

**EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA DE DISOLUCIÓN DE COBRE CONTENIDO EN  
UN MINERAL SECUNDARIO PROVENIENTE DE UN PROCESO DE  
NEUTRALIZACIÓN INDUSTRIAL DE DRENAJES ÁCIDOS DE MINA/ROCA EN  
MEDIO BÁSICO AMONIACAL**

**AUTORES:  
JUAN SEBASTIÁN BECERRA GONZÁLEZ  
JOHN EDWARD MONTES TOCA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES  
BUCARAMANGA  
2016**

**EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA DE DISOLUCIÓN DE COBRE CONTENIDO EN  
UN MINERAL SECUNDARIO PROVENIENTE DE UN PROCESO DE  
NEUTRALIZACIÓN INDUSTRIAL DE DRENAJES ÁCIDOS DE MINA/ROCA, EN  
MEDIO BÁSICO AMONIACAL**

**JUAN SEBASTIÁN BECERRA GONZÁLEZ  
JOHN EDWARD MONTES TOCA**

**Proyecto de grado como requisito para optar al título de:  
Ingeniero Metalúrgico**

**Director**

**RAFAEL GUILLERMO ARDILA MONTERO**

Ing. Metalúrgico. C. MSc. Ingeniería Metalúrgica y Geometalúrgia  
Profesor Cátedra Escuela de Ingeniería Metalúrgica

**Codirector**

**Geol. MSc. JULIÁN ANDRÉS LOPEZ ISAZA**

Profesor Cátedra Asociado Escuela de Geología

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES  
BUCARAMANGA  
2016**

## DEDICATORIA

*A Dios por guiar mi camino.*

*Mis padres, Nubia González y Henry Becerra, quienes son lo más importante en mi vida. Mi hermana Laura Becerra por ser un modelo a seguir.*

*A Shirley Carrero (Cori), por su amor, amistad y compañía en ésta etapa de mi vida.*

*Los compañeros que de una u otra forma han estado presentes.*

*Juan Sebastián Becerra González*

## DEDICATORIA

*Agradecerle a DIOS por haberme dejado culminar una etapa más de mi vida, apenas el camino inicia pero sé que de la mano de él todo será posible y que por medio de su sabiduría todos los sueños e ilusiones como seres humanos que somos serán posibles realizarlos a medida que transcurra la vida.*

*A mi padre **Guillermo Yesid Montes Ávila**, mi madre **Irma Consuelo Toca**, mi otra madre **María Berthilda Toca Díaz**, mi hermano **Iván Camilo Montes Toca**, mi hermana **Laura Alejandra Montes Toca**, a mi tía **Rosalba Cristancho de Bolaños** a quienes amo con todo mi corazón y este triunfo no es solo mío sino de todos que me acompañaron en este proyecto que culmina de una manera agradable y en la cual me brindaron amor y apoyo incondicional en todo momento.*

*A la familia **ORTIZ RODRIGUEZ** y a la familia de **SELECCIÓN FUTSAL MASCULINO UIS**, quienes en esta etapa me brindaron un apoyo incondicional y el cual es el momento de decirles gracias por todo, gracias por enseñarme a ser mejor persona, gracias por ser mis amigos no solo en la cancha si no afuera también.*

*A mis compañeros de carrera quienes fueron un apoyo incondicional en este tiempo universitario y del cual me siento agradecido con todos, aprendí de cada uno algo valioso para ponerlo en práctica en mi vida profesional; en especial a **JUAN SEBASTIAN BECERRA**, **JHORMAN DAYAN RIVERA**, **JOHAN ESTEVEZ**.*

*"SIN SACRIFICIO NO HAY VICTORIA NI RECOMPENSA"*

*JOHN EDWARD MONTES (# 4)*

## **AGRADECIMIENTOS**

Nuestro sincero agradecimiento a:

Dios, por ser el hacedor y guía perfecto en todo éste tiempo.

Universidad Industrial de Santander UIS por acogernos como estudiantes durante nuestra etapa de formación superior.

A la escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de los materiales por brindarnos el conocimiento necesario.

El ingeniero Rafael G. Ardila, director de éste trabajo, por ser nuestro guía y amigo en cada paso.

La compañía Eco Oro Minerals Corp por la confianza puesta en nosotros.

A los técnicos especialmente, Ambrosio ``padrecito``, y Javier, sin ustedes hubiese sido imposible culminar esta etapa.

# CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	17
<b>1. DESCRPCION DE LA INVESTIGACIÓN</b> .....	18
1.1 PLANTEAMINETO DEL PROBLEMA.....	18
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	19
2.1 Objetivo general .....	19
2.2 Objetivos específicos.....	19
<b>3. FUNDAMENTACIÓN TEORICA</b> .....	20
3.1 DRENAJE ACIDO DE MINA (DAM).....	20
3.1.1 Factores importantes en la generación del DAM .....	20
3.2 LIXIVIACIÓN .....	20
3.3 LODOS.....	21
3.3.1 Caracterización de los lodos .....	21
3.3.2 Tratamientos de lodos generados por el DAM .....	22
3.4 <b>CARACTERIZACIÓN QUÍMICA</b> .....	23
3.4.1 <b>Á</b> nalisis elemental .....	23
3.4.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	24
3.4.3 Humedad .....	25
3.4.4 Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento Inductivo (ICP).....	25
3.4.5 Análisis de cobre secuencial .....	25
3.4.6 Reacciones Fluido-Partícula Sólida .....	26
3.4.6.1 Modelo Del Núcleo Que Se Encoge Sin Reaccionar (SCM).....	26
3.4.6.2 Energía de Activación.....	28
<b>4. METODOLOGÍA</b> .....	29
4.1 MUESTREO.....	30
4.1.1 Geología de la zona.....	30
4.1.2 Manejo y control de los DAM en la zona de estudio. ....	31
4.2 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA .....	33
4.2.1 Secado.....	33
4.2.2 Molienda y Tamizado.....	35

4.3	ANÁLISIS QUÍMICO .....	36
4.3.1	Absorción Atómica .....	36
4.4	ANÁLISIS METALÚRGICOS.....	37
4.4.1.1	Efecto del tiempo de lixiviación.....	38
4.4.1.2	Efecto de la relación sólido/líquido.....	38
4.4.1.3	Efecto del tamaño de partícula.....	38
4.4.1.4	Efecto de la velocidad de agitación y temperatura.....	39
5.	<b>ANÁLISIS Y RESULTADOS</b> .....	40
5.1	<b>CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS INICIAL</b> .....	40
5.1.1	Ley de cabeza.....	40
5.1.2	Caracterización Elemental.....	40
5.1.3	Caracterización mineralógica.....	41
5.1.4	Cobre secuencial.....	42
5.1.5	Granulometría.....	42
5.2	<b>EVALUACIÓN DE PARÁMETROS</b> .....	43
5.2.1	Efecto de la concentración del carbonato de amonio ((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ).....	43
5.2.2	Evaluación del efecto de la velocidad de agitación.....	50
5.2.3	Evaluación del efecto de tamaño de partícula.....	51
5.2.4	Evaluación del efecto de la temperatura.....	52
5.2.5	Evaluación del efecto de relación sólido/líquido.....	53
5.3	<b>ANÁLISIS CINÉTICO</b> .....	54
5.3.1	Etapa Controlante.....	54
5.3.2	Energía de activación.....	56
5.3.3	Orden De Reacción.....	57
5.4	<b>ECUACIONES DE VELOCIDAD DE DISOLUCIÓN</b> .....	60
6.	<b>CONCLUSIONES</b> .....	64
7.	<b>RECOMENDACIONES</b> .....	65
8.	<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	66
	<b>ANEXOS</b> .....	70

## TABLAS

Tabla 1 Caracterización de los lodos.....	21
Tabla 2 Ley de cabeza de cobre en el residuo.....	40
Tabla 3 Caracterización elemental.....	41
Tabla 4 Caracterización mineralógica.....	41
Tabla 5 Análisis de cobre secuencial.....	42
Tabla 6 Datos obtenidos de lixiviación en agua.....	43
Tabla 7 Condiciones Iniciales del ensayo.....	43
Tabla 8 Datos obtenidos de lixiviación en condiciones iniciales.....	44
Tabla 9 Datos obtenidos de lixiviación evaluando la concentración y filtrando la solución.....	48
Tabla 10 Coeficientes de correlación de los tres modelos cinéticos evaluados a diferentes temperaturas.....	55
Tabla 11 Determinación de valores para el cálculo de la constante $k_0$ . $\frac{1}{5}(1-x)^{(-5)/3} - \frac{1}{4}(1-x)^{(-4)/3} + \frac{1}{20}$ vs $[(NH_4)_2CO_3]^{(0.4095)} (S/L)^{(-2.12)} (P_{80})^{(-0.13)}$ $(rpm)^{(3.40)} e^{(-19043)/RT} t$ .....	60
Tabla 12 Valores para A y R calculados por METSIM®.....	62

## ILUSTRACIONES

Figura 1 Formación del haz mediante los Rayos X en DRX .....	24
Figura 2 Modelo del núcleo que se encoge sin reaccionar (SCM): .....	27
Figura 3 Ecuaciones del (SCM).....	27
Figura 4 Diagrama de flujo metodología aplicada. ....	29
Figura 5 Procesos de oxidación de la zona de estudio. ....	31
Figura 6 Sistema activo de neutralización industrial de drenaje ácido de mina.....	32
Figura 7 Pilas de almacenamiento de residuos. ....	32
Figura 8 Toma de muestras representativas para análisis químico y ensayos de laboratorio. ....	33
Figura 9 a) Desempaquetado del mineral secundario para ser colocado en una bandeja respectiva. b) Bandeja posicionada en la estufa para su respectivo secado durante tres días. ....	34
Figura 10 Residuo después de haberse sometido al secado durante tres días. ....	34
Figura 11 Molino de bolas junto con el mineral secundario en su interior. ....	35
Figura 12 Tamizado del mineral secundario.....	35
Figura 13 Espectrómetro de absorción atómica, Marca: Thermo Electron, Modelo: Solar S2. ....	36
Figura 14 Montaje del proceso de lixiviación.....	37
Figura 15 Alícuotas tomadas en función del tiempo.....	38
Figura 16 Montaje, agitadores magnéticos, influencia de la temperatura. ....	39
Figura 17 Análisis granulométrico. ....	42
Figura 18 Porcentaje de extracción de cobre en relación con el tiempo. ....	45
Figura 19 Alícuotas tomadas para el ensayo de lixiviación a 0.3 M .....	45
Figura 20 Diagrama de estabilidad Cu-N-H <sub>2</sub> O a 25°C .....	46
Figura 21 Mineral retenido en el papel filtro luego del proceso de filtración y lavado.....	47
Figura 22 Alícuotas tomadas de las pruebas de lixiviación. Imagen superior, sin filtrado; inferior, filtrando la solución.....	49
Figura 23 Comportamiento del pH al variar la concentración.....	49
Figura 24 Porcentaje de recuperación de cobre a diferentes concentraciones.....	50
Figura 25 Porcentaje de recuperación de cobre a diferentes velocidades de agitación. ...	51
Figura 26 Porcentaje de recuperación de cobre a diferentes tamaños de partícula.....	52
Figura 27 Porcentaje de recuperación de cobre a diferente temperatura. ....	52
Figura 28 Porcentaje de recuperación de cobre a diferente relación sólido/líquido.....	53
Figura 29 Diagrama del modelo 3 con respecto al tiempo a diferentes temperaturas. ....	55
Figura 30 Diagrama de Arrhenius de la disolución de cobre. ....	56
Figura 31 Determinación del orden de reacción respecto al Ln [(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ].....	58
Figura 32 Determinación del orden de reacción respecto al Ln [S/L].....	58

Figura 33 Determinación del orden de reacción respecto a la velocidad de agitación.....	59
Figura 34 Determinación del orden de reacción del tamaño de partícula. ....	59
Figura 35 Cálculo de los valores $k_0$ . ....	61
Figura 36 Comparación de los datos experimentales versus los datos calculados. ....	62
Figura 37 Comparación datos experimentales vs polinomio de METSIM®. ....	63

## LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Certificado de análisis carbonato de amonio. ....	70
Anexo B. Difractograma perteneciente a la caracterización mineralógica.....	71
Anexo C. Informe absorción atómica evaluando velocidad de agitación.....	72
Anexo D. Modelos cinéticos evaluados (1 y 2). ....	73
Anexo E. Estimación velocidades de reacción a diferentes concentraciones por METSIM® (Demo-version 2015.02) .....	74

## RESUMEN

**TITULO:** EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA DE DISOLUCIÓN DE COBRE CONTENIDO EN UN MINERAL SECUNDARIO PROVENIENTE DE UN PROCESO DE NEUTRALIZACIÓN INDUSTRIAL DE DRENAJES ÁCIDOS DE MINA/ROCA, EN MEDIO BÁSICO AMONIACAL.\*

**AUTORES:** BECERRA GONZÁLEZ, Juan Sebastián; MONTES TOCA, John Edward.\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Drenaje Ácido de Mina/Roca, Lixiviación Selectiva, Mineral Secundario

### RESUMEN:

La sostenibilidad de procesos industriales en sectores de alto impacto ambiental, se ha convertido en tema controversial debido a la poca participación de las partes implicadas en el desarrollo de actividades en pro de mejoramiento de procesos. La explotación de recursos naturales se ha estigmatizado como una de las actividades que más residuos industriales gestan al momento de operación, los cuales al ser tratados de manera responsable, generan un elevado costo debido a que requieren áreas para su disposición proporcional a la magnitud de sus operaciones. Como respuesta a esta problemática, grandes empresas del sector reconocidas por sus contribuciones al manejo adecuado de prácticas ambientales, en compañía de centros educativos de alto nivel, desarrollan proyectos investigativos a fines.

A manera de contribución con lo planteado, se evaluó la cinética de disolución de cobre contenido como óxido en un mineral secundario generado como residuo en un proceso de neutralización industrial de drenajes ácidos de mina, por una solución de amoniac. Inicialmente se caracterizó el lodo, materia de investigación, donde se denotó la presencia de metales de interés incluidos el cobre. Fueron investigados el efecto del tiempo de lixiviación, la concentración de carbonato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), la velocidad de agitación, la relación sólido – líquido, tamaño de partícula, y temperatura, como parámetros para establecer las condiciones favorables de la extracción selectiva. A medida que se procedía con la lixiviación, el cobre era disuelto de la forma Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>, el cual una vez detenido el proceso se precipitaba nuevamente como hidróxido (Cu(OH)<sub>2</sub>), lo que conllevó a buscar la manera de romper ese equilibrio mediante la filtración completa de la solución. Las condiciones favorables para la extracción selectiva mediante amoniac fueron encontradas con concentración de 0,7M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; relación sólido/líquido 1:5 g/mL; tiempo de lixiviación 180 min; velocidad de agitación 350 rpm, temperatura 75 °C; tamaño de partícula menor a 66 µm. Aproximadamente el 50% de cobre fue recuperado efectivamente. Los datos cinéticos obtenidos fueron analizados por una variante del modelo de núcleo sin reaccionar (SCM). Basado en éste modelo, se determinó que la cinética de disolución de cobre es un proceso controlado por la difusión de los reactivos. Se establecieron los órdenes de reacción respecto al (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, tamaño de partícula, velocidad de agitación y relación sólido/líquido. La energía de activación para éste proceso de disolución fue de 19.043 kJ/mol.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Rafael Guillermo Ardila Montero; Codirector: Julián Andrés López Isaza

## ABSTRACT

**TITLE:** KINETICS OF COPPER LEACHING IN ALKALINE-AMMONIA CONDITIONS FROM A WASTE PRODUCED IN AN INDUSTRIAL NEUTRALIZATION SYSTEM OF ACID MINE/ROCK DRAINAGE.\*

**AUTHORS:** BECERRA GONZÁLEZ, Juan Sebastián; MONTES TOCA, John Edward.\*\*

### SUMMARY:

The sustainability of industrial processes in sectors with high environmental impact has become controversial because of the low participation of stakeholders in the development of activities for process improvement. The exploitation of natural resources has been stigmatized as one of the activities that most industrial waste gestated at the time of operation, which when treated responsibly generate a high cost because they require areas for proportional disposition to the extent of their operations. In response to this problem, large companies recognized for their contributions to the proper management of environmental practices, accompanied by high-level schools develop research projects end.

As a contribution to the issues raised, kinetics of copper leaching in alkaline-ammonia conditions from a waste produced in an industrial neutralization system of acid mine drainage, by ammonia solution was evaluated. Initially the mud, research, where the presence of metals of interest including copper is denoted characterized. It was investigated the effect of leaching time, the concentration of ammonium carbonate ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), the stirring speed, the solid/liquid ratio, particle size and temperature, as parameters for establishing the favorable conditions of extraction selective. As they came through leaching, copper was dissolved Cu (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>, form which once stopped the process rushed again as hydroxide (Cu (OH)<sub>2</sub>), which led to seek ways breaking the balance by completely filtering the solution. Favorable for selective extraction by ammonia conditions were found with concentration of 0.7M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; solid / liquid ratio 1: 5 g / mL; leaching time 180 min; stirring speed 350 rpm, temperature 75 ° C; particle size of less than 66 um. Approximately 50% copper was recovered effectively. The kinetic data were analyzed by a variant of shrinking core model (SCM). Based on this model, it was determined that the kinetics of dissolution of copper is a diffusion-controlled process reagent. The reaction orders with respect to (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, particle size, stirring speed and solid / liquid ratio were established. The activation energy for this dissolution process was 19,043 kJ / mol.

---

\*Work degree

\*\* Physico-Chemical Engineering Faculty. Metallurgical Engineering School and Materials Science. Director: Rafael Guillermo Ardila Montero; Co-director: Julián Andrés López Isaza

## INTRODUCCIÓN

El drenaje ácido de mina (DAM) es quizás uno de los temas de mayor relevancia ambiental asociado con actividades mineras, especialmente en la industria del oro, carbón y metales base. Hoy en día existen diferentes alternativas de tratamiento, las cuales incluyen desde métodos activos hasta sistemas de tratamiento pasivos; su elección depende de las condiciones específicas de cada caso, en donde factores tales como el caudal a tratar, las características químicas, la disponibilidad de áreas, los costos de capital y operación así como los, requerimientos de calidad en la descarga, juegan un papel fundamental.

En el caso de los métodos activos, tales sistemas incluyen generalmente el uso de reactivos alcalinos, los cuales permiten incrementar el pH y disminuir el rango de solubilidad de los metales pesados disueltos en condiciones ácidas, ocasionando su precipitación y generando la formación de un residuo sólido (lodo) compuesto frecuentemente por hierro, aluminio, cobre y zinc entre otros. En algunos casos tales residuos logran concentrar cantidades importantes de metales de valor económico relevante como lo es el caso del cobre, generando oportunidades para un subsecuente procesamiento de recuperación y aprovechamiento.

Posterior a un proceso de neutralización industrial con cal, caliza o hidróxido de sodio, los metales disueltos precipitan normalmente formando fases minerales secundarias bajo condiciones de concentración, potencial y pH específicas; ejemplo de ello se relaciona con la posible precipitación de hierro como Jarosita, Ferrihidrita o  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , el aluminio como Alunita o Gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) y en el caso del cobre como hidróxido ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) o quedar contenido en otra fase mineral.

Típicamente los minerales oxidados de cobre de baja ley son tratados mediante procesos hidrometalúrgicos tanto en medio ácido como alcalino; su elección depende principalmente de la presencia de carbonatos o sílice en la ganga que acompaña la fase mineral de interés.

Diversas investigaciones han mostrado favorabilidad para la recuperación de cobre en condiciones alcalino-amoniacaes para minerales con presencia de carbonatos debido a su alta selectividad, lo cual eventualmente facilita la concentración y purificación de la solución rica y minimiza los costos de operación.

En el presente trabajo se investigó la cinética de disolución de cobre contenido en un residuo producido en un sistema de neutralización industrial de drenajes ácidos de mina en medio alcalino-amoniacal, usando carbonato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) como reactivo disolvente. Factores como la concentración de carbonato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ), el tamaño de partícula, la velocidad de agitación, la temperatura y relación sólido-líquido en el proceso de disolución fueron también investigados. Adicionalmente, los datos cinéticos obtenidos fueron analizados considerando el modelo cinético de núcleo que se encoge sin reaccionar (SCM), para aproximar una expresión con fundamento fenomenológico que permitiera predecir el comportamiento cinético de la disolución de cobre a diferentes condiciones. Por último con la ayuda del software METSIM® (versión demo 2015.02) y como alternativa, se obtuvieron las constantes de las ecuaciones polinómicas propuestas por esta herramienta, para el ajuste de los datos, mediante una expresión con fundamento estadístico.

## 1. DESCRPCION DE LA INVESTIGACIÓN

### 1.1 PLANTEAMINETO DEL PROBLEMA

Gracias a la dinámica de cambio que han experimentado las normatividades ambientales en diferentes naciones, el enfoque para el desarrollo de nuevas tecnologías se ha direccionado hacia el uso y aprovechamiento de los subproductos generados en los distintos procesos industriales. Tal es el caso de los subproductos (lodos) generados en los sistemas de tratamiento de agua residual industrial, y especialmente aquellos relacionados con la neutralización con hidróxido de calcio de drenajes ácidos de mina, en donde el contenido de metales depositados como Hierro, Cobre y Aluminio, hace atractivo encaminar investigaciones que permitan determinar las favorabilidad de ciertas condiciones para la extracción selectiva de metales de connotación económica, como lo es el caso del cobre.

Es importante resaltar que los drenajes ácidos de mina se forman como respuesta al fenómeno generado en las exploraciones y/o explotaciones mineras producto de la exposición continua de los minerales sulfurosos principalmente a la acción del agua y el aire, desarrollando en su superficie una serie de procesos químicos, físicos y biológicos. En países como Colombia es necesario que los procesos de explotación minera se realicen de manera segura, en conjunto con procesos sostenibles que permitan la reducción y reutilización de los desechos residuales procedentes de los drenajes ácidos de mina.

Estudios previos realizados al material de estudio (residuo) demuestran que este contiene concentraciones variables de metales pesados y de interés industrial como es el caso del cobre, hierro y aluminio, entre otros; en el caso del cobre la concentración esta alrededor del 1%, lo cual eventualmente lo convierte en un material de interés económico.

El hidróxido de sodio, la cal y el amoniaco, son los reactivos más usados comúnmente en lixiviaciones alcalinas, debido a la alta selectividad, menor corrosividad y menor consumo de reactivos, en comparación con la lixiviación ácida.

Por lo anterior el presente trabajo, se direccionó a investigar la cinética de disolución del cobre contenido en un mineral secundario proveniente de un proceso de neutralización industrial de drenajes ácidos de mina, en un medio alcalino con una solución amoniacal.

