_{M4, \text{mg/L}}}{1000} \cdot \frac{V_{M4}}{1000} \right]$$

Dónde  $V_{M1}$ ,  $V_{M2}$ ,  $V_{M3}$ ,  $V_{M4}$ ,  $V_{M5}$  son los volúmenes de las muestras sacadas del reactor en la primera, segunda, tercera, cuarta y quinta hora respectivamente.

Por lo que el porcentaje de disolución de cobre se obtiene mediante la siguiente expresión.

$$\%Cu_{\text{extraído}} = \frac{Cu_{\text{solución}}}{Cu_{\text{inicial}}}$$

Se muestra a continuación un ejemplo de la prueba realizada a 0.45 M de  $NH_4OH$ ,  $pH=10.5$ , temperatura de  $25^\circ C$  y 850 RPM. Con un volumen de solución lixivante de 0.7 L y cobre inicial de 0.7833 g.

Tiempo, horas	Volumen muestra, mL	Cu, mg/L (AA)	Cu solución, g	% Ext. de Cu
0	-	-	-	-
1	10	554	0.3878	49.5
2	10	901	0.6272	80.1
3	10	1057	0.7333	93.6
4	10	1093	0.7574	96.7
5	10	1128	0.7805	99.6

## ANEXO A7

Cálculo para conocer la masa lixiviada y porcentaje de cobre extraído

### Datos

Masa inicial ingresada al sistema de lixiviación: 1.2041g

Masa final después de filtrar y secar: 0.5589g

Por lo que la masa lixiviada se obtiene mediante el siguiente cálculo.

$$\text{masa lixiviada} = \text{masa inicial} - \text{masa final}$$

$$\text{masa lixiviada} = 1.2041 - 0.5589$$

$$\text{masa lixiviada} = \mathbf{0.6452 \text{ g}}$$

El porcentaje de cobre extraído se puede obtener por medio de la siguiente expresión, considerando la pureza del mineral igual a un 98%

$$\%Cu_{\text{extraído}} = \frac{\text{masa lixiviada}}{\text{masa inicial}} \cdot 100$$

$$\%Cu_{\text{extraído}} = \frac{0.6452 \cdot 0.98}{1.2041 \cdot 0.98} \cdot 100$$

$$\%Cu_{\text{extraído}} = \mathbf{53.58\%}$$

## ANEXO A8

Cálculo para conocer la concentración requerida estequiométricamente por la reacción de disolución de tenorita con el ión amonio.

### Datos

Masa de CuO: 1g

PM de CuO: 79.5 g/mol

Reacción de disolución:  $\text{CuO} + 4\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$

Los moles de tenorita se obtienen mediante el siguiente cálculo:

$$\text{moles}_{\text{CuO}} = \frac{\text{masa}_{\text{CuO}}}{\text{PM}_{\text{CuO}}} = \frac{1 \text{ g}}{79.5 \text{ g/mol}} = 0.0125 \text{ mol}$$

La reacción de disolución indica que para disolver 1 mol de CuO se necesitan 4 moles de .

Por lo que los moles estequiométricos del ión amonio son:

$$\text{moles}_{\text{NH}_4^+} = 4 \cdot 0.0125 \text{ mol} = 0.048 \text{ mol} \approx 0.05 \text{ mol}$$

Para un volumen de solución igual a 1 L, la concentración molar del ión amonio sería igual a:

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}}$$

$$M_{\text{NH}_4^+} = \frac{0.05 \text{ mol}}{1 \text{ L}}$$

$$M_{\text{NH}_4^+} = 0.05 \text{ M}$$

Estequiométricamente se requiere una concentración molar 0.05M y aplicando un exceso del doble del valor estequiométrico se obtiene una concentración igual a:

$$M_{\text{NH}_4^+} = \mathbf{0.1 \text{ M}}$$

## ANEXO A9

Cálculo de la fracción convertida

$$\alpha_{\text{CuO}} = \frac{\text{Cu}_{\text{entra}} - (\text{Cu}_{\text{entra}} - \text{Cu}_{\text{sale}})}{\text{Cu}_{\text{entra}}}$$

Aplicando la ecuación anterior, nos encontramos que la fracción convertida de tenorita, es igual a la fracción de cobre extraído para cada tiempo. A continuación se muestran las fracciones convertidas, para el efecto de la temperatura.