Adicionalmente factores como el efecto de la concentración del carbonato de amonio, la temperatura, el tamaño de partícula, la relación sólido-líquido y la velocidad de agitación fueron evaluados. Con toda la información obtenida y considerando el modelo de núcleo sin reaccionar que se encoge (SCM) se aproximó una expresión que se ajusta a los datos obtenidos experimentalmente, así como el ajuste estadístico de las curvas de extracción, haciendo uso de la herramienta computacional METSIM ®.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo general**

- Evaluar la cinética de disolución de cobre presente en un mineral secundario proveniente de un proceso de neutralización industrial de drenajes ácidos de mina, en medio básico-amoniaco.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Caracterizar el mineral secundario generado en el proceso de neutralización industrial de drenajes ácidos de mina incluyendo análisis químicos, físicos y mineralógicos lo que permita establecer las condiciones iniciales de trabajo.
- Ejecutar un conjunto de ensayos de laboratorio que permitan evaluar las condiciones favorables para la disolución del cobre en medio básico amoniacal, incluyendo el efecto de la concentración de amonio, tiempo de lixiviación, proporción sólido/líquido, tamaño de partícula, velocidad de agitación y temperatura, los cuales determinen las condiciones cinéticas que favorezcan la extracción selectiva de cobre.
- Aproximar un modelo cinético que describa la disolución de cobre en un medio de lixiviación básico amoniacal.

### **3. FUNDAMENTACIÓN TEORICA**

#### **3.1 DRENAJE ACIDO DE MINA (DAM)**

El drenaje ácido de mina es un efluente líquido que se forma de manera natural y el cual se manifiesta en procesos de exploración y explotación minera. Los DAM se caracterizan por tener bajos valores de pH y concentraciones variables de sólidos disueltos y sulfatos, los cuales si no se controlan pueden eventualmente llegar a causar daños a los ecosistemas adyacentes al sitio de generación.

##### **3.1.1 Factores importantes en la generación del DAM**

Estos son los factores más importantes que se deben tener en cuenta y a su vez es necesario saberlos para ver el origen de los DAM:

- Configuración geológica
- Variada mineralogía con potencial para contribuir con diferentes contaminantes en el tiempo
- La asociación del mineral con la pirita.
- pH y temperatura.
- Contenido de oxígeno en la fase acuosa que ayuda a la oxidación y va asociado al porcentaje de saturación de oxígeno en el agua.
- Actividad química de los sulfuros de hierro
- Área superficial expuesta de los sulfuros
- Energía de activación requerida para iniciar la generación de la acidez

#### **3.2 LIXIVIACIÓN**

Proceso de extraer desde un mineral una especie de interés por medio de reactivos que la disuelven o transforman en sales solubles. En la lixiviación se recuperan especies útiles desde una fase líquida, correspondiente a la sustancia o una sal de ésta en disolución acuosa. Los minerales que usualmente son lixiviados son aquellas menos oxidadas (óxidos, carbonatos, sulfatos, silicatos, etc.). La lixiviación es una técnica ampliamente utilizada en metalurgia extractiva que convierte los metales en sales solubles en medios acuosos. En comparación con las operaciones pirometalúrgicas, la lixiviación es más fácil de realizar y mucho menos dañina, ya que no se produce contaminación gaseosa. Sus principales inconvenientes son su alta acidez de trabajo y en algunos casos sus efluentes residuales tóxicos, y también su menor eficiencia causada por las bajas temperaturas de la operación, que afectan dramáticamente las tasas de reacción química.

### 3.3 LODOS

Son considerados como los subproductos de un proceso principal que proviene del tratamiento de un mineral o mediante el proceso de aguas residuales. Estos lodos son de gran importancia porque de ellos se obtiene un gran volumen y el alto incremento de producción de ellos mismos, con todo esto se convierten en una gran fuente de materia orgánica, energía, etc.

Los lodos provienen ya sea de las lagunas o de las plantas depuradoras, siendo el volumen mayor de producción de lodos en las plantas depuradoras, debido al tiempo de retención que se utiliza en este tipo de plantas. En los procesos de aireación prolongada, tanto los lodos del tratamiento primario como los del secundario requieren de un posterior tratamiento (digestión) para su reutilización.

#### 3.3.1 Caracterización de los lodos

**Tabla 1 Caracterización de los lodos**

	Primarios	Secundarios	Digeridos
SS (g/hab.d)	30-36	18-29	31-40
Contenido de agua (%)	92-96	97,5-98	94-97
SSV (% SS)	70-80	80-90	55-65
Grasas (% SS)	dic-16	03-may	04-dic
Proteínas (% SS)	abr-14	20-30	oct-20
Carbohidratos (% SS)	08-oct	06-ago	05-ago
pH	5,5-6,5	6,5-7,5	6,8-7,6
Fósforo (P) (% SS)	0,5-1,5	1,5-2,5	0,5-1,5
Nitrógeno (N) (% SS)	02-may	01-jun	03-jul
Bacterias patógenas (Nº por 100 ml)	10 <sup>3</sup> -10 <sup>5</sup>	100-100	10-100
Organismos parásitos (Nº por 100 ml)	08-dic	ene-30	01-mar
Metales pesados (% SS) (Nº por 100 ml)	0,2-2	0,2-2	0,2-2
Cantidad de fango (l/hab.d)	0,7	1,7	0,9

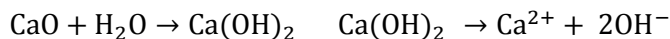
**Fuente.** BECKEL, J “el proceso hidrometalúrgico de lixiviación en pilas y el desarrollo de la minería cuprífera en Chile”

### 3.3.2 Tratamientos de lodos generados por el DAM

Para tratar los drenajes ácidos de mina por métodos químicos, comúnmente denominados tratamientos activos convencionales, es necesario conocer a fondo las reacciones de oxidación que llevan a la formación de sustancias de carácter ácido. Estas reacciones se dan por la oxidación de los sulfuros metálicos presentes en algunos minerales entre los que se encuentran principalmente la pirita y la marcasita, cuando estos entran en contacto con el oxígeno del aire y el agua durante y después de las operaciones mineras.

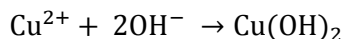
Los tratamientos químicos convencionales consisten en agregar sustancias alcalinas que neutralizan los compuestos ácidos, llevando a la formación de precipitados. Los productos químicos más utilizados en la neutralización para causar precipitación de los metales son: la piedra caliza, la cal hidratada, el carbonato de sodio, la soda cáustica, el amoníaco, el peróxido de calcio, el polvo del horno, y las cenizas volantes. La más ampliamente utilizada es la cal viva (CaO) que en presencia de agua y metales presenta las siguientes reacciones:

- Formación y disociación del hidróxido de calcio



La disolución del hidróxido de calcio aumenta el pH del medio acuoso y se propicia la precipitación de los metales en forma de hidróxido, como se muestra a continuación para el caso del cobre.

- Formación y precipitación del hidróxido del metal



Aunque la piedra caliza es generalmente un reactivo de bajo costo y su aplicación produce un menor volumen de lodos, no tiene un amplio uso ya que el dióxido de carbono interfiere en la eficiencia de la reacción, haciendo difícil elevar el pH del agua por encima de 6. El método más simple consiste en la neutralización de las aguas del drenaje pasándolas por un lecho de piedra caliza, Sin embargo, este proceso presenta grandes desventajas ya que el lecho de piedra caliza se cubre rápidamente con hierro y sulfato de calcio y un biofilm, lo que impide la reacción<sup>1</sup>. Se ha identificado que la aplicación de una combinación de cal y piedra caliza puede dar mejores resultados. El proceso que se realiza con cal consiste en la adición de la cal hidratada en forma seca o en papilla a un tanque de mezcla. Después de la mezcla, el agua se pasa a un tanque de aireación, donde el precipitado de hidróxido ferroso se convierte en hidróxido férrico, para luego seguir su camino a una cámara de sedimentación donde se obtiene la precipitación de los metales pesados. Los precipitados formados por la adición de la cal son lodos que deben ser manipulados cuidadosamente.

---

<sup>1</sup> KAKSONEN, A.H., Dopson M., Karnachuk O., Touvinen O.H. and Puhakka J.A. Biological Iron Oxidation and Sulfate Reduction in the Treatment of Acid Mine Drainage at Low Temperatures

### 3.4 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

#### 3.4.1 ANÁLISIS ELEMENTAL

El ensayo de análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en un amplio rango de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica tanto sólidas como líquidas. Esta técnica tiene como objetivos el de reconocer algunos elementos orgánicos y a su vez diferenciarlos de los inorgánicos, en algunos ensayos se utilizan diferentes métodos de análisis (organoléptico, pirométrico), reconociendo la presencia de halógenos, azufre, nitrógeno, fósforo, cianuros y fosfatos. La técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de los 1000°C. Los diferentes productos de combustión CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub>, son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas para ser luego resorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal que es proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla a la cual se le está realizando el ensayo. El análisis elemental se puede realizar o definir como:

- ✓ ANÁLISIS ELEMENTAL CUALITATIVO: si se propone determinar cuáles son los elementos que constituye la sustancia orgánica o la sustancia de estudio.
- ✓ ANÁLISIS ELEMENTAL CUANTITATIVO: si se propone determinar la proporción en que se hallan combinados dichos elementos en la sustancia.

Los campos de aplicación de esta técnica son diversos y van desde el análisis de combustibles fósiles (carbón, coque, gasolina, aceite minerales, gasoil, entre otros.) hasta la industria farmacéutica y la química fina, pasando por el análisis de suelos, industrial alimenticia, cerámicas, etc. Entre los principales requisitos que debe tener la muestra se encuentran:

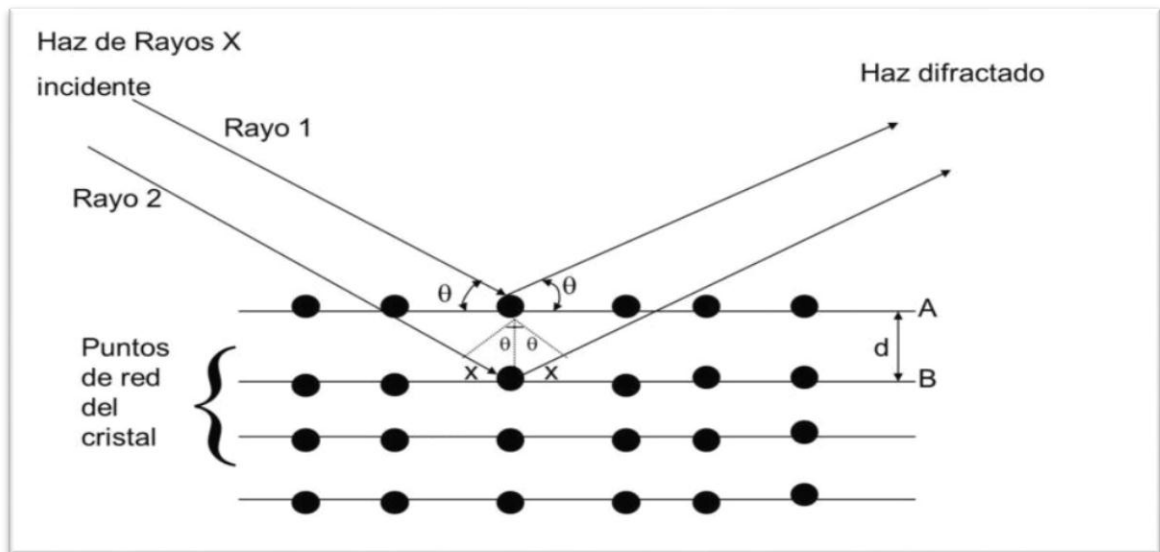
- Las muestras se presentaran homogenizadas y secas.
- La cantidad mínima necesaria para la realización del ensayo, será de 3 mg por combustión.
- Junto con la entrega de la muestra se entregaran los porcentajes de C.H.N.S aproximados o el nombre del patrón a utilizar.
- Para obtener resultados significativos, repetitivos y fiables en la determinación cuantitativa de una muestra es importante que ésta se encuentre libre de trazas de disolventes e impurezas.
- Las muestras deben estar muy homogéneas y bien molidas o trituradas para facilitar su combustión.
- Los productos a analizar deben estar perfectamente secos para desechar. los errores debidos a la presencia de disolventes o humedad.
- Los productos a analizar no deben contener mercurio.

### 3.4.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Este método se utiliza principalmente para conocer la composición mineral de un determinado elemento del suelo, esta técnica se encarga de identificar los minerales cristalinos que forman este medio el cual se encuentren en un porcentaje superior al 1 %.

Esta técnica utiliza radiación X la cual va definida por sus frecuencias comprendida entre la radiación ultravioleta y los rayos gamma. Este tipo de radiación se produce cuando una partícula de masa pequeña pero altamente energética (energía cinética alta) que incide en un elemento material, esta colisión produce perturbaciones en la materia y parte de la energía se dedica a producir la radiación X. Para la generación de estos rayos X se utilizan electrones como partículas para producir el impacto en la materia porque son eficaces y a la vez resultan sencillos de controlar y generar. Los resultados se registran en un difractómetro y permite deslizar la banda a lo largo de la zona en la que se producen las difracciones. El registro del difractograma consta de una serie de máximos en intensidad que se distribuyen en función de los valores angulares, las áreas que estos máximos generan dan una idea representativa de las intensidades de las reflexiones, dando así una gran exactitud en este parámetro. En la Figura 1 se describe el proceso de formación del haz mediante los Rayos X.

**Figura 1** Formación del haz mediante los Rayos X en DRX



**Fuente:** DELGADO MANUEL, CIENCIA Y RESTAURACION.BLOGSPOT

### 3.4.3 Humedad

La humedad se conoce como la cantidad de agua presente en un determinado elemento ya sea orgánica e inorgánica que se adapte a la absorción de agua, esta humedad se mide mediante un ensayo de determinación de humedad.

Determinar el contenido de humedad de una muestra de suelo, éste contenido de humedad está formado por la suma de sus aguas libre, capilar e higroscópica.

El contenido de agua en un suelo representa una gran importancia porque con estos datos se verifica el cambio de volumen, cohesión, estabilidad mecánica entre otras. Una de las mejores maneras de medir la humedad es en laboratorio, y se da por medio del secado al horno, donde la humedad de un determinado suelo es expresada en porcentaje entre el peso del agua existente en una determinada masa del suelo y el peso de las partículas sólidas y se expresa mediante esta expresión:

$$w = (Ww / Ws) * 100 (\%)$$

Dónde:

w = contenido de humedad expresado en %

Ww = peso del agua existente en la masa de suelo

Ws = peso de las partículas sólidas

### 3.4.4 Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento Inductivo (ICP)

La técnica *Copulen Plasma Mass Spectrometry* (ICP), es una variante de las técnicas de análisis por espectrometría de masas que permite realizar un análisis de composición elemental. Entre sus ventajas principales, esta técnica radica en la alta precisión, los bajos límites de detección y el bajo coste económico, analizando la mayoría de los elementos e isótopos presentes en la tabla periódica de los elementos químicos que en el objeto de estudio de este proyecto fue el Cobre (Cu). Es por lo tanto una técnica ideal en el análisis de aguas, lixiviados de rocas y minerales.

### 3.4.5 Análisis de cobre secuencial

Esta técnica es útil para definir preliminarmente y de manera semi-cuantitativa las asociaciones mineralógicas de un determinado material, a través de una serie de disoluciones secuenciales. La técnica es útil para la aplicación rápida en operaciones en campo, o en aquellas materiales donde exista la presencia de fases amorfas no detectables por los métodos convencionales de Difracción de Rayos X. El método consiste en tratar primero una muestra mediante una digestión con ácido sulfúrico, con lo que se disuelve y se obtiene el contenido de cobre como óxido soluble en ácido. Luego, en el remanente de la misma muestra, mediante una digestión con una solución de cianuro de sodio o potasio, se obtiene el cobre contenido en los sulfuros secundarios y el sulfuro primario. Finalmente, se efectúa el ensayo del residuo analítico anterior por cobre, que es llamado cobre residual, Una verificación de que todo el cobre presente en la muestra ha sido detectado y cuantificado mediante este método secuencial se realiza mediante la comparación y a su vez la sumatoria del cobre soluble en ácido, el cobre soluble en cianuro y el cobre residual.

Esta sumatoria debe ser igual o casi igual al contenido de cobre total de la muestra, determinado mediante el método tradicional.<sup>2</sup>

### 3.4.6 Reacciones Fluido-Partícula Sólida

Son reacciones heterogéneas en las cuales un gas o un líquido se colocan en contacto con un sólido llevando a cabo una reacción del mismo, para llegar a formar un determinado producto. Este tipo de reacciones se pueden manifestar o representar por:

- A (fluido) + B (sólido)  $\longrightarrow$  Productos fluidos (1)
- $\longrightarrow$  Productos sólidos (2)
- $\longrightarrow$  Productos fluidos y sólidos (3)

Las partículas sólidas no van a generar un cambio de tamaño durante la reacción cuando poseen una gran cantidad de impurezas, que permanecen como ceniza no escamosa, o si forman un producto material compacto de acuerdo con las reacciones correspondientes a las ecuaciones 2 o 3. Las partículas disminuyen de tamaño durante la reacción cuando se forma ceniza escamosa o un producto material no compacto; cuando se emplea la sustancia B pura en la reacción de la ecuación 1, las reacciones fluido – partícula sólida son bastantes numerosas y de gran importancia en la industria.

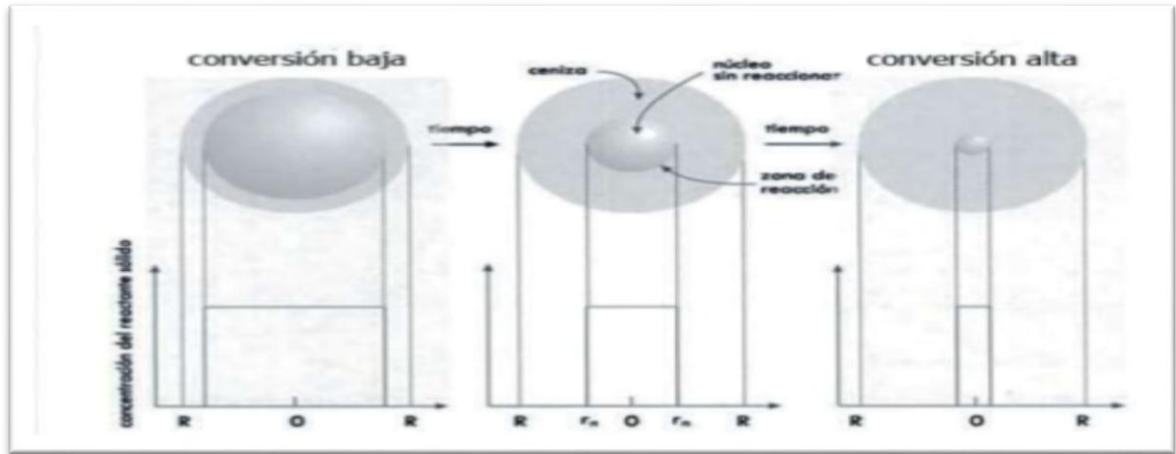
#### 3.4.6.1 Modelo Del Núcleo Que Se Encoge Sin Reaccionar (SCM)

La consideración inicial de este modelo se basa en que se produce en la superficie exterior de la partícula una reacción, generando así una zona de reacción que se desplaza hacia el interior del sólido dejando material convertido y sólido inerte más conocido como “ceniza”, teniendo así un núcleo de material sin reaccionar que se encoge en el momento de la reacción. La figura 2 representa dicho modelo.

---

<sup>2</sup> PROYECTO LIFE-ETAD. Sequential Copper Analysis Method. {En línea}. (<http://www.life-etad.com/index.php/es/drenajes-acidos-de-minas-amd>) {18 de diciembre de 2014}

**Figura 2** Modelo del núcleo que se encoge sin reaccionar (SCM):



**Fuente:** LEVENSPIEL TERCERA EDICIÓN

Teniendo en cuenta el modelo de expresiones conversión-tiempo para partículas de varias formas, para el modelo de núcleo que se encoge sin reaccionar se utilizan las siguientes ecuaciones descritas en la Figura 3:

**Figura 3** Ecuaciones del (SCM).

	La difusión a través de la película controla	La difusión a través de la ceniza controla	La reacción controla	
<i>Partículas de tamaño constante</i>	<b>Lámina plana</b> $X_B = 1 - \frac{1}{L}$ $l = \text{mitad del espesor}$	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B L}{bk_g C_{Ag}}$	$\frac{t}{\tau} = X_B^2$ $\tau = \frac{\rho_B L^2}{2b\mathcal{D}_e C_{Ag}}$	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B L}{bk^* C_{Ag}}$
	<b>Cilindro</b> $X_B = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^2$	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B R}{2bk_g C_{Ag}}$	$\frac{t}{\tau} = X_B + (1 - X_B) \ln(1 - X_B)$ $\tau = \frac{\rho_B R^2}{4b\mathcal{D}_e C_{Ag}}$	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$ $\tau = \frac{\rho_B R}{bk^* C_{Ag}}$
	<b>Esfera</b> $X_B = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3$	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}}$	(11) $\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$ (10) $\tau = \frac{\rho_B R^2}{6b\mathcal{D}_e C_{Ag}}$	(18) $\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{2/3}$ (13) (17) $\tau = \frac{\rho_B R}{bt^* C_{Ag}}$ (12)
<i>Esfera que disminuye de tamaño</i>	<b>Partícula pequeña</b> Régimen de Stokes	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{2/3}$ (30) $\tau = \frac{\rho_B R_0^2}{2b\mathcal{D}_e C_{Ag}}$ (29)	No aplica $\tau = \frac{\rho_B R_0}{bk^* C_{Ag}}$	
	<b>Partícula grande</b> ( $n = \text{constante}$ )	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$ (31) $\tau = (\text{const}) \frac{\rho_B^{3/2}}{C_{Ag}}$	No aplica $\tau = \frac{\rho_B R}{bk^* C_{Ag}}$	

**Fuente:** LEVENSPIEL TERCERA EDICIÓN

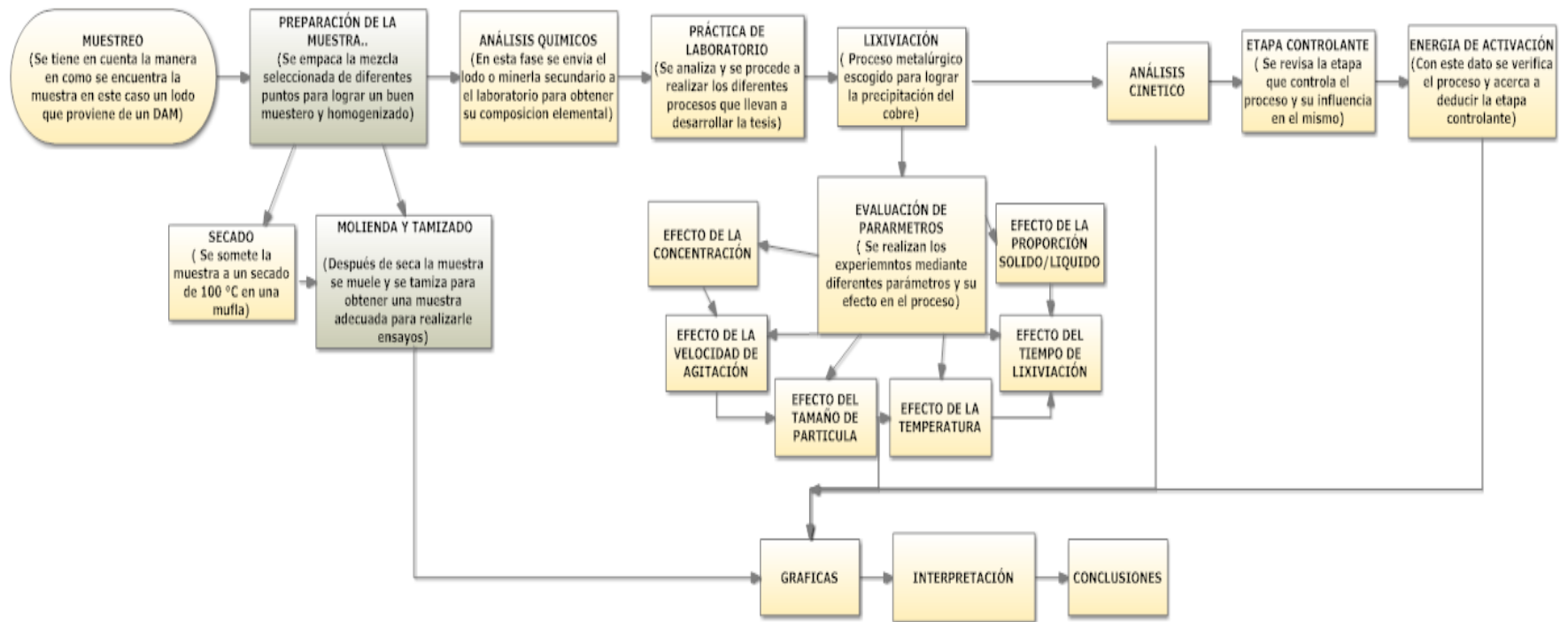
#### **3.4.6.2 Energía de Activación**

Se conoce como la energía de activación la cantidad mínima de energía que debe tener una molécula para reaccionar, esta energía proviene de las moléculas que chocan y a su vez debe ser mínima para iniciar una determinada reacción química la cual varía de una reacción a otra. Esta energía proviene de la energía cinética de las moléculas que colisionan, si las moléculas se mueven de manera muy lenta el efecto producido será de rebote entre si y hará que no se produzca reacción alguna; las moléculas deben tener una energía cinética total que sea mayor o igual que cierto valor mínimo de energía llamado energía de activación ( $E_a$ ).

Lo que realmente ocurre es que, una vez que el sistema ha absorbido esa energía de activación, desprende una cantidad de calor mayor que la que ha necesitado para activarse, de modo que la reacción en su conjunto desprende energía, es exotérmica y lleva a que el proceso sea realizado.

## 4. METODOLOGÍA

Figura 4 Diagrama de flujo metodología aplicada.



Fuente. Autores.

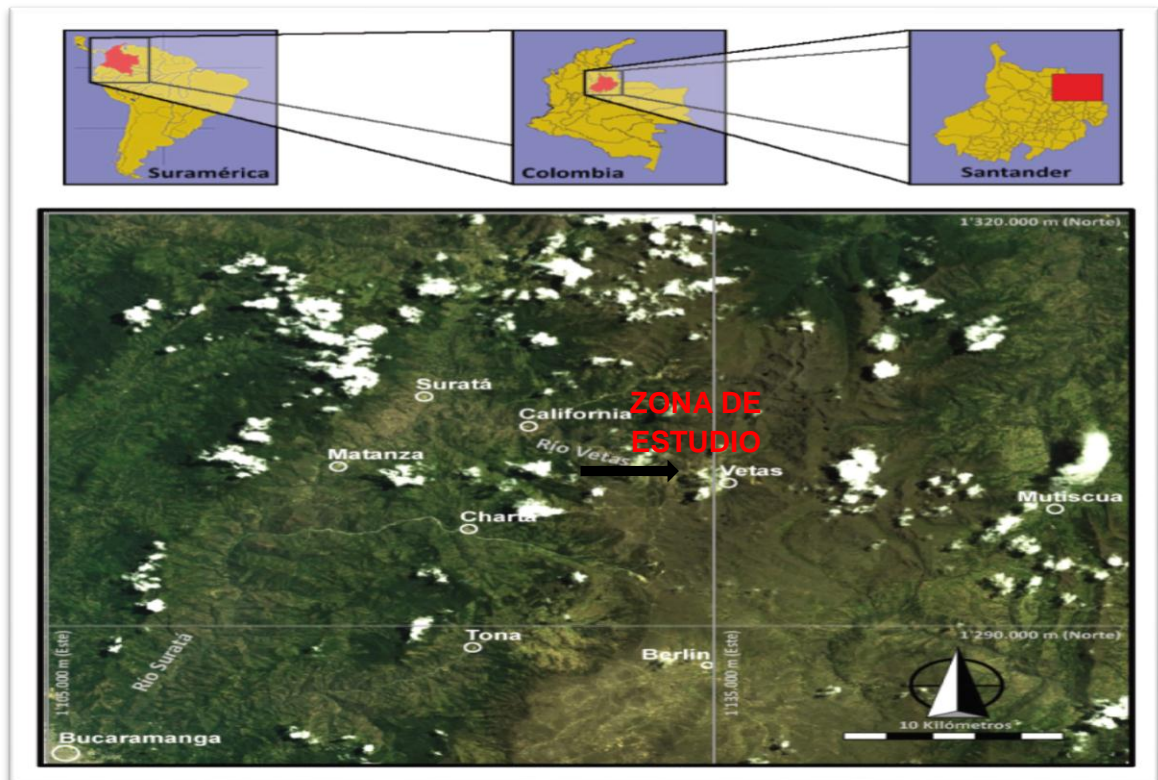
#### 4.1 MUESTREO

La toma de muestras del residuo (mineral secundario) producido luego de un proceso de neutralización industrial, se llevó a cabo de manera representativa obtenida directamente de diferentes puntos de las pilas de sedimentación y secado del sistema. Las muestras tomadas fueron destinadas tanto para las pruebas metalúrgicas a nivel de laboratorio, como para la caracterización fisicoquímica del lodo por parte de la empresa *SGS COLOMBIA S.A.* y *ActLabs SA*. Una vez llevadas al laboratorio se procedió con la homogenización y muestreo mediante cono y cuarteo para asegurar la representatividad de las muestras estudio y dar cumplimiento de los objetivos citados en el presente proyecto.

##### 4.1.1 Geología de la zona

La geología presente en el sector Angostura, distrito minero de Vetas y California, juega un papel importante en la generación de los DAM, debido a la exposición de minerales sulfurosos a la acción del agua y el oxígeno. En la figura 5 se puede observar la zona de Vetas y California la cual representa la mayor parte de rocas ígneas y metamórficas de esta zona.

**Figura 5.** Geología General distrito minero Vetas y California, Santander, Colombia.



**Fuente.** Scielo, Boletín de geología vol. 31. N° 1, Bucaramanga junio 2009.

En el municipio de California, la geología está representada por rocas ígneas y metamórficas pertenecientes al macizo ígneo metamórfico de Santander, cuya composición litológica está conformada por una secuencia de “neises”, Cuarzo feldespáticos, Hornblendicos, Biotíticos con texturas migmatíticas, graníticas y esquistosas.<sup>3</sup> En la figura 5 se muestran las diferentes representaciones ígneas y metamórficas junto con los procesos de oxidación de la zona de estudio.

**Figura 5** Procesos de oxidación de la zona de estudio.



Procesos de oxidación minerales de hierro.

#### **4.1.2 Manejo y control de los DAM en la zona de estudio.**

Los procesos de exploración y explotación de recursos naturales, primordialmente de oro y carbón y metales base, tienen una alta probabilidad de generación de DAM ya sea a cielo abierto o subterránea. La empresa prestadora del servicio en sus actividades de exploración por medio de túneles, genera efluentes de aguas residuales industriales con características fisicoquímicas típicas de DAM. Estos efluentes son controlados de manera efectiva mediante un proceso de neutralización industrial el cual está conformado por un sistema de agitación, separador de sólidos/líquidos y dosificación de agente coagulante y floculante. (Ver figura 6)

Este sistema de tratamiento de aguas está compuesto por tanques intercomunicados en serie donde se llevan a cabo los diferentes procesos de adición y mezcla de los complejos químicos utilizados para regular los pH, sólidos suspendidos y demás sustancias de connotación sanitaria como metales pesados.

---

<sup>3</sup> PEÑA ORTIZ Y PÉREZ VEGA, “MANEJO DE DRENAJES ÁCIDOS DE MINA (DAM)”, Bucaramanga / Santander, 2009. Trabajo de grado (maestría en ingeniería ambiental). Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingeniería Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química.

**Figura 6** Sistema activo de neutralización industrial de drenaje ácido de mina.



El residuo (mineral secundario) obtenido de éste sistema se caracteriza por contener todo el material sedimentado en éste proceso el cual presenta un pH básico. Posteriormente es transportado y almacenado en las pilas de disposición de residuos las cuales se observan en las figuras 7 y 8.

**Figura 7** Pilas de almacenamiento de residuos.



**Figura 8** Toma de muestras representativas para análisis químico y ensayos de laboratorio.



## **4.2 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA**

El residuo (mineral secundario) proveniente del sistema de neutralización industrial fue seleccionado mediante un método de cuarteo el cual consistió en tomar muestras de diferentes puntos (extremos y centro) de la pila de almacenamiento para así obtener una cantidad adecuada y representativa de material, la cual se almacenó en unas bolsas de aproximadamente 20 kg (ver figura 9), para posteriormente realizarle los estudios de caracterización y ensayos de laboratorio.

### **4.2.1 Secado**

El residuo fue sometido a un proceso de secado en horno a una temperatura de 100°C durante tres días para eliminar la humedad presente en el mineral secundario y así obtener una muestra compacta y seca. Este secado se realizó en el laboratorio de Hidrometalurgia de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. En las figuras 9 y 10 se muestra la manera en la que el residuo es tratado y manipulado para obtener la muestra seca.

**Figura 9** a) Desempaquetado del mineral secundario para ser colocado en una bandeja respectiva. b) Bandeja posicionada en la estufa para su respectivo secado durante tres días.

a)



b)



**Figura 10** Residuo después de haberse sometido al secado durante tres días.



#### 4.2.2 Molienda y Tamizado

Una vez obtenido el material seco, se trasladó al molino de bolas para reducir su tamaño. Este proceso se realizó durante un tiempo de 20 minutos, con aproximadamente 800 gramos de mineral seco seleccionando 8 bolas de diámetro aproximado de 1.5" para obtener un tamaño de partícula fino. Como se observa en la figura 11.

**Figura 11** Molino de bolas junto con el mineral secundario en su interior.



Luego de haber obtenido un tamaño de partícula apropiado para el uso de muestras en el laboratorio se realizó el proceso de tamizado bajo la Norma ASTM D- 422 la cual busca establecer el tamaño de partícula mediante el p80; con una serie de tamices Tyler número 50, 70, 120, 140, 170 y 200 (ver figura 12). Con este tamaño de partícula se realizaron los estudios posteriores a nivel de laboratorio. En la sección de análisis y resultados se muestran los datos obtenidos luego de éste procedimiento.

**Figura 12** Tamizado del mineral secundario.



### 4.3 ANÁLISIS QUÍMICO

El residuo fue caracterizado químicamente en laboratorios certificados mediante ensayos de Análisis elemental<sup>4</sup>, DRX, Potencial de hidrógeno<sup>5</sup>, metales totales<sup>6</sup> adquiriendo información de la composición y concentración de elementos presentes y potencial de generación de acidez de los lodos estudio.

#### 4.3.1 Absorción Atómica

Las pruebas de absorción atómica se llevaron a cabo en el laboratorio de análisis químico de la escuela de Química, ubicada en la facultad de ciencias. Para ello fue necesaria la dilución de los parámetros de concentración partiendo del patrón base de cobre, diluyendo en 0.5, 2, 4, 6, y 8 partes por millón (ppm) para lograr ajustar la curva de calibración la cual presentó regresión lineal de 0.9987 (ajuste aceptable 0.995). En la figura 13 se observa el equipo usado en las diferentes pruebas que se realizaron en este estudio.

**Figura 13** Espectrómetro de absorción atómica, Marca: Thermo Electron, Modelo: Solar S2.



<sup>4</sup> INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION 10694: Soil quality-Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis)

<sup>5</sup> Environmental Protection Agency 9045 D: Soil and waste pH. Rev. 4. November 2004

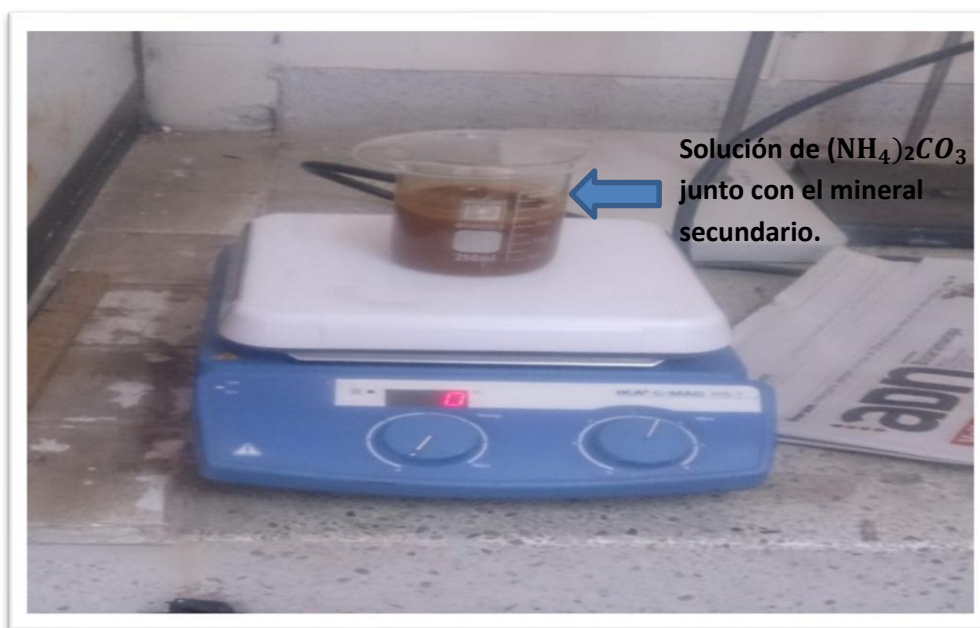
<sup>6</sup> Environmental Protection Agency 3051 Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils Rev. 0.1: 2007

## 4.4 ANÁLISIS METALÚRGICOS

### 4.4.1 Lixiviación

La técnica implementada para la ejecución de los experimentos fue lixiviación por agitación (magnética), la cual favorece el desarrollo de extracción en granulometría fina, permitiendo variar las revoluciones por minuto y la temperatura sin necesidad de anexo de otros equipos. En la figura 14 se observa la plancha de calentamiento junto con el vaso Pyrex de 200 mililitros como reactor de lixiviación el cual fue precintado de manera apropiada por una cubierta de vidrio evitando la volatilización del amoniac. La cantidad de mineral empleado en cada una de las pruebas fue de 20 gramos por cada 100 mililitros de amoniac (relación 1:5).

**Figura 14** Montaje del proceso de lixiviación.



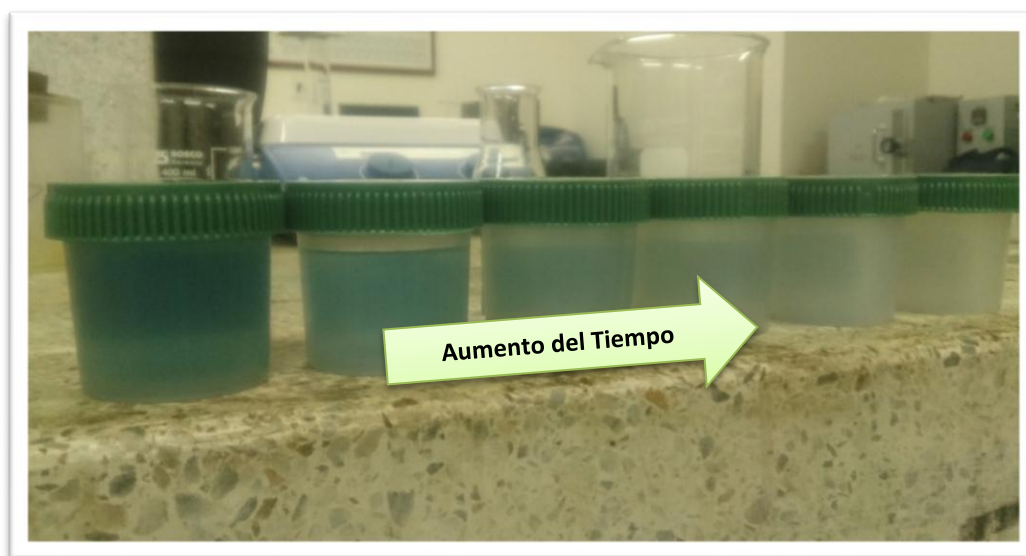
Debido a la naturaleza alcalina del mineral, el uso de reactivos ácidos en un proceso de extracción convencional conllevaría a consumos excesivos. Por otro lado, el amoniac, junto con la cal y el hidróxido de sodio, son las soluciones alcalinas comúnmente más usadas al ser más selectivas, menos corrosivas y de menor consumo de agente.<sup>7</sup> Partiendo de la revisión bibliográfica, se determinó el uso de carbonato de amonio  $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$  en solución para el desarrollo del presente trabajo de investigación, debido a que los minerales oxidados de cobre son afines a éste, variando la concentración molar, evaluando el comportamiento respecto al tiempo.

<sup>7</sup> BINGOL D., CANBAZOGLU M., AYDOGAN S." Dissolution kinetics of malachite in ammonia/ammonium carbonate leaching", Kutahya, Turkey ,Departament of mining engineering, Dumlupinar University, 10 of september 2004

#### 4.4.1.1 Efecto del tiempo de lixiviación.

Los parámetros seleccionados fueron valorados en relación con el tiempo, evaluando su efecto. Dicho proceso se llevó a cabo mediante la toma de alícuotas de 20 mililitros en diferentes intervalos de tiempo, filtrando la solución y rotulando cada una de las muestras obtenidas para su posterior análisis químico por Absorción Atómica. En la figura 15 se observa como las alícuotas tomadas en función del tiempo van disminuyendo la tonalidad debido a la disminución de la concentración de iones presentes. Los datos obtenidos de cada una de las variaciones se muestran en la sección de análisis y resultados.

**Figura 15** Alícuotas tomadas en función del tiempo.



#### 4.4.1.2 Efecto de la relación sólido/líquido.

Se estableció la relación para el porcentaje de recuperación de cobre en función de la proporción sólido/líquido(S/L), para ello se mantuvo constante el volumen del líquido variando únicamente la cantidad de sólido en relaciones 5:1 y 10:1 para un tiempo máximo de 180 minutos de lixiviación, logrando observar las diferencias e implicaciones que se dan como respuesta a este cambio.

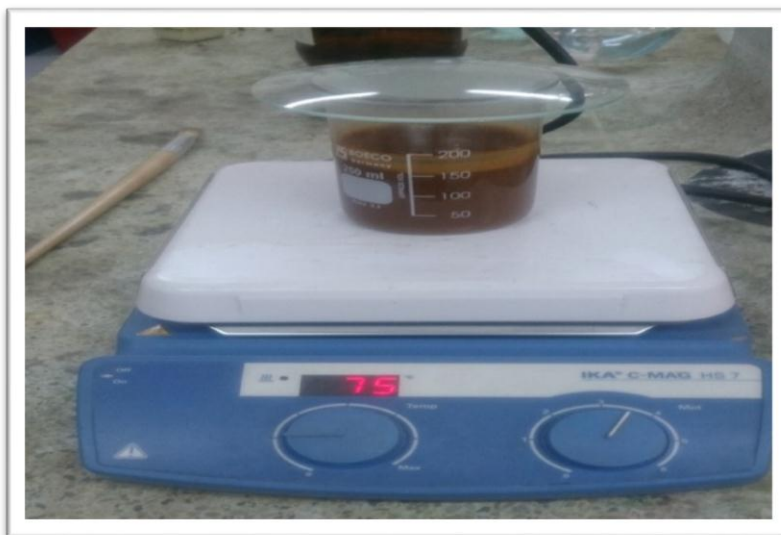
#### 4.4.1.3 Efecto del tamaño de partícula.

Se evaluó el efecto de la variación del tamaño de partícula en la recuperación del cobre para tamaños de 229 y 66 micras, para ello fue necesario el uso del mortero y su pilón para alcanzar la granulometría de menor tamaño.

#### 4.4.1.4 Efecto de la velocidad de agitación y temperatura.

Se evaluó el efecto de la velocidad de agitación y temperatura en el proceso de extracción de cobre, estableciendo rangos de velocidad de 250 y 350 revoluciones por minuto (rpm) y temperatura a 25, 55,75 °C en un tiempo de 180 minutos para cada prueba. (Ver fig. 16)

**Figura 16** Montaje, agitadores magnéticos, influencia de la temperatura.



## 5. ANÁLISIS Y RESULTADOS

### 5.1 CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS INICIAL

El residuo producido en el sistema de neutralización de drenaje ácido de mina fue sometido a una caracterización inicial la cual buscaba establecer las fases minerales, los metales presentes, entre otras características.

#### 5.1.1 Ley de cabeza.

El análisis elemental de espectroscopia de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP) realizado a tres muestras representativas, indicaron que el grado de cobre promedio en el residuo es de alrededor de 1.06% como se muestra en la tabla 2.

**Tabla 2** Ley de cabeza de cobre en el residuo

Ley de Cabeza	
Muestra ID	% Cu
Muestra A	1.03%
Muestra B	1.05%
Muestra C	1.09%
Promedio Ley de Cabeza	1.06%

**Fuente:** ActLabs: Report Number: A15-09521 (Report Date: 26/11/2015)

#### 5.1.2 Caracterización Elemental.

En la Tabla 3 se presenta la caracterización elemental del residuo estudio; se observó que la presencia de metales se relaciona principalmente con hierro, aluminio, zinc y calcio. Por otra parte no se hace evidente la presencia sustancias de preocupación ambiental como cianuro o mercurio o cromo.