Tiempo, minutos	$\alpha_{\text{CuO}}$ 5°C	$\alpha_{\text{CuO}}$ 15°C	$\alpha_{\text{CuO}}$ 20°C	$\alpha_{\text{CuO}}$ 25°C
0	0	0	0	0
60	0.04	0.08	0.17	0.17
120	0.06	0.23	0.52	0.52
180	0.10	0.47	0.70	0.70
240	0.13	0.62	0.81	0.81
300	0.23	0.70	0.90	0.90

Tiempo, minutos	$\alpha_{\text{CuO}}$ 35°C	$\alpha_{\text{CuO}}$ 45°C	Tiempo, minutos	$\alpha_{\text{CuO}}$ 55°C
0	0	0	0	0
30	0.38	0.64	18	0.43
60	0.68	0.86	36	0.63
90	0.83	0.95	54	0.73
120	0.90	0.98	-	-
150	0.98	-	-	-

## ANEXO A10

Cálculo para obtener la energía de activación.

Se conoce la siguiente relación obtenida en la gráfica 21.

$$-\frac{E_a}{R} = -7.1436$$

Conociendo la constante de los gases ideales, se despeja la energía de activación

$$E_a = 7.1436 \cdot 8.314 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Finalmente la energía de activación es igual a:

$$E_a = 59.3919 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

## ANEXO A11

Cálculo para obtener la constante intrínseca.

$$\ln(k_o) = -4.4535$$

$$k_o = e^{-4.4535}$$

$$k_o = 0.01164 \text{ min}^{-1}$$

## ANEXO A12

Se presentan a continuación los cálculos para obtener la masa necesaria de ácido sulfúrico para lixiviar la pila y el costo asociado para ello.

### **Masa utilizada de ácido sulfúrico**

Masa de ácido = Consumo de ácido · Toneladas de material en la pila

$$\text{Masa de ácido} = 30 \frac{\text{kg H}^+}{\text{TM seca}} \cdot 10 \text{ TM} = 300 \text{ kg H}^+$$

$$\text{Masa de ácido} = 300 \text{ kg H}^+$$

### **Costos del ácido sulfúrico en dólares**

El precio de la botella de 5 L de ácido sulfúrico es de \$14280 C/I

$$\text{Costo H}_2\text{SO}_4 \text{ US\$} = \text{Costo de la botella, \$} \cdot \frac{\text{US\$ 1}}{\$550}$$

$$\text{Costo H}_2\text{SO}_4 \text{ US\$} = 14280 \cdot \frac{\text{US\$1}}{\$550}$$

$$\text{Costo H}_2\text{SO}_4 \text{ US\$} = \text{US\$ 25.96} \approx \text{US\$ 26}$$

### **Costo en US\$ por kg de ácido sulfúrico**

El volumen de ácido sulfúrico presente en la botella es de 5 L, densidad de 1.84 g/mL y pureza de 98%, por lo tanto para conocer este valor se debe realizar el siguiente cálculo.

$$\text{Costo, kg H}_2\text{SO}_4 = \frac{\text{Costo H}_2\text{SO}_4, \text{ US\$}}{\text{Volumen botella} \cdot \text{densidad} \cdot \text{pureza}}$$

$$\text{Costo, kg H}_2\text{SO}_4 = \frac{\text{US\$ 26}}{5 \text{ L} \cdot 1.84 \text{ g/mL} \cdot 0.98}$$

$$\text{Costo, kg H}_2\text{SO}_4 = 2.88 \left[ \frac{\text{US\$}}{\text{kg H}^+} \right]$$

### **Costo total para lixiviar la pila con ácido sulfúrico**

Costo total  $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Costo, kg H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{masa de ácido}$

$$\text{Costo total H}_2\text{SO}_4 = 2.88 \left[ \frac{\text{US\$}}{\text{kg H}^+} \right] \cdot 300 [\text{kg H}^+]$$

**Costo total  $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{US\$ 864}$**

### **ANEXO A13**

Se presentan a continuación los cálculos para obtener la masa necesaria de hidróxido de amonio para lixiviar la pila y el costo asociado para ello.