**Tabla 3** Caracterización elemental.

<b>Caracterización Elemental</b>	
<b>Elemento</b>	<b>%</b>
Humedad	77%
pH	8.6
Cianuro Total	ND
Cianuro WAD	ND
Sulfuro	0.00%
Total Al	12.80%
Total As	0.00%
Total Ca	7.00%
Total Cr	0.00%
Total Fe	13.80%
Total Hg	ND
Total Zn	0.50%

ND: No Detectable

**Fuente:** SGS OL20858 - Jun 2015.

### 5.1.3 Caracterización mineralógica

La caracterización mineralógica se llevó a cabo mediante Difracción de Rayos X (DRX), indicando que las fases detectadas o fases cristalinas están asociadas con el reactivo alcalino usado en el proceso de neutralización industrial de ácido de mina (lechada de cal) y que la mayor parte del contenido de metales (87,8%) como hierro, aluminio, zinc y cobre, están presentes como fases amorfas, probablemente debido a que el tiempo de formación y precipitación en el proceso de neutralización no es el suficiente para propiciar crecimiento como fase cristalina, o quizás la presencia de alguna impureza interfirió con la metodología del ensayo. Los resultados se presentan en la Tabla 4.

**Tabla 4** Caracterización mineralógica.

<b>Caracterización Mineralógica</b>	
<b>Fase</b>	<b>%</b>
Calcita	5.70%
MgO	0.80%
Cuarzo	0.80%
Brucita	1.40%
Ilita	3.50%
Sulfuro de potasio	0.10%
Fases Amorfas	87.80%

**Fuente:** SGS OL20858 Jun 2015

### 5.1.4 Cobre secuencial

Para de determinar la posible asociación mineral del cobre, se llevó a cabo un ensayo de lixiviación secuencial (*Code 8-Cu sequential leach Cu sequential leach Code 8-Peroxide ICP Sodium Peroxide Fusion ICP*) mostrando que alrededor del 85.7% del cobre fue disuelto usando ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 5%), indicando la eventual asociación mineral con una especie oxidada. (Ver tabla 5)

**Tabla 5** Análisis de cobre secuencial.

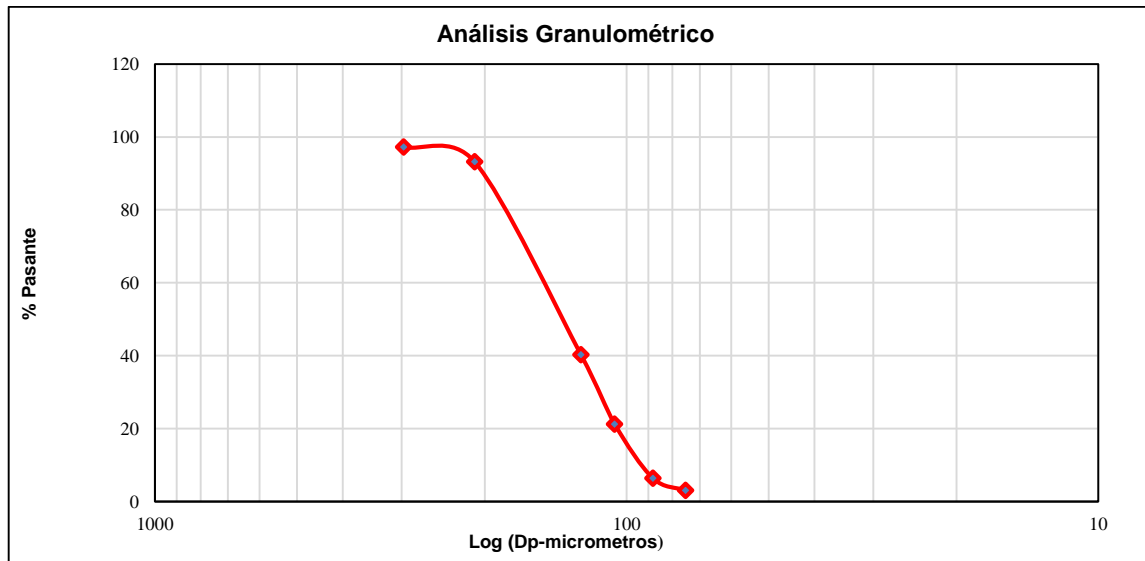
<b>Análisis de Cobre Secuencial</b>				
<b>Símbolo analizado</b>	<b>Cu</b>	<b>Soluble Cu</b>	<b>Cu-CN</b>	<b>Cu-Secuencial Residuo</b>
Unidades	%	ppm	%	%
Detección Limite	0.005	2	0.002	0.002
Método de Análisis	FUS-Na2O2	Leach-AA	CY-AA	Res.Leach-TD-AA
Muestra	1.12%	9600	0.008	0.013
Todo (%)		0.96%	0.01%	0.01%
% Distribución		<b>85.70%</b>	0.71%	1.16%

**Fuente:** ActLabs: Report Number: A15-09521 (Report Date: 26/11/2015)

### 5.1.5 Granulometría

El residuo fue secado y tamizado usando el método estándar ASTM D-422 por granulometría obteniendo las fracciones de tamaño de partícula; el análisis indicó que el tamaño medio de partícula fue de aproximadamente p80= 229 micras. (Ver figura 17)

**Figura 17** Análisis granulométrico.



## 5.2 EVALUACIÓN DE PARÁMETROS

### 5.2.1 Efecto de la concentración del carbonato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

Para evaluar la posible movilidad (disolución) del cobre en condiciones naturales del ensayo y en ausencia de amoniaco, preliminarmente se realizó un ensayo de lixiviación por agitación, utilizando 20 gramos del residuo en 100 mililitros de agua a 25°C, 250 rpm, p80 de 229 micras, y tomando dos alícuotas cada 20 minutos.

La Tabla 6 muestra los resultados obtenidos luego del análisis químico por absorción atómica a las alícuotas tomadas, evidenciando que el cobre no se moviliza, bajo estas condiciones.

**Tabla 6** Datos obtenidos de lixiviación en agua.

Con. Solución (M)	Volumen de Alícuota (ml)	Restante volumen (ml)	t (min)	Dilución	Absorb.	Con. alícuota mg/l	Con. Real mg/l	Cobre Extraído Acum. (mg)	% Extrac	pH
Agua	0	0	0	-	-	-	-	-	-	7,38
Agua	20	80	180	N/A	0.003	0.207	0.207	0.0	0%	7,35
Agua	20	80	180	N/A	0.003	0.207	0.207	0.0	0%	7,39

Posteriormente se realizaron dos ensayos de lixiviación por agitación bajo las condiciones descritas en la Tabla 7, para concentraciones de carbonato de amonio de 0.3 y 0.5 M, tomando alícuotas cada 20 minutos para un tiempo total de 180 y 120 minutos respectivamente. Los resultados son presentados en la Tabla 8.

**Tabla 7** Condiciones Iniciales del ensayo

Condiciones Ensayos		
Tipo de ensayo	Lixiviación por Agitación	
<u>Cantidad de muestra</u>	20	g
<u>Relación Solido /Liquido</u>	5 a 1	L/S
<u>Agente lixivante</u>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato de Amonio
<u>Cantidad</u>	100	ml
<u>Velocidad de Agitación</u>	250	rpm-Magnética
<u>Temperatura</u>	25	°C
<u>p80</u>	229	micras

Las condiciones iniciales fueron establecidas mediante revisión bibliográfica previa; con base en la ley de cabeza se calculó que la máxima cantidad de cobre extraíble era de 212 miligramos de cobre por cada 20 gramos de mineral.

Cantidad de muestra (g) \* Ley de cabeza(%) \* 1000 = Extracción máxima(mg)

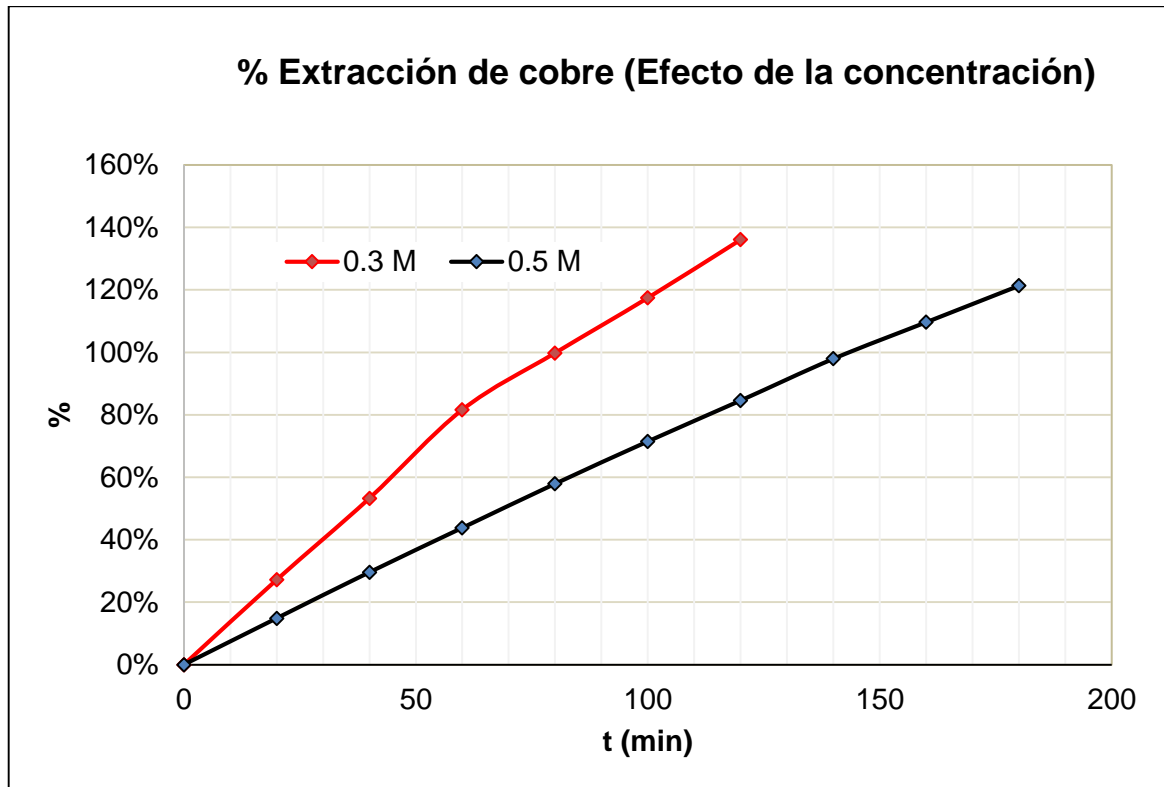
$$20 \text{ (g)} * 1,06(\%) * 1000 = 212 \text{ (mg)}$$

**Tabla 8** Datos obtenidos de lixiviación en condiciones iniciales.

Con. Solución (M)	Volumen de Alícuota (ml)	Restante volumen (ml)	t (min)	Dilución	Absorb.	Con. alícuota (mg/l)	Con. Real (mg/l)	Cobre Extraído Acum. (mg)	% Extrac	pH
0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0%	
0.3	20	80	20	100	0.113	5.744	574.4	57.4	27%	8,67
0.3	20	80	40	50	0.218	11.034	551.7	112.6	53%	8,65
0.3	20	80	60	100	0.117	5.986	598.6	172.5	82%	8,62
0.3	20	80	80	50	0.151	7.684	384.2	210.9	100%	8,63
0.3	20	80	100	50	0.147	7.462	373.1	248.2	117%	8,64
0.3	20	80	120	50	0.155	7.873	393.65	287.6	136%	8,65
0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0%	9,5
0.5	20	80	20	100	0.144	3.14	314.0	31.4	15%	9,7
0.5	20	80	40	100	0.143	3.12	311.6	62.6	30%	9,8
0.5	20	80	60	100	0.138	3.00	300.4	92.6	44%	8,98
0.5	20	80	80	100	0.137	2.98	298.0	122.4	58%	9,1
0.5	20	80	100	100	0.131	2.87	286.9	151.1	71%	9,3
0.5	20	80	120	100	0.126	2.77	276.9	178.8	85%	9,0
0.5	20	80	140	100	0.129	2.83	282.5	207.0	98%	8,99
0.5	20	80	160	100	0.112	2.47	247.1	231.7	110%	9,2
0.5	20	80	180	100	0.112	2.47	247.0	256.4	121%	9,1

La Figura 18 ilustra la representación gráfica del porcentaje de recuperación de cobre versus el tiempo de los ensayos a 0.3 y 0.5 M de concentración de carbonato de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

**Figura 18** Porcentaje de extracción de cobre en relación con el tiempo.



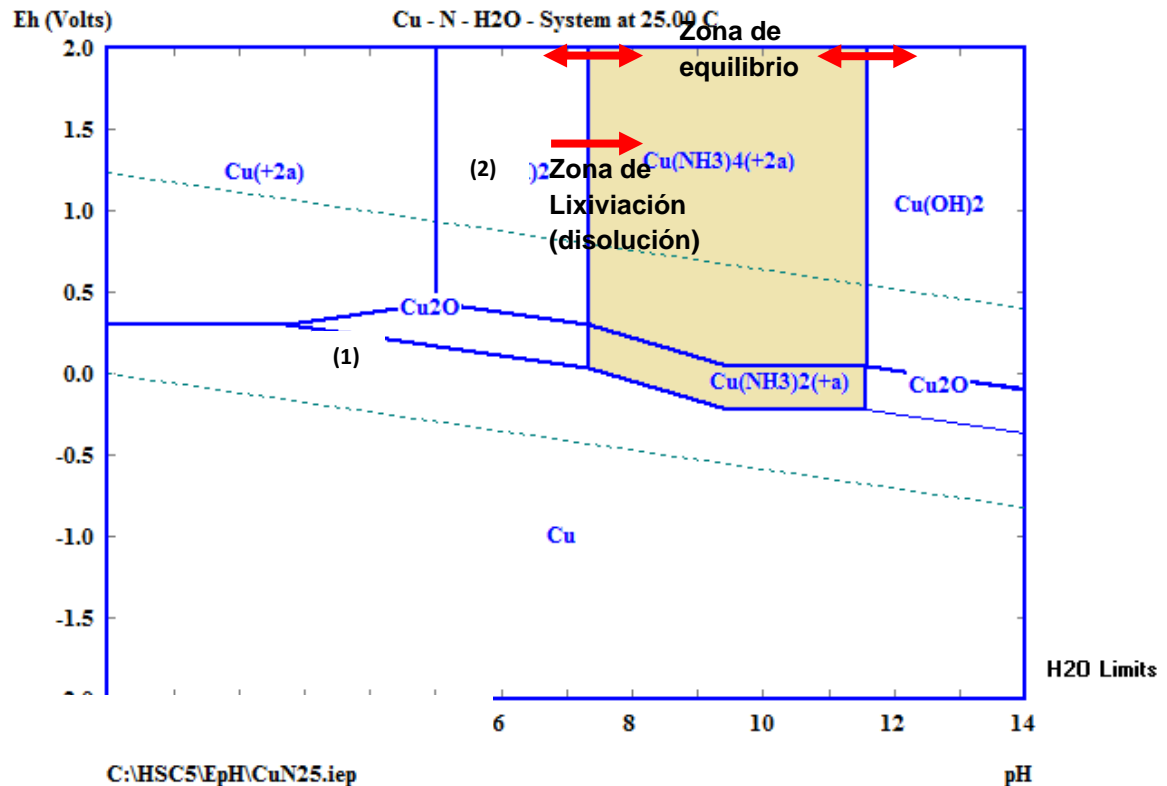
La Figura 20 permitió observar que la extracción de cobre fue sensible al incremento de la concentración de carbonato de amonio, pues ésta disminuyó a medida que la concentración utilizada en el ensayo fue mayor, hecho que no correspondía con los resultados obtenidos en trabajos similares según la bibliografía consultada. Por otra parte la gráfica permitió evidenciar porcentajes de extracción mayores al 100% (cálculos realizados con base en la máxima extracción posible de 212 mg); adicionalmente se pudo observar invariabilidad en el color de cada alícuota tomada para cada intervalo de tiempo en ambos experimentos (Figura 19), suponiendo una posible interferencia tanto en la medición del cobre en solución según la técnica de absorción atómica o algún error de procedimiento en el ensayo de lixiviación por agitación.

**Figura 19** Alícuotas tomadas para el ensayo de lixiviación a 0.3 M



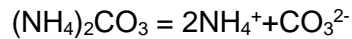
Asegurando tanto la calibración del equipo de absorción atómica para la medición de cobre en solución así como el correcto seguimiento del protocolo del ensayo de lixiviación por agitación y consultando el diagrama de estabilidad potencial-pH (Figura 20), se llegó a concluir preliminarmente que por un lado efectivamente el cobre se estaba movilizándose a solución desde la fase sólida debido al típico color azul opaco del complejo  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$  formado entre el catión metálico  $\text{Cu}^{+2}$  proveniente de la fase oxidada de cobre y el ligando  $\text{NH}_3$ , proveniente de la disolución del carbonato de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , así como que al pH alcanzado en los ensayos ( $>8$ ), era posible establecerse un equilibrio entre el complejo formado y el hidróxido de cobre ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ), generando un re-precipitación del cobre extraído en cada alícuota, razón por la cual la concentración de cobre en solución permanecía casi constante, generando la invariabilidad en el cambio en el color de cada alícuota, para cada instante de tiempo.

**Figura 20** Diagrama de estabilidad Cu-N-H<sub>2</sub>O a 25°C

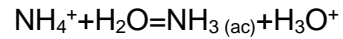


Con base en lo anterior, podría plantearse el posible set de reacciones entre el carbonato de amonio y el hidróxido de cobre en medio acuoso en pH neutros a alcalinos como:

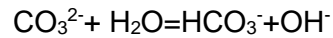
Reacción de disolución del carbonato de amonio:



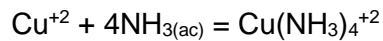
Hidrólisis del ion  $\text{NH}_4^+$



Hidrólisis del ion  $\text{CO}_3^{2-}$

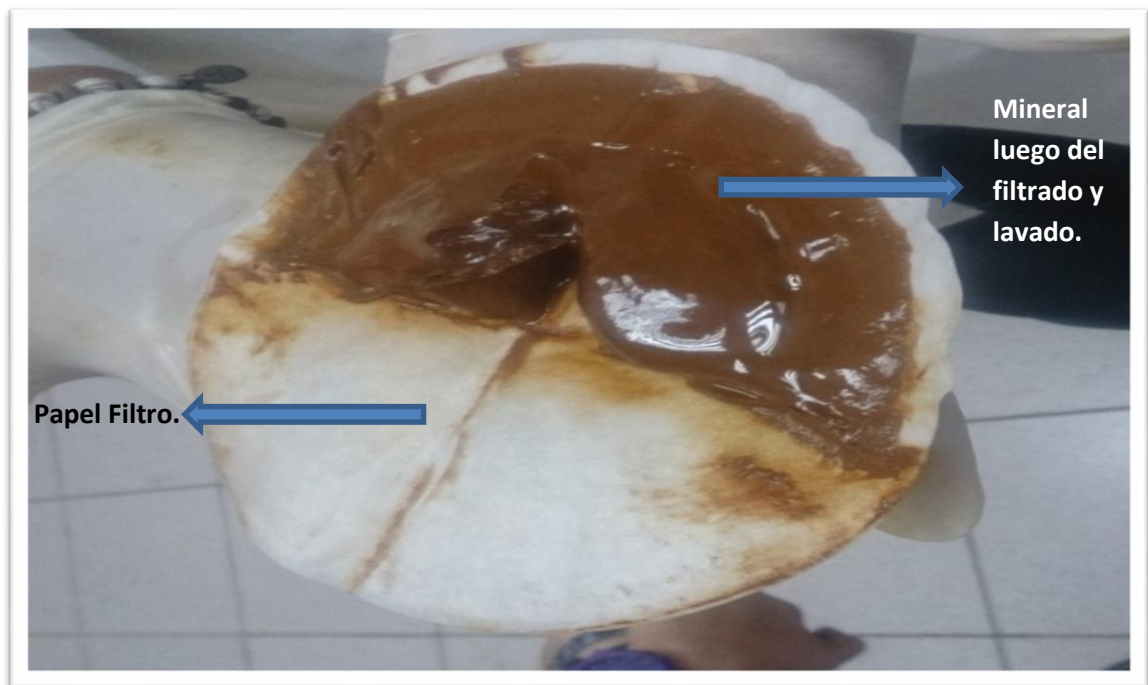


Reacción de acomplejamiento cobre-amoniaco



Para comprobar lo establecido según análisis teórico, se dispuso a realizar una serie de ensayos de lixiviación por agitación para concentraciones de carbonato de amonio de 0.1, 0.5 y 0.7 M, en este caso filtrando la pulpa en cada alícuota (cada 20 minutos) y reemplazando completamente la solución lixivante, con lo cual se aseguraría retirar el cobre movilizado a la fase acuosa y aseguraría la posibilidad de disolver más cobre, evitando la re-precipitación del cobre extraído en la alícuota anterior (rompimiento del equilibrio) (Figura 21); los resultados de los ensayos se presentan en la Tabla 9.

**Figura 21** Mineral retenido en el papel filtro luego del proceso de filtración y lavado.



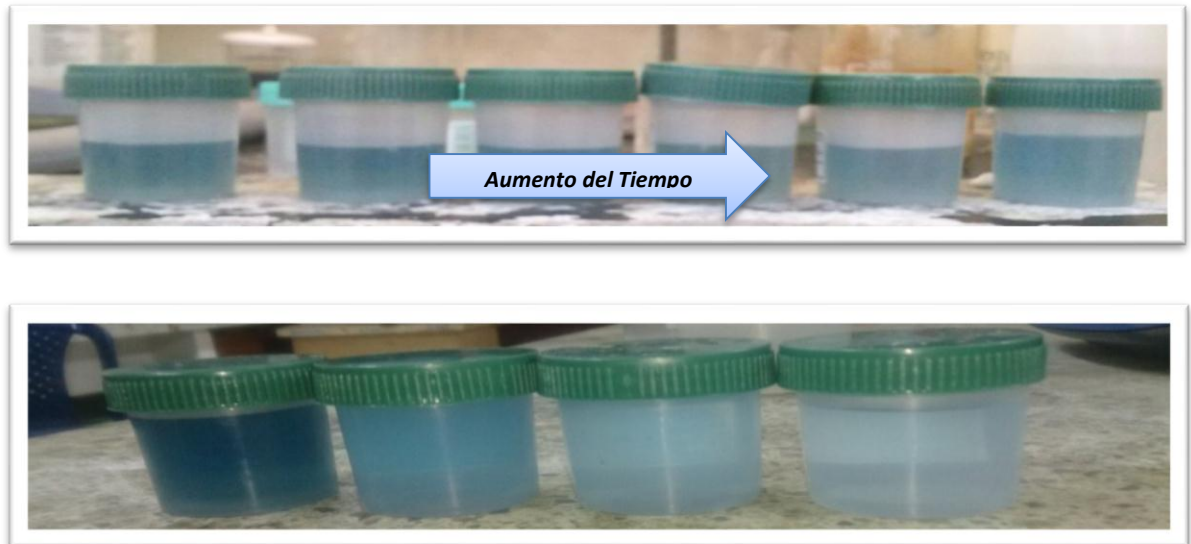
**Tabla 9** Datos obtenidos de lixiviación evaluando la concentración y filtrando la solución.

Con. Solución (M)	Volumen de Alícuota (ml)	Restante volumen (ml)	t (min)	Dilución	Absorb	Con. alícuota (mg/l)	Con. Real (mg/l)	Cobre Extraído Acum. (mg)	% Extra c	pH
	0	0	0	-	-	-	-	-	-	8.69
0.1	20	80	20	100	0.064	1.255	125.5	12.6	6%	8.71
0.1	20	80	40	100		1.218	121.8	24.7	12%	8.69
0.1	20	80	60	100	0.043	0.802	80.2	32.8	15%	8.72
0.1	20	80	80	100	0.030	0.521	52.1	38.0	18%	8.71
0.1	20	80	100	100	0.035	0.633	63.3	44.3	21%	8.69
0.1	20	80	120	100	0.022	0.344	34.4	47.7	23%	8.69
0.5	-	-	0	-	-	-	-	-	-	9.20
0.5	20	80	20	100	0.146	3.039	303.9	30.4	14%	9.28
0.5	20	80	40	100	0.063	1.238	123.8	42.8	20%	9.30
0.5	20	80	60	100	0.039	0.709	70.9	49.9	24%	9.32
0.5	20	80	80	50	0.065	1.283	64.2	56.3	27%	9.35
0.5	20	80	100	50	0.063	1.227	61.4	62.4	30%	9.33
0.5	20	80	120	50	0.038	0.701	35.1	65.9	31%	9.37
0.7	0	0	0	-	-	-	-	-	-	9.65
0.7	20	80	20	100	0.158	3.336	333.6	33.4	16%	9.70
0.7	20	80	40	100	0.062	1.204	120.4	45.4	21%	9.73
0.7	20	80	60	100	0.039	0.683	68.3	52.2	25%	9.70
0.7	20	80	80	50	0.061	1.175	58.8	58.1	27%	9.75
0.7	20	80	100	50	0.052	0.972	48.6	63.0	30%	9.69
0.7	20	80	120	50	0.059	1.137	56.9	68.7	32%	9.72

Las condiciones de los ensayos fueron las mismas que las descritas en la Tabla 7. Los resultados mostraron que la extracción del cobre y el pH de la solución lixivante incrementaron con el aumento de la concentración del  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (Figura 27), siendo más relevante el porcentaje de extracción en la variación en la concentración de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  entre 0.1 a 0.5 [M] (de 23% a 31%) que entre 0.5 a 0.7 [M] (de 31% a 32%). La disolución del cobre en todos los ensayos fue rápida en los primeros 20 minutos, tiempo después la tasa de extracción disminuye (Figura 22).

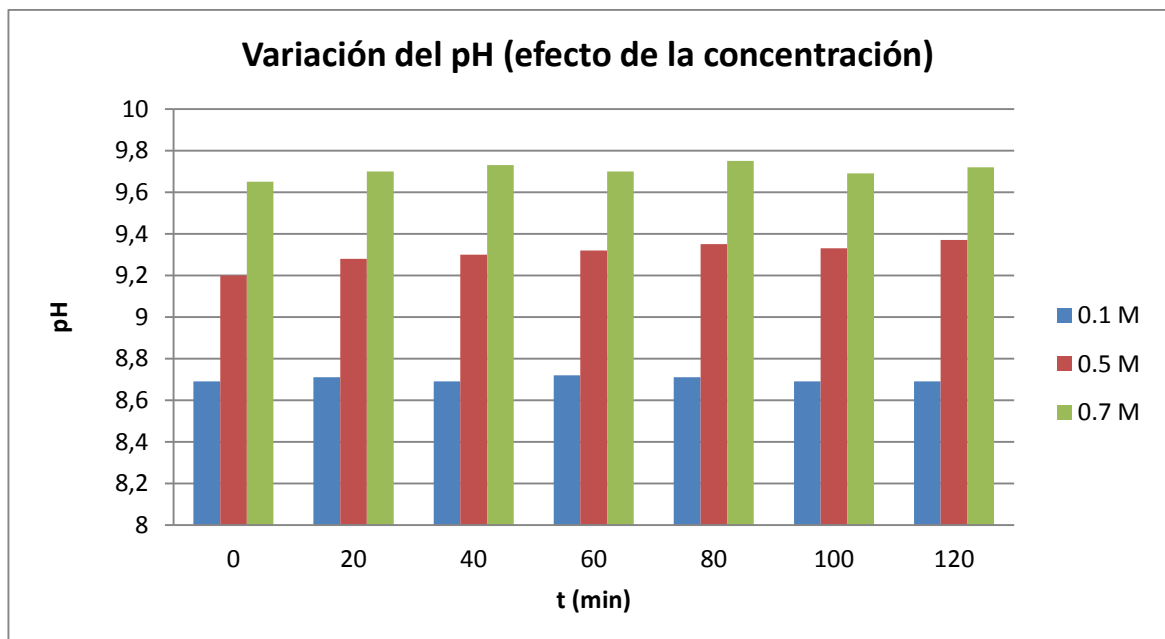
Además se pudo evidenciar visualmente el rompimiento del equilibrio del  $\text{Cu}(\text{OH})_2 / \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$  en todos los ensayos de lixiviación y en cada alícuota (Figura 22).

**Figura 22** Alícuotas tomadas de las pruebas de lixiviación. Imagen superior, sin filtrado; inferior, filtrando la solución.

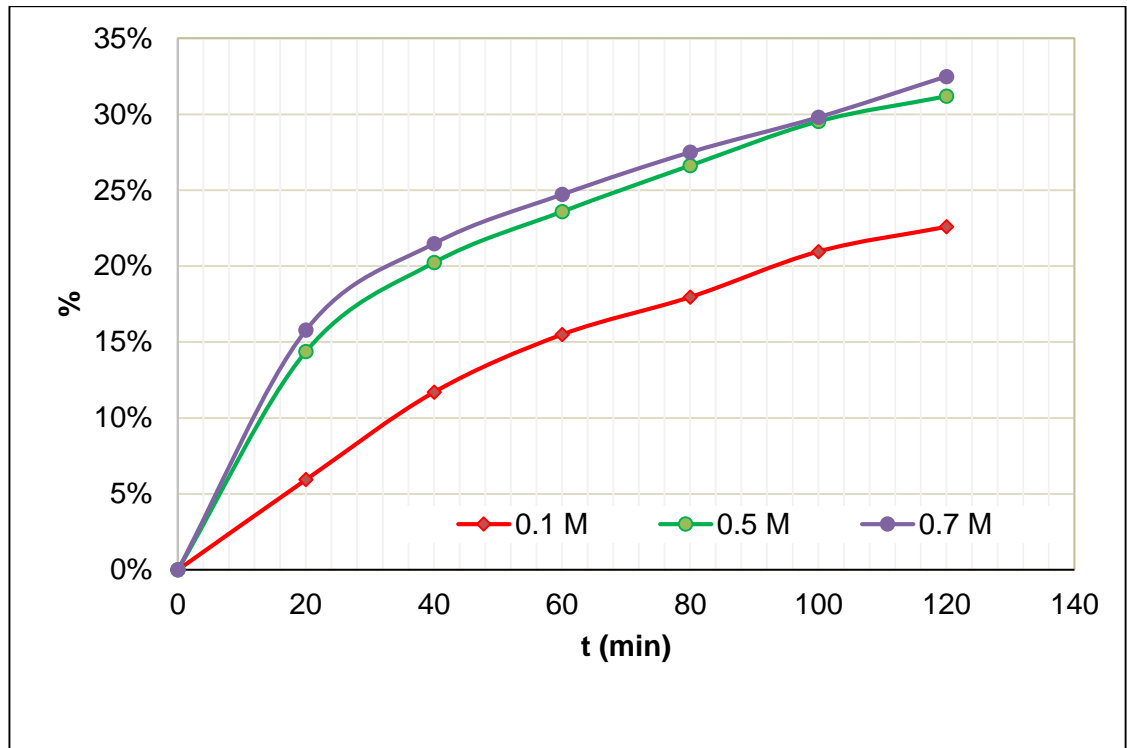


En la figura 23 se verificó el comportamiento del pH al variar la concentración, se observó que el pH en todas las concentraciones empleadas no generó un cambio muy visible y a su vez se mantuvo casi estable en estas concentraciones estudiadas.

**Figura 23** Comportamiento del pH al variar la concentración.



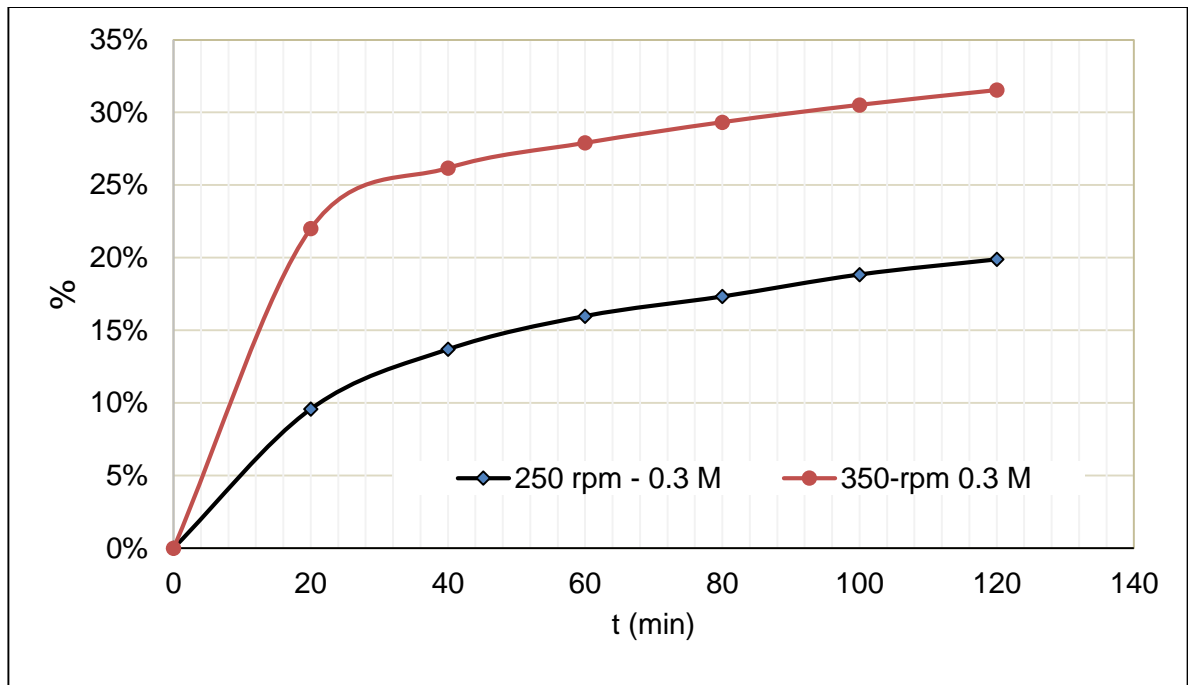
**Figura 24** Porcentaje de recuperación de cobre a diferentes concentraciones.



### 5.2.2 Evaluación del efecto de la velocidad de agitación.

Se estudió la influencia de la velocidad de agitación sobre la disolución de cobre a 250 y 350 [rpm] a 25 °C en una solución de concentración de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  de 0.3 [M]. Como se muestra en la Figura 25, la velocidad de agitación tiene un efecto importante sobre la disolución del cobre, ya que aumenta de 20% a 250 rpm a 32% a 350 rpm. Por lo tanto, es una indicación de que el mecanismo que controla el proceso es la difusión en la capa límite.

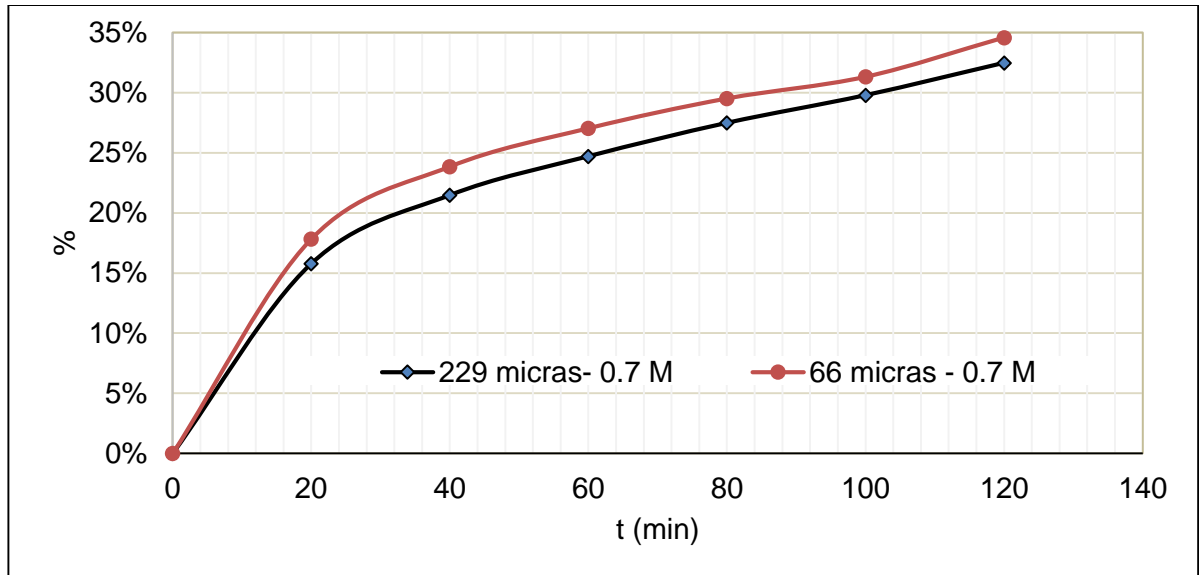
**Figura 25** Porcentaje de recuperación de cobre a diferentes velocidades de agitación.



### 5.2.3 Evaluación del efecto de tamaño de partícula.

El tamaño de partícula en el proceso de lixiviación fue evaluado, modificando la granulometría obtenida en el p80 por un tamaño más fino -66 micras-. En la Figura 26 se muestran los resultados de los ensayos realizados los cuales determinaron que la recuperación no parece aumentar significativamente con la disminución del tamaño de partícula. Se tomaron en cuenta los parámetros ya estudiados (concentración y velocidad de agitación) con el objetivo de lograr un mayor porcentaje de recuperación en cada una de las pruebas.

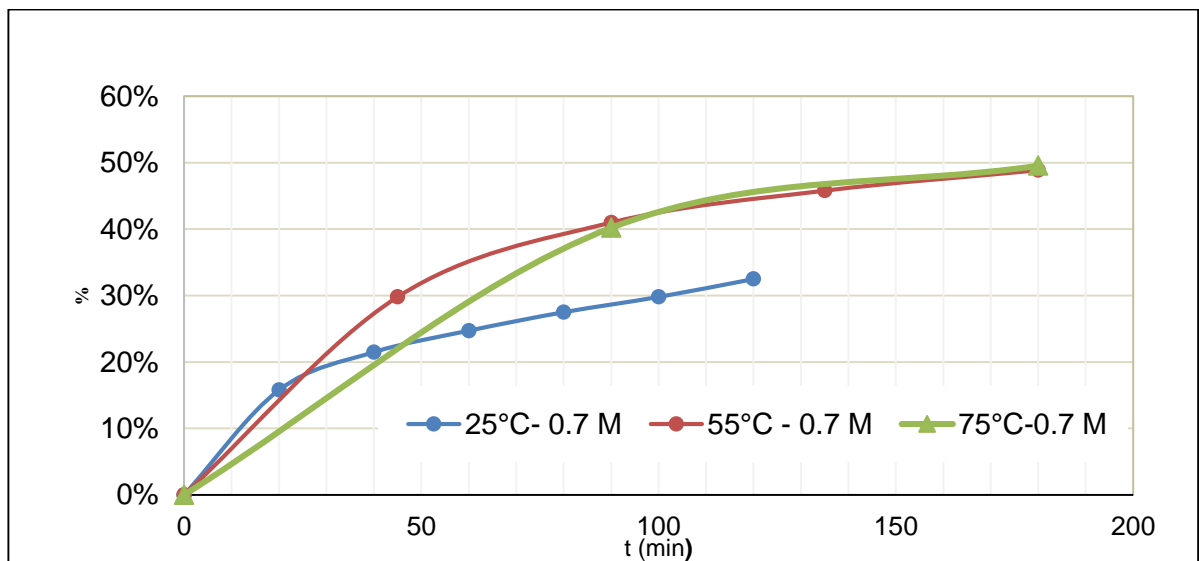
**Figura 26** Porcentaje de recuperación de cobre a diferentes tamaños de partícula.



#### 5.2.4 Evaluación del efecto de la temperatura.

El efecto de la temperatura fue estudiado posicionándose como uno de los factores más influyentes en el proceso. La extracción de cobre incrementa especialmente de 25 a 55 °C (de 32% a 49%); entre 55 y 75 °C, el comportamiento es similar (la extracción estuvo cerca del 50%). (Ver figura 27)

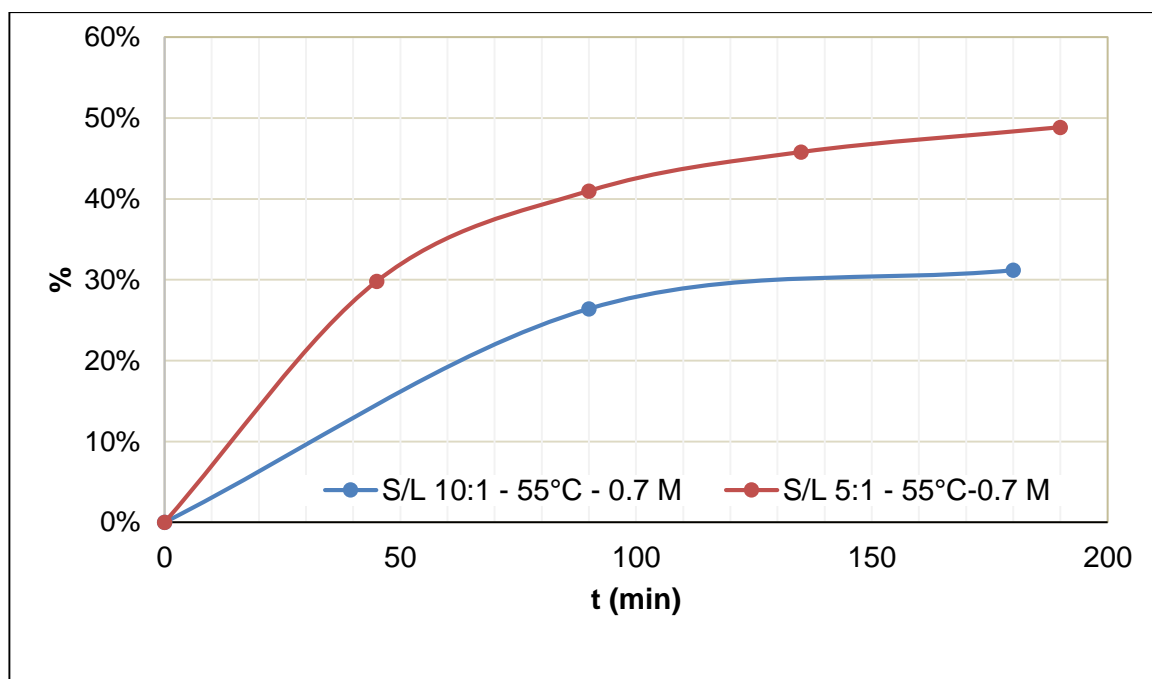
**Figura 27** Porcentaje de recuperación de cobre a diferente temperatura.



### 5.2.5 Evaluación del efecto de relación sólido/líquido.

El efecto de la relación sólido/líquido sobre la disolución de cobre fue evaluado en proporciones 5:1 y 10:1 dejando constante el volumen del líquido y variando únicamente la cantidad de sólido. Fueron tomados en cuenta los parámetros ya evaluados para garantizar el buen accionar del procedimiento. Como se muestra en la Figura 28, la extracción de cobre se incrementó al disminuir la cantidad de sólidos (de 31% con 10:1 a 49% con 5:1); lo cual se debe principalmente a que más cantidad del reactivo (carbonato de amonio) estuvo disponible por unidad de sólido.

**Figura 28** Porcentaje de recuperación de cobre a diferente relación sólido/líquido.



## 5.3 ANÁLISIS CINÉTICO

### 5.3.1 Etapa Controlante

Las reacciones heterogéneas en las cuales un líquido se pone en contacto con un sólido, interactuando mutuamente y transformando el producto suele representarse de muchas maneras, entre ellas la disolución de metales por agentes lixiviantes. A diferencia de las reacciones homogéneas estas reacciones requieren tener presente dos factores claves; la modificación de las expresiones cinéticas dada como respuesta a la transferencia de masa entre las fases, y el esquema de contacto entre las fases reaccionantes, para las reacciones heterogéneas de moléculas sólidas se consideran dos modelos que describen el proceso cinético; el modelo de conversión progresiva (PCM) y modelo del núcleo que se encoge sin reaccionar (SCM).<sup>8</sup>

Para los análisis cinéticos en el presente trabajo, el modelo SCM con difusión a través de la capa de producto y la superficie, fue evaluado. Se pueden presentar dos situaciones determinantes en la etapa controlante; cuando la difusión a través de la superficie es el proceso controlante (10) o cuando el proceso es controlado químicamente por las reacciones correspondientes (11).

Las ecuaciones que describen este proceso son:

$$1 - \left(\frac{2}{3}\right)x - (1-x)^{\frac{2}{3}} = k_d t \quad (10)$$

$$1 - (1-x)^{1/3} = k_r t \quad (11)$$

Donde  $x$  es la fracción de reacción,  $k_d$  y  $k_r$  son constantes expresadas como la pendiente de la línea de tendencia y  $t$  es el tiempo de lixiviación

Al evaluar y graficar los modelos respecto al tiempo, aquel que conste de una línea recta con pendiente  $k$  será la etapa controlante que mejor describe el proceso de lixiviación. Se graficaron los lados izquierdos de cada una de las ecuaciones vs el tiempo; el coeficiente de correlación ( $R^2$ ) fue usado para determinar la relación de los datos cinéticos de cada modelo. Un tercer modelo (12) propuesto por DICKSON and HEAL<sup>9</sup> también fue incluido en los análisis. Los valores de los coeficientes de correlación para los datos obtenidos al evaluar el efecto de la temperatura se muestran en la Tabla 10.

$$\frac{1}{5}(1-x)^{-\frac{5}{3}} - \frac{1}{4}(1-x)^{-\frac{4}{3}} + \frac{1}{20} = kt \quad (12)$$

---

<sup>8</sup> LEVESPIEL, Octave, LIMUSA, Wiley. Ingeniería de las reacciones químicas. Reacciones fluido-partícula sólido: cinética. 3<sup>o</sup> Edición, pag 582.