#### **Masa de $\text{NH}_4\text{OH}$ necesaria**

Para realizar este cálculo se consideró la cantidad máxima de cobre que se recuperó al lixiviar 1 g de tenorita, que para este caso se supone que es el 80% de cobre oxidado, 0.63 g de cobre.

masa  $\text{NH}_4\text{OH} = M \cdot \text{PM}_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot \text{Volumen de solución}$

$$\text{masa NH}_4\text{OH} = 0.45 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 35.05 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0.7 \text{ L}$$

masa  $\text{NH}_4\text{OH} = 11.04 \text{ g}$

#### **Cantidad total de $\text{NH}_4\text{OH}$ utilizada para lixiviar la pila**

$$\text{masa total NH}_4\text{OH, kg} = \frac{\text{masa de Cu soluble en pila} \cdot \text{masa de NH}_4\text{OH}}{\text{masa de Cu en CuO}}$$

$$\text{masa total NH}_4\text{OH, kg} = \frac{80 \text{ kg} \cdot 11.04 \text{ g}}{0.63 \text{ g}}$$

masa total  $\text{NH}_4\text{OH, kg} = 1402 \text{ kg}$

### Costo del hidróxido de amonio en dólares

El precio de la botella de hidróxido de amonio de 2.5 L, es de 4284 C/I.

$$\text{Costo NH}_4\text{OH US\$} = \text{Costo de la botella, \$} \cdot \frac{\text{US\$ 1}}{\$550}$$

$$\text{Costo NH}_4\text{OH US\$} = 4284 \cdot \frac{\text{US\$1}}{\$550}$$

$$\text{Costo NH}_4\text{OH US\$} = \text{US\$ 7.78} \approx \text{US\$ 7.8}$$

### Costo en US\$ por kg de hidróxido de amonio

El volumen de hidróxido de amonio presente en la botella es de 2.5 L, densidad de 0.894 g/mL y pureza de 29.2% de NH<sub>3</sub>, por lo tanto para conocer este valor se debe realizar el siguiente cálculo.

$$\text{Costo, kg NH}_4\text{OH} = \frac{\text{Costo NH}_4\text{OH, US\$}}{\text{Volumen botella} \cdot \text{densidad} \cdot \text{pureza}}$$

$$\text{Costo, kg NH}_4\text{OH} = \frac{\text{US\$ 7.8}}{2.5 \text{ L} \cdot 0.894 \text{ g/mL} \cdot 0.292}$$

$$\text{Costo, kg NH}_4\text{OH} = 12 \left[ \frac{\text{US\$}}{\text{kg NH}_4\text{OH}} \right]$$

### Costo total para lixiviar la pila con hidróxido de amonio

$$\text{Costo total NH}_4\text{OH} = \text{Costo, kg NH}_4\text{OH} \cdot \text{masa de total NH}_4\text{OH}$$

$$\text{Costo total NH}_4\text{OH} = 12 \left[ \frac{\text{US\$}}{\text{kg NH}_4\text{OH}} \right] \cdot 1402 \text{ [kg NH}_4\text{OH]}$$

$$\text{Costo total NH}_4\text{OH} = \text{US\$ 16824}$$

## ANEXO A14

En este anexo se presentan dos secciones, la primera es el costo aproximado que tomó lixiviar 1 g de tenorita a nivel de laboratorio, y la segunda parte es el costo total que tomó la investigación.

### 1. COSTOS PRUEBA DE LIXIVACIÓN AGITADA

El costo de prueba de lixiviación agitada, se consideró sólo para el mejor resultado obtenido al lixiviar 1g de CuO, que fue a condiciones de concentración de 0.45 M de NH<sub>4</sub>OH, temperatura de 25°C y agitación de 850 RPM. Este costo se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$x = \frac{\$(\text{NH}_4\text{OH}) + \$(\text{Energía}) + \$(\text{Agua destilada}) + \$(\text{H}_2\text{SO}_4) + \$(\text{CuO})}{1 \text{ g de CuO}}$$

#### COSTO DE NH<sub>4</sub>OH OCUPADO

Costo total de hidróxido de amonio (2.5L) = \$4284 (I/IVA). El volumen requerido del reactivo para obtener una concentración de 0.45 M, se muestra en el Anexo 3, y es igual a 60.4 mL, por lo que el costo de reactivo ocupado en la prueba se puede calcular de la siguiente manera.

$$\$(\text{Costo NH}_4\text{OH}) = \frac{V_{\text{ocupado}} \cdot \$(\text{Costo reactivo}_{\text{Total}})}{V_{\text{Total}}}$$

$$\$(\text{Costo NH}_4\text{OH}) = \frac{60.4 \text{ mL} \cdot \$4284}{2500 \text{ mL}}$$

$$\$(\text{Costo NH}_4\text{OH}) = \$103.5 \approx \$104$$

## COSTO DE ENERGÍA

Para obtener este costo, se consideraron dos equipos que son el agitador mecánico y la manta calefactora, por un período de tiempo utilizado de 5 horas y dejando la potencia igual al valor indicado en la descripción del equipo. La energía de ambos equipos se muestra en la tabla.