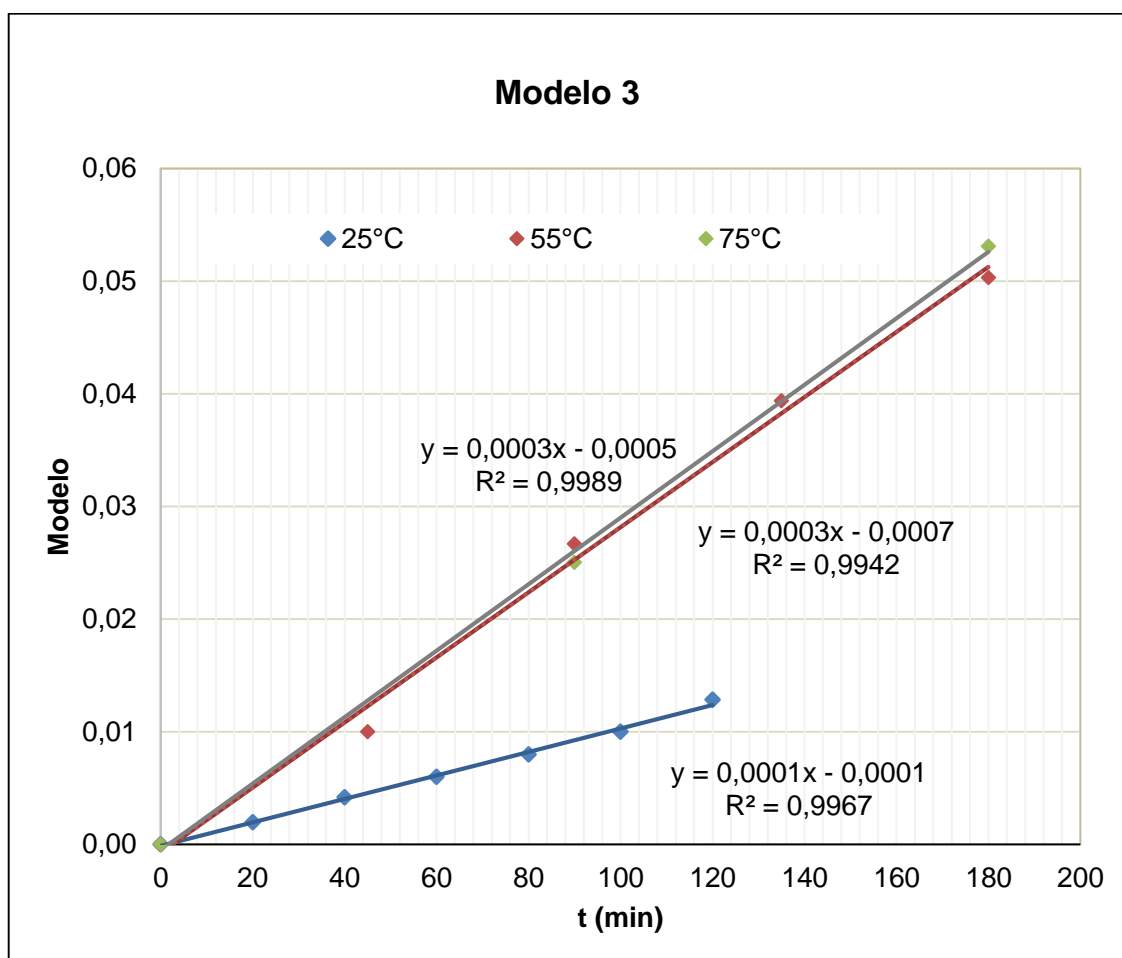
<sup>9</sup> DICKINSON C F, HEAL G R. Thermochemica .Solid-liquid diffusion controlled rate equations [J]. Acta, 1999, 340-341: 89-103 p.

**Tabla 10** Coeficientes de correlación de los tres modelos cinéticos evaluados a diferentes temperaturas.

T (°C)	R <sup>2</sup>		
	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3
25	0.8728	0.9926	0.9970
55	0.8594	0.9685	0.9940
75	0.9098	0.9816	0.9999

Como se puede observar de la Tabla 10, el tercer modelo fue el que mejor se ajustó en todos los experimentos. Por lo tanto, fue seleccionando para describir el proceso de disolución de cobre en solución amoniacal. En la figura 29 se muestra el modelo 3 con respecto al tiempo utilizando las temperaturas de (25, 55, 75) °C junto con sus correlaciones respectivas.

**Figura 29** Diagrama del modelo 3 con respecto al tiempo a diferentes temperaturas.



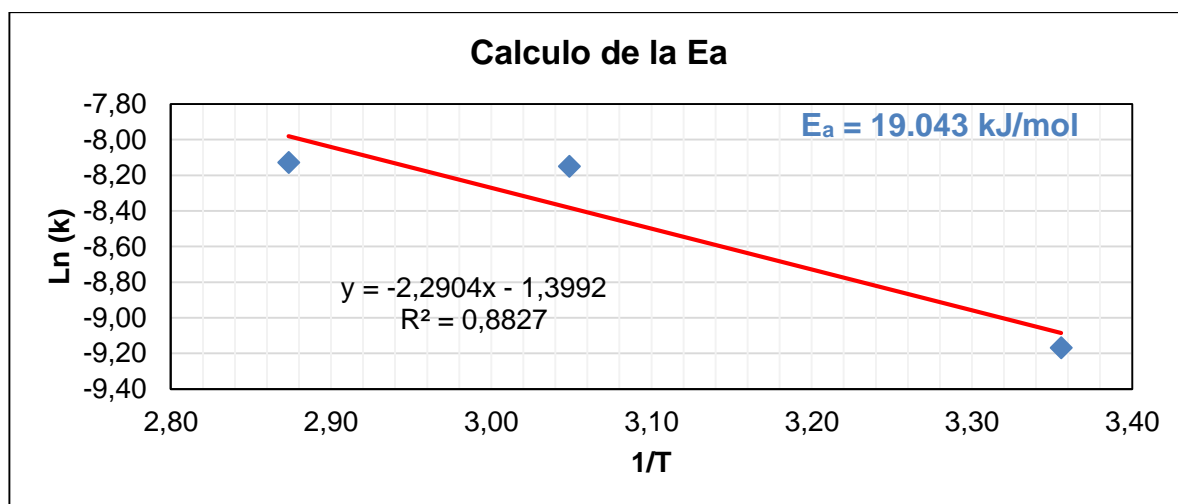
### 5.3.2 Energía de activación

El diagrama de Arrhenius elaborado con los datos adquiridos de la constante  $k$ , los cuales son el equivalente a las pendientes de cada una de las series de la figura anterior, se muestran en la figura 30. La energía de activación ( $E_a$ ) calculada para la disolución del mineral de cobre es descrita por la siguiente ecuación:

$$E_a = m * R \quad (13)$$

Donde  $m$  es la pendiente de la recta y  $R$  es la constante de los gases (8.31434 J/mol·K).

**Figura 30** Diagrama de Arrhenius de la disolución de cobre.



Siendo así, la energía mínima necesaria para iniciar el proceso de dilución de cobre por solución amoniacal es de 19.043 **kJ/mol**, la cual es generada una vez las partículas colisionan entre sí en una orientación correcta.

La energía de activación para un proceso controlado por difusión es diferente de la de un proceso controlado por difusión química. Para los procesos controlados por mecanismos de difusión, la energía de activación está entre 4-12 kJ/mol; para un mecanismo de reacción química es mayor a 40 kJ/mol.<sup>10</sup>

Sin embargo, otros estudios han demostrado los siguientes resultados: la energía de activación en los rangos de 2-5 y 12-26 kJ/mol, está controlada por procesos de difusión, y entre 40-80 kJ/mol para los procesos controlados por reacción química.<sup>11</sup>Babu ha obtenido una energía de activación de 41 kJ/mol para procesos controlados por difusión,<sup>12</sup> y Dehqan

<sup>10</sup> M. Hasani, S.M.J. Koleini and A. Khodadadi, Kinetics of sphalerite leaching by sodium nitrate in sulfuric acid, 2015: 6.

<sup>11</sup> Habashi, F. (1980). Principles of Extractive Metallurgy, second ed., Gordon and Breach Science Publ., New York

<sup>12</sup> Babu, M.N., Sahu, K.K. and Pandey, B.D. (2002). Zinc recovery from sphalerite concentrate by oxidative leaching with ammonium, sodium and potassium persulfates. Hydrometallurgy. 64: 119-129.

las ha obtenido para valores de 49.2 kJ/mol.<sup>13</sup> Adabayo<sup>14</sup> y Arawi<sup>15</sup> han obtenido energías de activación para 28 y 16 kJ/mol respectivamente, para dos procesos controlados por reacción química.

Por consiguiente, la magnitud de la energía de activación no puede determinar el mecanismo de control del proceso; puede ser usado únicamente como guía para determinar los procesos de lixiviación. Hasani<sup>16</sup> concluyó que si la energía de activación es menor a 30 kJ/mol, el proceso no es controlado por reacción química, y es más cercano a ser controlado por difusión.

Además, en los procesos controlados por difusión, hay una cerca correlación entre la velocidad de agitación y la velocidad de reacción causada por la reducción del espesor de la capa de producto. Siendo así, tres factores confirman que el proceso estudiado en éste trabajo está controlado por un mecanismo de difusión: su baja energía de activación (19.043 kJ/mol), la correlación entre la velocidad de agitación y la extracción de cobre y el ajuste del modelo 3 a los datos experimentales.

### 5.3.3 Orden De Reacción

En la siguiente etapa del análisis, el orden de reacción respecto a las concentraciones de carbonato ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), tamaño de partícula, velocidad de agitación y relación solido/líquido fueron determinadas.

**Concentración de carbonato [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>].** Graficando el logaritmo natural de la constante *k* versus el logaritmo de la concentración del reactante se pudo determinar el orden de dependencia del cobre con respecto a éste. La figura 31 muestra la relación de éstos.

---

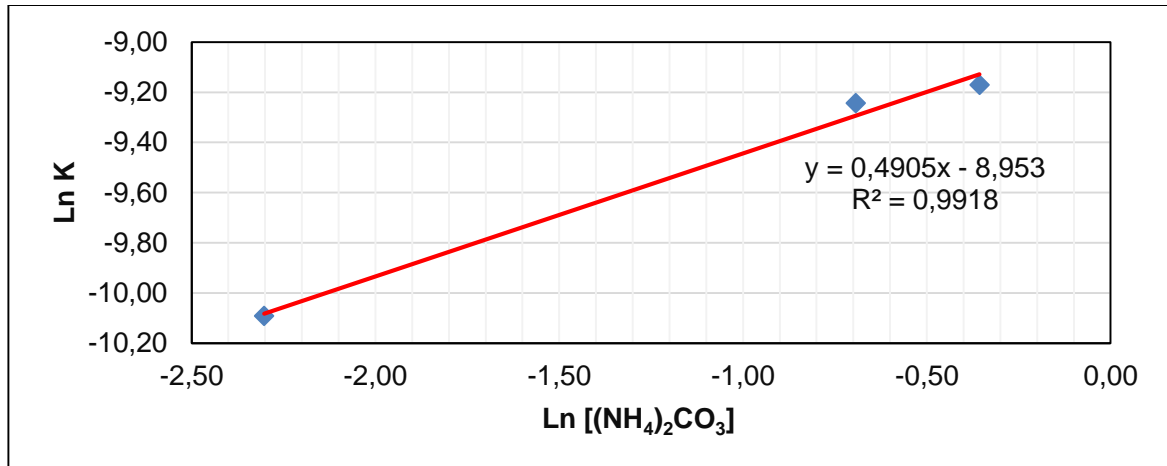
<sup>13</sup> Dehghan, R. and Kolahdoozan, M. (2008). Leaching and kinetic modelling of low-grade calcareous sphalerite in acidic ferric chloride solution, *Hydrometallurgy*. 96: 275-282.

<sup>14</sup> Adebayo, A.O., Ipinmoroti, K.O. and Ajayi, O. (2006). Leaching of Sphalerite with Hydrogen Peroxide and Nitric Acid Solutions. *Minerals & Materials Characterization & Engineering*. 5 (2): 167- 177.

<sup>15</sup> Harvey, J.T., Tai, Y. and Paterson, J.G. (1993). A kinetic investigation into the pressure

<sup>16</sup> M. Hasani, op. cit

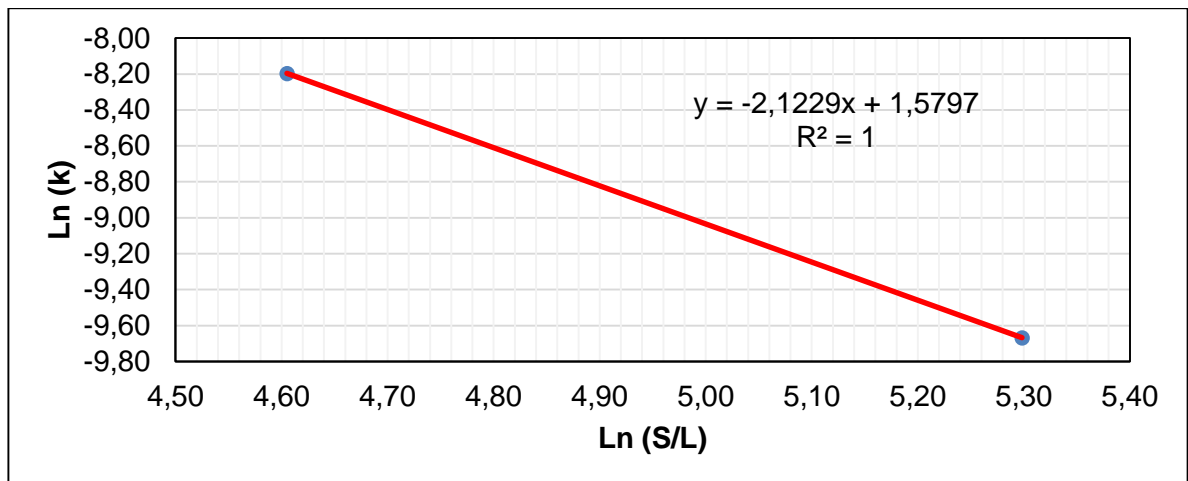
**Figura 31** Determinación del orden de reacción respecto al  $\text{Ln} [(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ .



La pendiente de la línea obtenida delega el orden de reacción respecto a la concentración de carbonato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), y es proporcional a [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>]<sup>0.4905</sup>, con un coeficiente de correlación de 0.9918.

**Proporción sólido/líquido [S/L].** Se graficó el logaritmo natural de la constante  $k$  respecto al logaritmo natural de la relación [S/L] para determinar el orden de reacción, el cual es presentado en la figura 32.

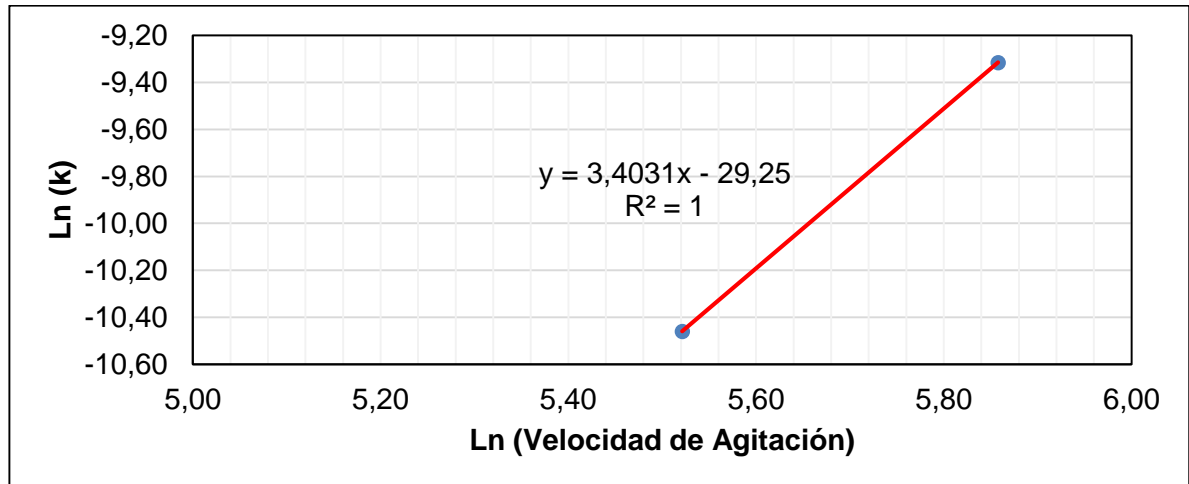
**Figura 32** Determinación del orden de reacción respecto al  $\text{Ln} [S/L]$ .



El orden de reacción de la proporción sólido/líquido fue hallado con un valor de -2.12, y la pendiente de la línea obtenida es proporcional a  $[S/L]^{-2.12}$

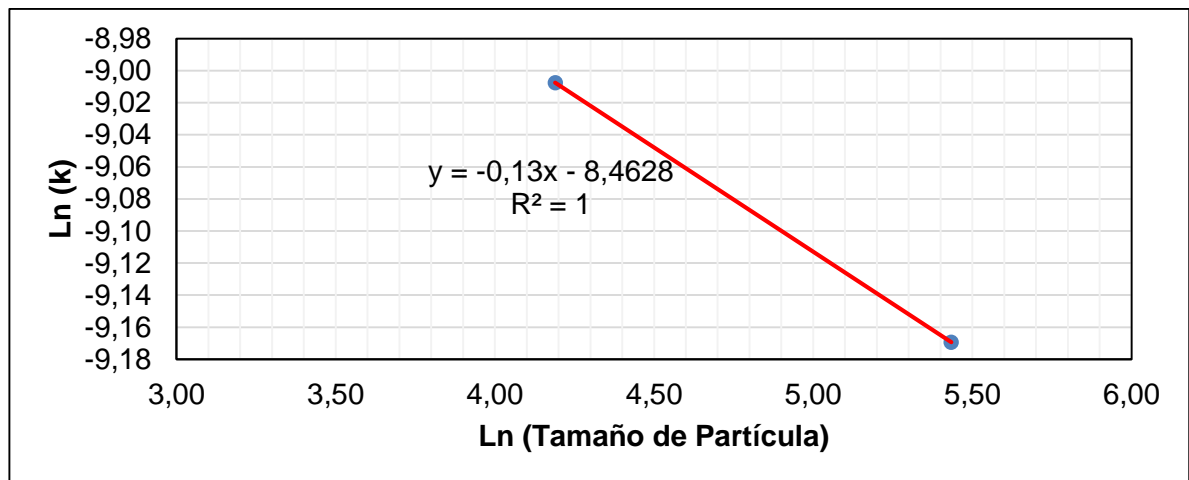
**Velocidad de agitación.** Se graficó el logaritmo natural de la constante  $k$  respecto al logaritmo natural de la velocidad de agitación para determinar el orden de reacción. Fue hallado con un valor de 3.40, y la pendiente de la línea obtenida es proporcional a [Velocidad de agitación]<sup>3.40</sup>. (Ver figura 33)

**Figura 33** Determinación del orden de reacción respecto a la velocidad de agitación.



**Tamaño de partícula.** Se graficó el logaritmo natural de la constante  $k$  respecto al logaritmo natural del tamaño de partícula trabajado (229 y 66 micras). El orden de reacción fue hallado con un valor de -0.130, y la pendiente de la línea obtenida es proporcional a [tamaño de partícula]<sup>-0.130</sup>. (Ver figura 34)

**Figura 34** Determinación del orden de reacción del tamaño de partícula.



## 5.4 ECUACIONES DE VELOCIDAD DE DISOLUCIÓN

Los parámetros de control usados en este proyecto para el desarrollo del modelo cinético fueron la concentración del carbonato de amonio, relación S/L, velocidad de agitación, tamaño de partícula y la temperatura. La constante de velocidad del modelo SCM adaptado, es directamente proporcional a la concentración del líquido reactante y el efecto de los factores implicados en él; el modelo puede ser descrito mediante la ecuación de Arrhenius la cual relaciona ésta constante con los parámetros ya mencionados. A continuación se describe la ecuación cinética propuesta;

$$k = k_0[(NH_4)_2CO_3]^a * \left(\frac{S}{L}\right)^a * p80^a * rpm^a * e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (14)$$

Donde  $k_0$  es constante,  $a$  es el orden de reacción,  $R$  es la constante de los gases,  $T$  la temperatura,  $t$  el tiempo y  $E_a$  es la energía de activación. Reemplazado ésta ecuación en la del modelo adaptado (12), la disolución cinética del mineral de cobre puede ser expresado como:

$$\frac{1}{5}(1-x)^{\frac{-5}{3}} - \frac{1}{4}(1-x)^{\frac{-4}{3}} + \frac{1}{20} = k_0[(NH_4)_2CO_3]^{0.4095} \left(\frac{S}{L}\right)^{-2.12} (P_{80})^{-0.13} (rpm)^{3.40} e^{\frac{-19043}{RT}t} \quad (15)$$

Donde  $x$  es la fracción de recuperación.