Potencia y energía de equipos eléctricos			
Equipo	Potencia, W	Tiempo, horas	Energía, kWh
Agitador mecánico	50	5	0.25
Manta calefactora	350	5	1.75
Total Energía			2 kWh

El costo por 1KWh en las dependencias de la universidad es de \$220.

Por lo tanto el costo de energía para el laboratorio, se muestra a continuación:

$$\$(\text{Costo Energía}_{\text{Total}}) = \frac{\$(\text{Costo E}) \cdot E_{\text{prueba}}}{E}$$

$$\$(\text{Costo Energía}_{\text{Total}}) = \frac{\$220 \cdot 2 \text{ kWh}}{1 \text{ kWh}}$$

$$\$(\text{Costo Energía}_{\text{Total}}) = \$440$$

## COSTO DE AGUA DESTILADA

El volumen de agua destilada utilizada para esta prueba es de 939.6 mL, y el costo de un bidón de 5 L es de 850. Por lo tanto el costo de agua destilada por la prueba es:

$$\$(\text{agua destilada}) = \frac{\$(\text{Costo total}) \cdot V_{\text{prueba}}}{V \text{ total bidón}}$$

$$\$(\text{agua destilada}) = \frac{\$850 \cdot 939.6 \text{ mL}}{5000 \text{ mL}}$$

$$\$(\text{agua destilada}) = \$159.7 \approx \$160$$

### COSTO TENORITA

El costo del mineral sintético (25g) es de \$35430 obtenido desde cotización directa con SIGMA ALDRICH. El cálculo del costo de CuO utilizado en las pruebas experimentales fue:

$$\$(\text{Costo de CuO}) = \frac{\$(\text{Costo total}) \cdot \text{masa prueba}}{\text{masa total CuO}}$$

$$\$(\text{Costo de CuO}) = \frac{\$35430 \cdot 1 \text{ g}}{25 \text{ g}}$$

$$\$(\text{Costo de CuO}) = \$1417.2 \approx \$1418$$

### COSTO H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> OCUPADO

Para la construcción de la solución lixiviante se utilizó ácido sulfúrico para regular el pH, que fue aproximadamente de 5 mL. Costo total ácido sulfúrico (2.5L) = \$14280 (I/IVA). El cálculo del costo para el proyecto está dado como sigue:

$$\$(\text{Costo H}_2\text{SO}_4) = \frac{V_{\text{ocupado}} \cdot \$(\text{Costo reactivo}_{\text{Total}})}{V_{\text{Total}}}$$

$$\$(\text{Costo H}_2\text{SO}_4) = \frac{5 \text{ mL} \cdot \$14280}{2500 \text{ mL}}$$

$$\$(\text{Costo H}_2\text{SO}_4) = \$28.6 \approx \$29$$

### COSTO PRUEBA

Ingresando los datos de costos a la ecuación

$$x = \frac{\$104 + \$440 + \$160 + \$29 + \$1418}{1 \text{ g de CuO}}$$

$$x = \frac{\$2151}{1 \text{ g de CuO}}$$

Por lo que el gasto para realizar una prueba para lixiviar 1g de tenorita es de \$2151.

## 2. COSTO DEL PROYECTO

Se muestra en la tabla, los costos de las compras realizadas de mineral sintético y de reactivos químicos, también se realizó una cotización para conocer un valor aproximado del costo unitario de los análisis de absorción atómica para lectura de cobre de una muestra líquida. También se estimó el costo de energía en referencia a 32 pruebas de lixiviación agitada (número utilizado a este trabajo, no se considera repetición), por un período de 5 horas cada una.

Costo total de la investigación

Descripción	\$ Unitario	Unidades	Sub-Total
Oxide copper II, 25G	35430	2	70860
Hidróxido de amonio, 2.5L	4284	2	8568
Ácido sulfúrico, 2.5L	14280	1	14280
Bidón, 5L agua destilada	850	7	5950
Lecturas de absorción atómica <sup>[10]</sup>	1000	146	146000
Costo de energía por prueba	440	32	14080
Costo Total			\$259738

Se debe acotar que en los costos obtenidos en la tabla, no se consideraron los costos de horas-hombre, ni costos de ingeniería.