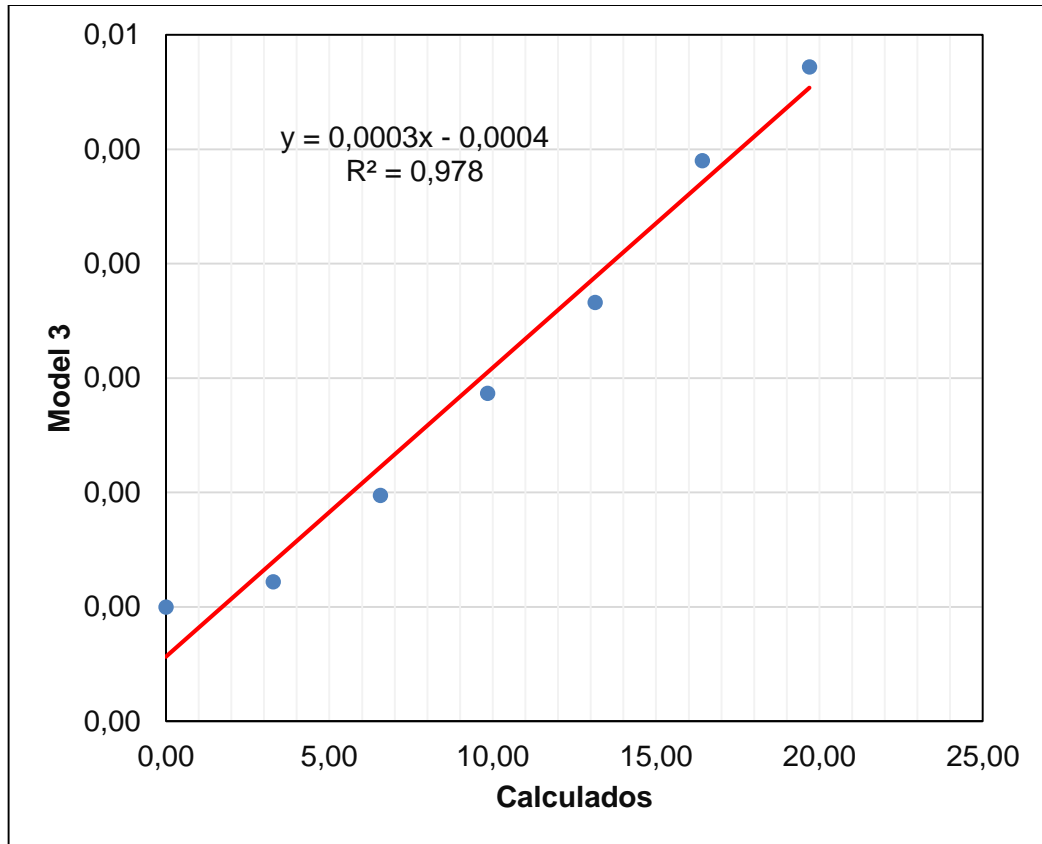
Para obtener el valor de la constante  $k_0$ , se graficaron los valores calculados en las tres diferentes concentraciones de carbonato (0.1, 0.5 y 0.7) por la ecuación del tercer modelo (12) versus los valores calculados en condiciones experimentales de modo que la pendiente obtenida fue igual a  $k_0=0.0003$ .

**Tabla 11** Determinación de valores para el cálculo de la constante  $k_0$ .  $1/5(1-x)^{(-5)/3}-1/4(1-x)^{(-4)/3}+1/20$  vs  $[(NH_4)_2CO_3]^{(0.4095)} (S/L)^{(-2.12)} (P_{80})^{(-0.13)} (rpm)^{(3.40)} e^{(-19043)/RT} t$

Calculo del K0						
	0.1		0.5		0.7	
Tiempo (min)	Exp Cinetica	Modelos 3	Exp Cinetica	Modelos 3	Exp Cinetica	Modelos 3
0	0	0	0	0	0	0
20	3.28259401	0.00022142	7.0249E-05	0.0015664	0.00057037	0.00195085
40	6.56518802	0.00097546	0.00030947	0.00357314	0.00130108	0.00415412
60	9.84778203	0.00186738	0.00059245	0.00528953	0.00192607	0.00597757
80	13.130376	0.00266126	0.00084431	0.00730383	0.00265953	0.00797247
100	16.41297	0.00390135	0.00123774	0.00973326	0.00354416	0.00998086
120	19.6955641	0.00472251	0.00149826	0.01138289	0.00414483	0.01282115

En la figura 35 se puede observar cómo fueron calculados los valores de  $k_0$  a partir del modelo 3 en donde se busca la correlación y aproximación de los valores para poder llegar a definir la ecuación.

Figura 35 Cálculo de los valores k0.

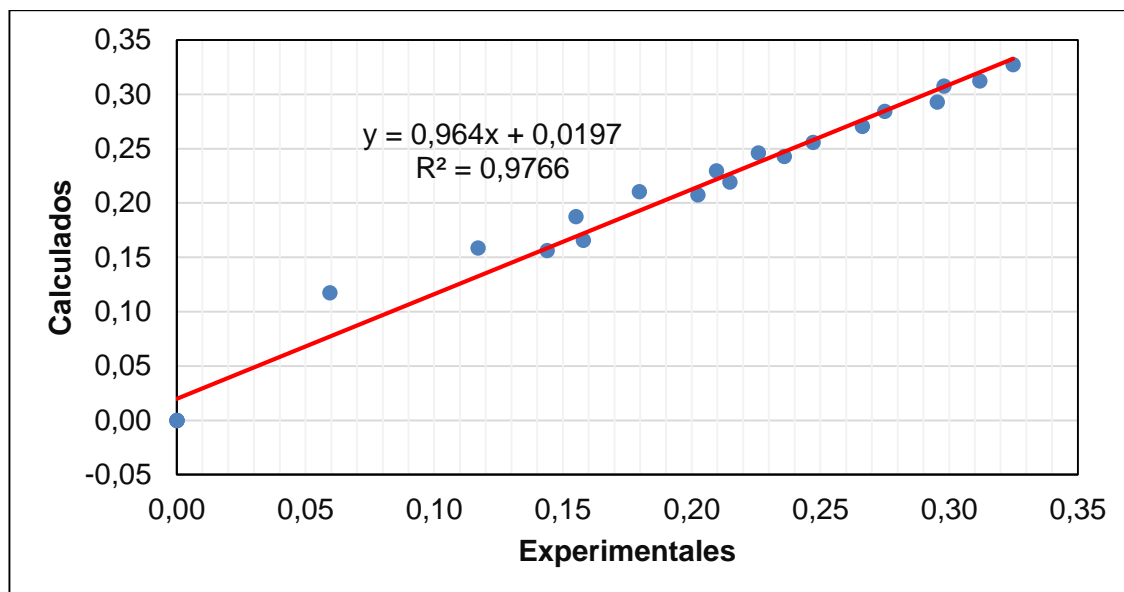


Así, la expresión puede ser definida como:

$$\frac{1}{5(1-x)^{-5}} - \frac{1}{4(1-x)^{-4}} + \frac{1}{20} = 3 \times 10^{-4} [(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]^{0.4095} \left(\frac{S}{L}\right)^{-2.12} (P_{80})^{-0.13} (\text{rpm})^{3.40} e^{\frac{-19043}{RT}t} \quad 16)$$

Las velocidades de extracción obtenidas bajo condiciones experimentales y las calculadas por la expresión lograda fueron comparadas, mostrando correlación entre ambos (Ver figura 36). Los cálculos fueron realizados usando la herramienta Solver-Ms Excel, el cual evalúa mediante métodos iterativos la obtención de las raíces objetivo bajo el mismo procedimiento de cálculo.

**Figura 36** Comparación de los datos experimentales versus los datos calculados.



Como alternativa para obtener una segunda expresión con fundamento estadístico para predecir el comportamiento de disolución del cobre presente en el residuo, fue usado el módulo dinámico del software comercial METSIM® (Demo-versión 2015.02) el cual es útil para graficar los datos experimentales mediante un algoritmo matemático patentado.

La ecuación objetivo de METSIM® se ajusta a la siguiente expresión:

$$\%Rec = A1 * 1 - (1 - R1)^t + A2 * 1 - (1 - R2)^t + A3 * 1 - (1 - R3)^t \quad (17)$$

Donde A1 es la fracción en peso de cobre liberado, A2 es la fracción en peso de cobre no liberado, A3 es la fracción en peso de cobre no soluble, R1 es la fracción/tasa de cobre liberado y R2 es la fracción/tasa del cobre no liberado.

La tabla 12 muestra los valores calculados por METSIM® para los datos experimentales donde la concentración del carbonato fue variable.

**Tabla 12** Valores para A y R calculados por METSIM®.

$[(NH_4)_2CO_3]$	A1 (%)	A2 (%)	R1 (%/min)	R2 (%/min)
0.1	0.295	0	0.012	0
0.5	0.117	0.318	0.085	0.008
0.7	0.137	0.339	0.095	0.006

Siendo así, la expresión polinómica puede ser expresada como:

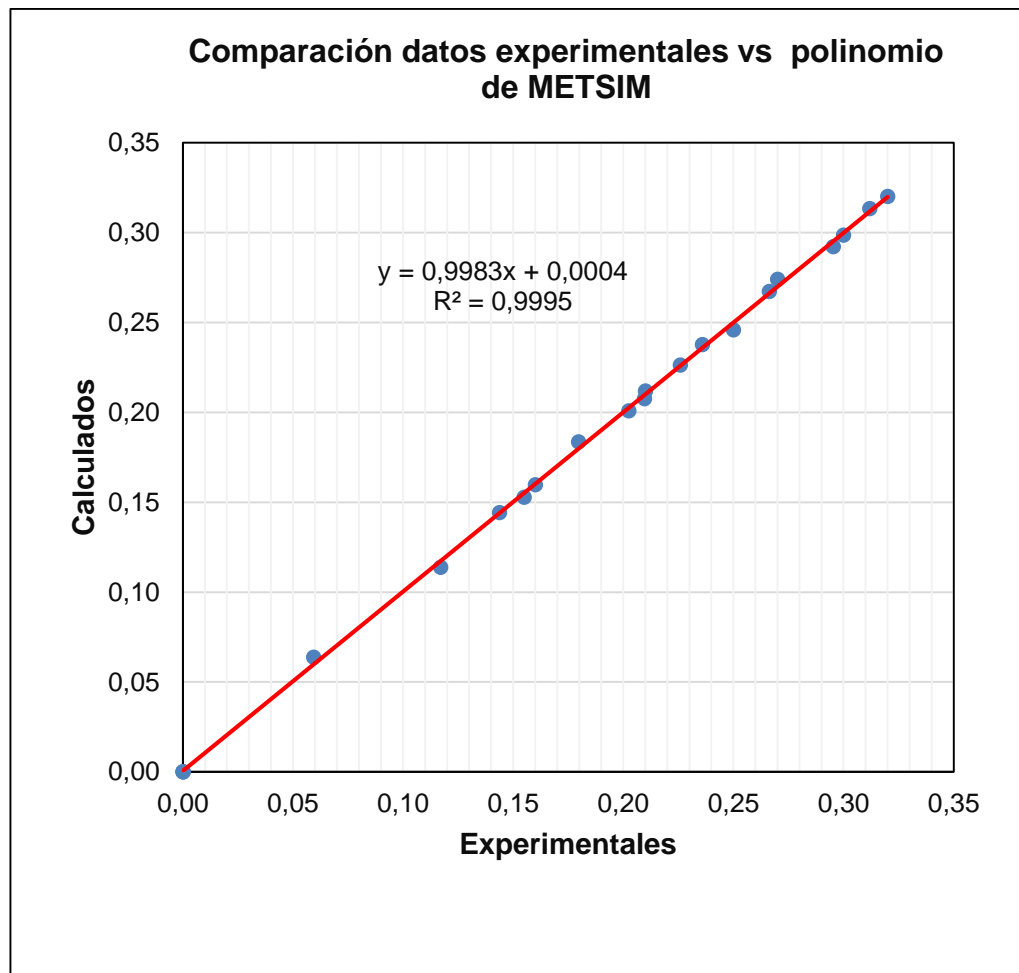
$$x_{0.1M} = 0.295 * (1 - (0.988)^t) \quad (18)$$

$$x_{0.5M} = 0.117 * 1 - (0.915)^t + 0.318 * 1 - (0.992)^t \quad (19)$$

$$x_{0.7M} = 0.137 * 1 - (0.905)^t + 0.339 * 1 - (0.994)^t \quad (20)$$

Comparando los valores calculados por la extracción del cobre, contra los datos experimentales se observa que la expresión polinómico estimada por METSIM® correlaciona muy bien para cada arreglo de datos. (Ver figura 37)

**Figura 37** Comparación datos experimentales vs polinomio de METSIM®.



## 6. CONCLUSIONES

La caracterización fisicoquímica elemental (ICP) permitió establecer la ley de cabeza de cobre con promedio de (1.06% Cu); por otro lado se evidenció que elementos como cianuro, mercurio o cromo no están presentes en el material, como sí lo están el hierro (13.8%), aluminio (12.8%), zinc (0.5%) y calcio (7%). La humedad (77%) y pH (8.6) fueron exhibidas corroborando la gran cantidad de agua retenida y la alcalinidad según el ensayo de pH-pasta. El análisis mineralógico llevado a cabo indicó que las fases cristalinas presentes fueron calcita (5.7%), cuarzo (0.8%), brucita (1.4%), illita (3.5%) y sulfuro de potasio (0.1%), asociadas a los reactivos empleados en el proceso de neutralización industrial. Por otra parte, los metales disueltos se precipitaron como fases amorfas (87.8%). El análisis de cobre secuencial determinó la posible asociación mineral del cobre con una especie oxidada, debido a que aproximadamente el (85.7%) de cobre fue disuelto usando ácido sulfúrico al 5%.

La aplicación de la técnica de extracción selectiva de cobre se evaluó mediante la realización de pruebas de lixiviación por agitación magnética, obteniendo como parámetros favorables: carbonato de amonio en solución como reactivo con una concentración de 0.7 M  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , relación sólido/líquido: 5:1; velocidad de agitación: 350 rpm; temperatura: 55 ° C; tamaño de partícula: 66  $\mu\text{m}$ . Alcanzado así un 50% de cobre extraído de manera selectiva en un periodo de 180 minutos.

La disolución cinética de cobre en condiciones básicas-amoniacaes fue estudiada mediante el modelo de núcleo que se encoge sin reaccionar (SCM). Una variante de dicho modelo propuesto por DICKNSON and HEAL se ajustó de manera favorable para describir la disolución de cobre, expresada mediante la ecuación (16), tomando como parámetros influyentes la concentración de carbonato de amonio, temperatura, velocidad de agitación y relación sólido/líquido. De igual manera, la energía de activación fue calculada con un valor de 19.043 kJ/mol, deduciendo que el proceso es controlado por la difusión del reactivo a través del mineral, debido a la correlación entre la velocidad de agitación y la extracción de cobre sumado al ajuste del modelo a los datos experimentales.

Los datos cinéticos evaluados por el modelo del núcleo que se encoge sin reaccionar (SCM) y los analizados mediante el software comercial METSIM® (Demo-versión 2015.02), se ajustaron de manera significativa para cada arreglo de datos, ratificando la precisión del modelo cinético obtenido mediante la variante de DICKNSON and HEAL y la ecuación de Arrhenius expresada según la ecuación (14); estableciendo así una expresión razonable la cual describa el proceso de disolución de cobre contenido en un mineral secundario por medio básico-amoniacal.

La evaluación de la cinética de cobre y la técnica de lixiviación por agitación magnética, fueron estudiadas de manera fisicoquímica con éxito, como se demostró con los resultados en los ensayos realizados. Por tal motivo este mineral secundario puede ser usado en la extracción de cobre y abre la posibilidad de un aprovechamiento a nivel industrial; ya que se generarían beneficios a partir de un residuo sin uso favorable. Así mismo la empresa prestadora del servicio ratifica su compromiso ambiental, contribuyendo al desarrollo de empleo y el progreso de la región.

## 7. RECOMENDACIONES

Es recomendable realizarle al mineral secundario una Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con el fin de verificar la asociación mineralógica del cobre.

Realizar nuevos proyectos de investigación usando otras soluciones alcalinas, las cuales permitan hacer una comparación pertinente que establezca cual solución se adecua mejor al proceso de extracción de cobre.

Encaminar investigaciones de estabilización de los residuos obtenidos luego de la extracción selectiva de cobre

Incluir investigaciones futuras en las que se estudie la disolución cinética de otro metal de interés de manera selectiva.

Para una futura extracción selectiva de cobre a nivel industrial, se recomienda el control del pH, de igual manera el uso de una bomba de vacío para hacer que el proceso sea más rápido y eficiente.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

**ASTM.** American Section of the International Association for Testing Materials .Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils. ASTM D422-63(2007)

**BARRIOS, J.** (2009), "ASPECTOS GENERALES DEL MANEJO DE LODOS". {En Línea}. {16 de diciembre de 2014} disponible en: <http://academiadeingenieriademexico.mx/archivos/talleres/aprovechamiento-lodos/Aspectos%20Generales%20del%20Manejo%20de%20Lodos.pdf>

**BECKEL, J.** (2000), "EL PROCESO HIDROMETALURGICO DE LIXIVIACIÓN EN PILAS Y EL DESARROLLO DE LA MINERÍA CUPRÍFERA EN CHILE". {En Línea}. {16 de diciembre de 2014} disponible en: [http://repositorio.cepal.org/bitstream/handle/11362/4453/S00050422\\_es.pdf?sequence=1](http://repositorio.cepal.org/bitstream/handle/11362/4453/S00050422_es.pdf?sequence=1)

**BINGOL,D, CANBAZOGLU, M, SAYDOGAN.** (2004), "Dissolution kinetics of malachite in ammonia/ammonium carbonate leaching" . {En línea}. {14 diciembre de 2014} disponible en: [https://www.researchgate.net/publication/229233363\\_Dissolution\\_Kinetics\\_of\\_Malachite\\_in\\_AmmoniaAmmonium\\_Carbonate\\_Leaching](https://www.researchgate.net/publication/229233363_Dissolution_Kinetics_of_Malachite_in_AmmoniaAmmonium_Carbonate_Leaching)

**CARRANZA, E.** (2010) "*Reutilización de aguas y lodos residuales*". {En línea}. {15 de diciembre de 2014}, disponible en: <http://www.bvsde.ops-oms.org/bvsaar/e/fulltext/gestion/lodos.pdf>

**CHIPANAHUANCCO, F.** PROCESAMIENTO DE MINERALES AURÍFEROS EN LA MINERIA ARTESANAL. Lima: 2008. Informe técnico.

**CODELCO.** (2012), "LIXIVIACIÓN". {En Línea}. {12 de diciembre de 2014} disponible en: [https://www.codelcoeduca.cl/procesos\\_productivos/tecnicos\\_lixivacion\\_lixivacion.asp](https://www.codelcoeduca.cl/procesos_productivos/tecnicos_lixivacion_lixivacion.asp)

**COMPLUTENSE.** (2009), "CENTRO DE LA INVESTIGACION/ DIFRACCION DE RAYOS X". {En Línea}. {10 de enero de 2015} disponible en: <http://www.ucm.es/tecnicasgeologicas/difraccion-de-rayos-x-drx>

**DEMERS, I , BOUDA,M , MBONIMPA,M , BENZAAZOUA,M , BOIS,D , GAGNON,M.**(2014), "Valorisation of acid mine drainage treatment sludge as remediation component to control acid generation from mine wastes, part 1: Material characterization and laboratory kinetic testing" . {En línea}. {16 diciembre de 2014} disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687514003550>

**DEMERS, I , BOUDA,M , MBONIMPA,M , BENZAAZOUA,M , BOIS,D , GAGNON,M.** (2014), "Valorisation of acid mine drainage treatment sludge as remediation component to control acid generation from mine wastes, part 2: Field experimentation" . {En línea}. {16

diciembre de 2014} disponible en:  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687514003550>

**DICKINSON C F, HEAL G R.** Thermochemical .Solid-liquid diffusion controlled rate equations [J]. Acta, 1999, 340–341:p 89–103 .

**ECURED.** (2010),”LIXIVIACION”. {En Línea}. {14 de diciembre de 2014} disponible en:  
<http://www.ecured.cu/index.php/Lixiviaci%C3%B3n>

**HERBERT J.** Introducción Al Drenaje Acido De Explotaciones Mineras. Trabajo de grado .Madrid.: Universidad Politécnica De Madrid, Escuela Técnica Superior De Ingenieros De Minas, 2009.80 p.

**HERRERA S. , HIROYUKI U , TOSHIFUMI I , KUNIOMI A , YUSUKE O , FUMISHIGE I , SATOSHI K.** (2007)“Acid mine drainage treatment through a two-step neutralization ferrite-formation process in northern Japan:physical and chemical characterization of the sludge” {En línea}. {17 de diciembre de 2014}, disponible en:  
<https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-48a2dcb7-32e5-3501-aa39-6db2364750bc>

**HERRERA S. , HIROYUKI U , TOSHIFUMI I , KUNIOMI A , YUSUKE O , FUMISHIGE I , SATOSHI K.** (2006)“ Ferrite process of precipitate for acid mine drainage remediation in Central Hokkaido. In: Proceedings of the Mining and Materials Processing Institute of Japan Fall Meeting, Fukuoka, September, PY-30.” {En línea}. {17 de diciembre de 2014}, disponible en: <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-48a2dcb7-32e5-3501-aa39-6db2364750bc>

**IOANNA Giannopoulou, DIMITRIOS Panias, IOANNIS Paspaliaris.** (2002), “Electrochemical Recovery of Copper from Spent Alkaline Etching Solutions”, {En Línea}. {11 de enero de 2015} disponible en:  
[https://www.researchgate.net/publication/234107535\\_Electrochemical\\_Recovery\\_of\\_Copper\\_from\\_Spent\\_Alkaline\\_Etching\\_Solutions](https://www.researchgate.net/publication/234107535_Electrochemical_Recovery_of_Copper_from_Spent_Alkaline_Etching_Solutions)

**KONISHI, Hirokazu.** “Selective Separation and Recovery of Copper from Iron and Copper Mixed Waste by Ammonia Solution”, {En Línea}. {19 de diciembre de 2014} disponible en:  
[http://www.jfe-21st-cf.or.jp/jpn/hokoku\\_pdf\\_2009/08.pdf](http://www.jfe-21st-cf.or.jp/jpn/hokoku_pdf_2009/08.pdf)

**LEVESPIEL, O.** Ingeniería de las reacciones químicas. Reacciones fluido-partícula sólido: cinética. 3º Edición. (2004), p 572-582.

**LIU Zhi – xiong, YIN Zhou-Lan, HU Hui-ping, CHEN Qi-yuan.** (2011), “Leaching kinetics of low-grade copper ore containing calcium-magnesium carbonate in ammonia ammonium sulfate solution with persulfate”, {En Línea}. {19 de diciembre de 2014} disponible en:  
<http://www.ysxbcn.com/down/upfile/soft/20121129/34-p2822.pdf>

**OCAMPO-PEREZ, LEYVA-RAMOS, FLOREZ-FLOREZ-CANO, PADILLA-ORTEGA,** “Aplicación de modelos difusionales y modelos cinéticos en la interpretación de las cinéticas de adsorción de piridina sobre carbón activado granular”. Mexico, (2013). Trabajo de investigación (centro de investigación y estudios de posgrado), facultad de ciencias químicas, Universidad Autónoma San Luis Potosí.

**PEÑA, Javier. PÉREZ, William.** Manejo De Drenaje Acido De Mina. Bucaramanga, 2009. Trabajo de grado (Ing. químico) .Universidad Industrial De Santander, Facultad De Ingeniería Fisicoquímicas, Escuela De Ingeniería Química.

**QING WU, YANRUI CUI, QILU LI, JIANHUI SUN.** (2014),” Effective removal of heavy metals from industrial sludge with the aid of a biodegradable chelating ligand GLDA” {En línea}. {17 diciembre de 2014} disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389414008486>

**SALAZAR, C.** (2009), “ANEXO 1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (tomado de RADAR DE SUBSUELO. EVALUACIÓN PARA APLICACIONES EN ARQUEOLOGÍA Y EN PATRIMONIO HISTÓRICO-ARTÍSTICO)”. {En Línea}. {8 de enero de 2015} disponible en: <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6216/28anexo1.PDF;jsessionid=121C8CA697C1931766167516CA8320F2.tdx1?sequence=28>

**SARMIENTO, A. NIETO, J. OLÍAS, M. RUIZ, C.** (2010). “LA CONTAMINACIÓN MINERA DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL”. {En Línea}. {18 de diciembre de 2014} disponible en: <http://www.life-etad.com/index.php/es/drenajes-acidos-de-minas-amd>

**THE NIST REFERENCE ON CONSTANTS,** “Units, and Uncertainty”. {En línea} {15 de febrero de 2016} disponible en: (<http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?r>) Wikipedia, “Gas constant”. {En línea} {15 de febrero de 2016} disponible en: ([http://en.wikipedia.org/wiki/Gas\\_constant](http://en.wikipedia.org/wiki/Gas_constant))

**TAO CHEN, BO YAN, CHANG LEI, XIANMING XIAO.** (2014), “Pollution control and metal resource recovery for acid mine drainage” {En línea} {15 de diciembre de 2014} disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X14001066>

**UNED.** (2012), “ESPECTOMETRÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X”. {En Línea}. {11 de enero de 2015} disponible en: [http://imaisd.usc.es/riaidt/raiosx/formularios/UNED\\_Curso\\_Fluorescencia.pdf](http://imaisd.usc.es/riaidt/raiosx/formularios/UNED_Curso_Fluorescencia.pdf)

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.** (2007), “ANÁLISIS ELEMENTAL Y TÉRMICO”. {En Línea}. {17 de diciembre de 2014} disponible en: [http://www.quimica.unam.mx/cont\\_espe2.php?id\\_rubrique=83&id\\_article=298&color=E6AD04&rub2=255](http://www.quimica.unam.mx/cont_espe2.php?id_rubrique=83&id_article=298&color=E6AD04&rub2=255)

**UNIVERSIDAD DE ALICANTE.** (2010), "SERVICIOS TECNICOS DE INVESTIGACION/ANALISIS ELEMENTAL". {En Línea}. {7 de enero de 2015} disponible en:<http://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/analisis-elemental.html>

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO.** (2007), "FLUORESCENCIA DE RAYOS X". {En Línea}. {10 de enero de 2015} disponible en: <http://xml.ier.unam.mx/xml/ms/fluorescencia.xml>

**UNIVERSIDAD CATOLICA DE VALPARAISO.** (2007), "DETERMINACION DEL CONTENIDO DE HUMEDAD", {En Línea}. {11 de enero de 2015} disponible en: [http://icc.ucv.cl/geotecnia/03\\_docencia/02\\_laboratorio/manual\\_laboratorio/humedad.pdf](http://icc.ucv.cl/geotecnia/03_docencia/02_laboratorio/manual_laboratorio/humedad.pdf)

**VAQUERO.M.**(2014), "Energía de activación y orientación". {En línea}. {17 diciembre, 2015}. Disponible en: ([www.deciencias.net/proyectos/4particulares/quimica/reacciones/energia.htm](http://www.deciencias.net/proyectos/4particulares/quimica/reacciones/energia.htm))

**XXVIII Congreso Interamericano De Ingeniería Sanitaria Y Ambiental: Tratamiento Acido De Lodos Residuales Fisicoquímicos Para Reducir El Contenido De Microorganismos,** (27-31, 10,2002: Cancún México)

**YU-CHUNG, K, I-HSIEN, L, JIA-MING, C.** (2010), "Heavy metal extraction from PCB wastewater treatment sludge by sulfuric acid". {En línea}. {14 diciembre de 2014} disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410000130>

**YAO - JEN TUA, CHIEN - KUEI CHANG, CHEN - FENG YOU, JIE - CHUNG LOU.** (2010), "Recycling of Cu powder from industrial sludge by combined acid leaching chemical exchange and ferrite process". En línea}. {14 diciembre de 2014} disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410007090>

## ANEXOS

### Anexo A. Certificado de análisis carbonato de amonio.

19-8-2015

<http://pub.panreac.com/coa/131119-0000527538es.htm>



#### CERTIFICADO DE ANALISIS

CODIGO: **131119**

LOTE: **0000527538**

PRODUCTO: **Amonio Carbonato (Reag. Ph. Eur.) para análisis, ACS**

FECHA DE EMISIÓN: 20/11/2014

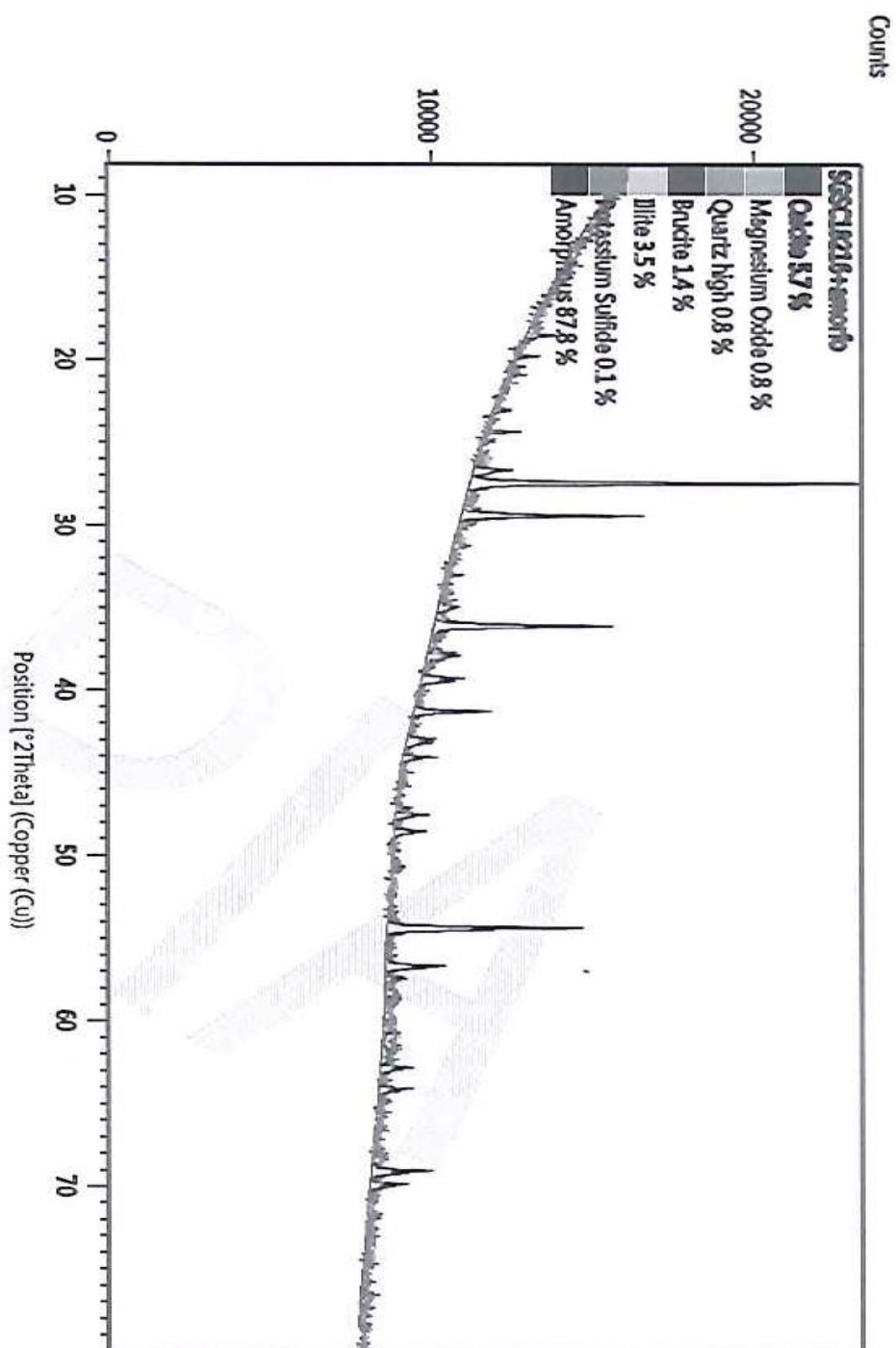
FECHA REANÁLISIS: 11/2020

ESPECIFICACIONES	VALOR GARANTIZADO	VALOR REAL
Riqueza mínima (en NH <sub>3</sub> ) (Acidim.)	30,0%	30,1%
Límite máximo de impurezas		
Insoluble en H <sub>2</sub> O	0,005 %	<0,005 %
Residuo fijo	0,01 %	0,005 %
Cloruro (Cl)	0,0005%	<0,0005%
Compuestos de S (en SO <sub>4</sub> )	0,002 %	<0,002 %
Fosfato (PO <sub>4</sub> )	0,0005 %	<0,0005 %
Nitrato (NO <sub>3</sub> )	0,001%	<0,001%
As	0,00004 %	<0,00004 %
Metales pesados en (Pb)	0,0005%	<0,0005%
Metales por ICP [en mg/Kg (ppm)]		
Ag	5	<5
Al	5	<5
Au	5	<5
B	5	<5
Ba	5	<5
Be	5	<5
Bi	5	<5
Cd	5	<5
Co	5	<5
Cr	5	<5
Cu	1	<1
Fe	1	<1
Ga	5	<5
Ge	5	<5
In	5	<5
K	10	<10
Mg	10	<10
Mn	5	<5
Mo	5	<5
Na	20	<20
Ni	5	<5
Pb	5	<5

<http://pub.panreac.com/coa/131119-0000527538es.htm>

1/2

Anexo B. Difractograma perteneciente a la caracterización mineralógica



# Anexo C. Informe absorción atómica evaluando velocidad de agitación.

## Informe SOLAAR AA

Nombre Oper. 2 for Admin. Admin  
 Archivo Result C:\SOLAAR\MED\MAESTRIA\QCA\AME\INSTA\MAESTRIA\QCA\AMBIENTAL\RP

Fecha Informe 11/12/2015 4:44:33

Método  
 Automulista Ninguna  
 Usar S.O. No

### Parámetros Generales

Operador Administrador

Modo Instrumento Llama  
 Detección Ninguna

Nombre Analisis CU-27-11-2015 11/27/2015  
 Nombre Operador Administrador

### Detalles Análisis

Espectrómetro Serie S 111082 v1.27

### Elemento(s)

Cu

### Información lamp.

nº de Serie  
 n/a

nº de Horas  
 n/a

Horas lamp. Diverso 1179.96

### Parámetros Espectrómetro - Cu

Modo Medida Absorbancia  
 Rendija 0.5nm  
 Ata Resolución Apagado  
 Re-muestras Rápido  
 Modo Rechazo Datos No

Comente lamp 75%  
 Optimizar Parámetros Espectrómetro No  
 Nº de Re-muestras 1

Elemento Cu  
 Long. onda 324.8nm  
 Corrección Fondo O2  
 Tipo Señal Continuo  
 Tiempo Medida 2.05g  
 Usar Test RSD No

### Parámetros Llama - Cu

Flujo Combust. 1.1Umin  
 Estabiliz. Mechero Omnis  
 Optimiz. Altura Mechero No

Oxidante Auxiliar Apagado  
 Optimiz. Flujo Combust. No

Tipo Llama Aire-CNH2  
 Torña del Nebuliz. 45g  
 Altura Mechero 7.0mm

### Parámetros muestreo - Cu

Muestreo Ninguna

### Parámetros Calibrac. - Cu

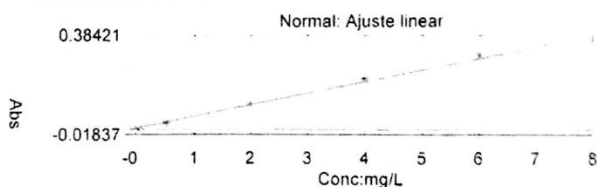
Ajuste Lineal/Linear  
 Unidades Escala mg/L  
 Re-escalar Limite 10.0%

Usar Calibr. Almacenada No  
 Factor Escala 1.0000  
 Acción Fallos Señalizar y continuar  
 6.000  
 8.000

Modo Calibrac. Normal  
 Unidades Concentrac. mg/L  
 Ajuste Aceptable 0.995  
 Estándar1 0.500  
 Estándar2 2.000  
 Estándar3 4.000

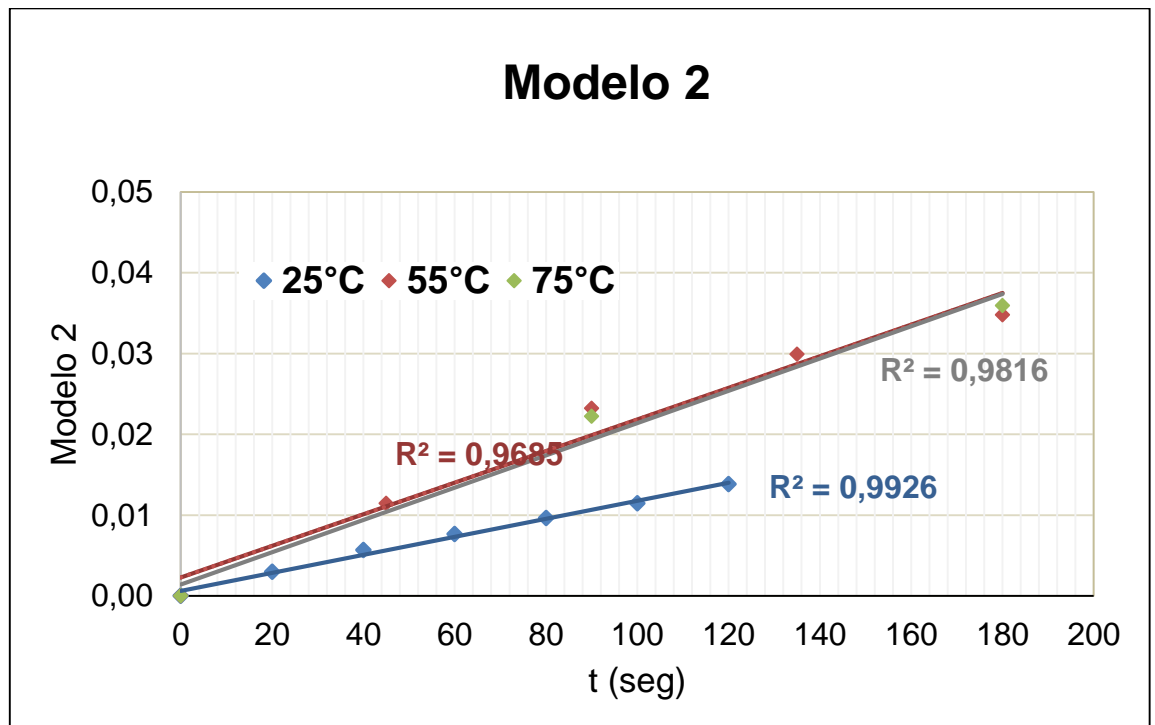
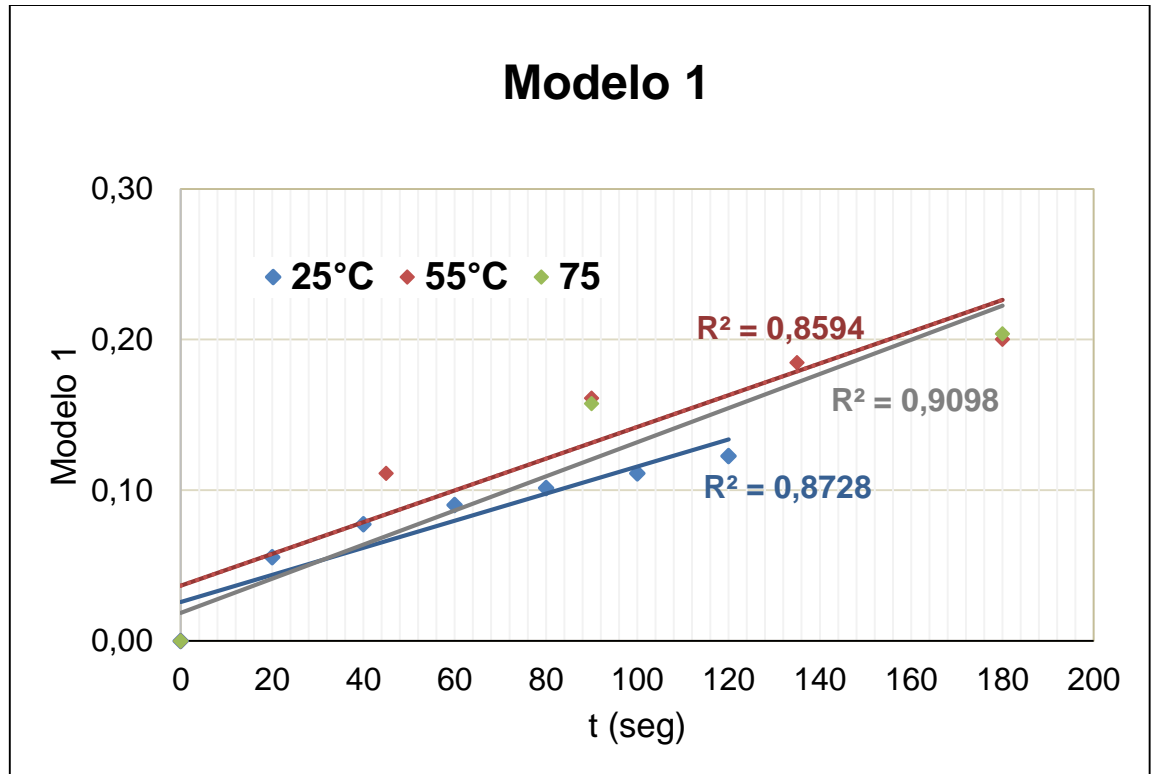
Y = 0.04863x + 0.0070  
 Ajuste 0.9943  
 Conc. Característica 0.094

### Result. Disolución - Cu



ID Muestra	Señal Abs	Rad %	Conc. mg/L	Conc. Corregida mg/L
Cu Blanco	-0.000		0.000	
Cu Estándar 1	0.026		0.500	
Cu Estándar 2	0.103		2.000	
Cu Estándar 3	0.207		4.000	
Cu Estándar 4	0.300		6.000	
Cu Estándar 5	0.700		8.100 U	
Cu 20 min car. 0.1	0.100		2.025 U	2.173 U
Cu 40 min car. 0.1	0.148		2.869 U	3.067 U
Cu 60 min car. 0.1	0.484		0.484 U	0.484 U
Cu 80 min car. 0.1	0.130		0.130 U	0.130 U
Cu 100 min car. 0.1	0.100		0.100 U	0.100 U
Cu 120 min car. 0.1	0.141		1.441 U	1.441 U

Anexo D. Modelos cinéticos evaluados (1 y 2).



**Anexo E. Estimación velocidades de reacción a diferentes concentraciones por METSIM®  
(Demo-version 2015.02)**

**REACTION RATE**

TY  Ore type

TD  Description

VN  Dataset Name, an APL array containing two columns of data.  
 Column one is the time in seconds, minutes, hours, or days.  
 Column two is the cummulative recovery.  
 Equation to be fit:

$$\text{Recovery} = A1 \times 1 - (1 - R1) \times T + A2 \times 1 - (1 - R2) \times T + A3 \times 1 - (1 - R3) \times T - td$$

$$A4 = 1 - (A1 + A2 + A3)$$

DT  \* Drainage delay

	A1/R1	A2/R2	A3/R3	A4/td	
AA	<input type="text" value="0.294426"/>	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="0.705573"/>	- Wt. Fract. of Ore A1,A2,A3,A4
RR	<input type="text" value="0.012131"/>	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="0"/>	- Reaction Rates R1,R2,R3,td
CC	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="0"/>	* Component Number
OM	<input type="text" value="0"/>				* Moisture Content of Ore
FM	<input type="text" value="0"/>				* Retained/Drain Down Moisture
BD	<input type="text" value="0"/>				* Bulk Density

Use IOBJ in the Tools Menu to create the matrix named above.  
 Data may be:  
 1 - Typed directly into the matrix.  
 2 - Copied via Windows copy and paste commands.  
 3 - Imported using the INCLUDE function as in DOS.

**REACTION RATE**

TY  Ore type

TD  Description

VN  Dataset Name, an APL array containing two columns of data.  
 Column one is the time in seconds, minutes, hours, or days.  
 Column two is the cummulative recovery.  
 Equation to be fit:

$$\text{Recovery} = A1 \times 1 - (1 - R1) \times T + A2 \times 1 - (1 - R2) \times T + A3 \times 1 - (1 - R3) \times T - td$$

$$A4 = 1 - (A1 + A2 + A3)$$

DT  \* Drainage delay

	A1/R1	A2/R2	A3/R3	A4/td	
AA	<input type="text" value="0.117134"/>	<input type="text" value="0.317676"/>	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="0.565189"/>	- Wt. Fract. of Ore A1,A2,A3,A4
RR	<input type="text" value="0.084592"/>	<input type="text" value="0.007978"/>	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="0"/>	- Reaction Rates R1,R2,R3,td
CC	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="0"/>	* Component Number
OM	<input type="text" value="0"/>				* Moisture Content of Ore
FM	<input type="text" value="0"/>				* Retained/Drain Down Moisture
BD	<input type="text" value="0"/>				* Bulk Density

Use IOBJ in the Tools Menu to create the matrix named above.  
 Data may be:  
 1 - Typed directly into the matrix.  
 2 - Copied via Windows copy and paste commands.  
 3 - Imported using the INCLUDE function as in DOS.

REACTION RATE

TY  Ore type  
 TD  Description  
 VN  Dataset Name, an APL array containing two columns of data.  
 Column one is the time in seconds, minutes, hours, or days.  
 Column two is the cumulative recovery.  
 Equation to be fit:

$$\text{Recovery} = A1 \times 1 - (1 - R1) \times T + A2 \times 1 - (1 - R2) \times T + A3 \times 1 - (1 - R3) \times T - td$$

$$A4 = 1 - (A1 + A2 + A3)$$

DT  \* Drainage delay

	A1/R1	A2/R2	A3/R3	A4/td	
AA	<input type="text" value="0.166177"/>	<input type="text" value="0.833822"/>	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="1.032507"/>	- Wt. Fract. of Ore A1,A2,A3,A4
RR	<input type="text" value="0.072701"/>	<input type="text" value="0.001744"/>	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="0"/>	- Reaction Rates R1,R2,R3,td
CC	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="0"/>	* Component Number

OM  \* Moisture Content of Ore  
 FM  \* Retained/Drain Down Moisture  
 BD  \* Bulk Density

Use IOBJ in the Tools Menu to create the matrix named above.  
 Data may be:  
 1 - Typed directly into the matrix.  
 2 - Copied via Windows copy and paste commands.  
 3 - Imported using the INCLUDE function as in DOS.